



HAL
open science

Préparation, caractérisation et valorisation de catalyseurs à base d'oxydes de métaux supportés sur des tamis moléculaires microporeux.

Salima Larbaoui

► **To cite this version:**

Salima Larbaoui. Préparation, caractérisation et valorisation de catalyseurs à base d'oxydes de métaux supportés sur des tamis moléculaires microporeux.. Autre. Université de Montpellier; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (Mostaganem, Algérie), 2022. Français. NNT : 2022UMONS011 . tel-03828554

HAL Id: tel-03828554

<https://theses.hal.science/tel-03828554>

Submitted on 25 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253 – Institut Charles Gerhardt de Montpellier

En partenariat international avec l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem - Algérie

Préparation, caractérisation et valorisation de catalyseurs à base d'oxydes de métaux supportés sur des tamis moléculaires microporeux

Présentée par **Salima LARBAOUI**

Sous la direction de Pierre-Emmanuel LIPPENS
et Hafida HENTIT

Soutenue publiquement le 04/07/2022, devant le jury composé de :

Ahmed ADDOU, Professeur, Univ. Mostaganem, Algérie

Angélique SIMON-MASSERON, Professeure, IS2M, ENSCMu, France

Abdelkrim HASNAOUI, Professeur, Univ. Oran, Algérie

Gérard DELAHAY, Directeur de recherche CNRS, ICGM, ENSCM, France

Pierre-Emmanuel LIPPENS, Directeur de recherche CNRS, ICGM, Univ. Montpellier, France

Hafida HENTIT, Maître de Conférences HDR, Univ. Mostaganem, Algérie

Amel BOUDJEMA, Directrice de recherche, CRAPC, Algérie

Abdelhadi BENTOUAMI, Professeur, Univ. Mostaganem, Algérie

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directrice de thèse

Membre invité

Membre invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

*Je remercie **Dieu** en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force, la santé, le courage et la patience nécessaire pour accomplir ce travail.*

La thèse, tel un long voyage est une expérience de plusieurs années avec des hauts et des bas, de riches relations humaines et surtout des moments de satisfaction. À travers ces lignes, je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé pendant l'élaboration de ma thèse

*Je tiens d'abord à remercier mes directeurs de thèse **Hafida HENTIT et Pierre-Emmanuel LIPPENS** pour m'avoir permis de relever le défi de la cotutelle de thèse entre le laboratoire de valorisation des matériaux de l'université de Mostaganem et les deux équipes AIME et MACS de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM, CNRS-Université de Montpellier-Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier), à travers le projet PHC-TASSILI 19MDU205 qui a contribué au financement de cette thèse.*

*Je remercie très chaleureusement **Mme Hafida HENTIT**, pour avoir dirigé cette thèse, je la remercie pour sa gentillesse, son intérêt, son soutien, sa grande disponibilité et ses conseils avisés lors de la rédaction de ma thèse, elle m'a toujours accompagnée. Pas à pas et dans un moment de grand doute elle a su trouver les bons mots pour me motiver, j'ai beaucoup appris avec elle, que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain. Je tiens également à la remercier pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement et avec beaucoup de sincérité mon directeur de thèse **M. Pierre-Emmanuel LIPPENS** de m'avoir accueillie au sein de l'équipe AIME, de m'avoir permis d'effectuer toutes les caractérisations physico-chimiques de mes échantillons. Je le remercie pour sa patience et sa pédagogie, sa rigueur scientifique et ses remarques qui ont contribué à la qualité de ce travail, mais également pour son écoute, ses bons conseils et toutes les corrections qu'il a apportées à ce manuscrit. Merci !*

*Mes remerciements à **M. Abdelhadi BENTOUAMI**, Professeur à l'université de Mostaganem et directeur du Laboratoire Valorisation des Matériaux (LVM). Je le remercie d'abord pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour ses qualités pédagogiques, scientifiques et humaines, pour sa disponibilité et pour les discussions que nous avons eues*

ensemble et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail. Je tiens à le remercier de m'avoir orientée dans mon travail de thèse.

Je tiens également à remercier **Mme Amel BOUDJEMAA**, Directrice de la division de l'environnement au Centre de Recherche en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) pour son aide, sa générosité, sa sympathie, sa disponibilité, sa patience et sa prise en charge scientifique de ce travail, pour la formation qu'elle m'a permis d'acquérir, l'aide précieuse et les conseils qu'elle m'a prodigués. Aussi pour tout le temps qu'elle a pris pour m'aider à continuer le travail dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements vont également à **M. Moulay-Tahar SOUGRATI**, Ingénieur de recherche CNRS au sein de l'équipe AIME de l'ICGM pour sa précieuse aide tout le long de mon séjour à l'ICGM. Je le remercie d'avoir guidé mes premiers pas à l'ICGM par ses conseils avisés, orientation et compréhension et pour les analyses Mössbauer. Je le remercie sincèrement d'avoir manipulé le HF à ma place (j'ai une phobie du HF jusqu'à présent !!) et d'avoir couvert les quelques bêtises que j'ai faites !

Un grand merci à **M. Gérard DELAHAY**, Directeur de recherche à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour son accueil, sa sympathie, sa générosité, sa patience et pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises, je n'ai malheureusement pas pu travailler longtemps avec lui mais malgré ça, il m'a accueillie au sein de l'équipe MACS de l'ICGM, m'a aidée pour caractériser mes échantillons et m'a proposé des idées pour des nouvelles synthèses et applications,

Je souhaite remercier **Mme Angélique SIMON-MASSERON**, Professeure à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, **M. Abdelkrim HASNAOUI**, Professeur à l'Université d'Oran 1, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et d'évaluer mon travail. Je les remercie particulièrement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie **M. Ahmed ADDOU**, Professeur à l'Université de Mostaganem et **M. Gérard DELAHAY**, Directeur de recherche à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. J'exprime ma profonde gratitude au Professeur **M. Abdelhadi BENTOUAMI** et à **Mme Amel BOUDJEMAA** pour leur participation au jury de soutenance.

Je tiens à remercier tous les professeurs qui m'ont enseigné dans ma première année théorique pour les informations, les explications et les conseils qu'ils m'ont donnés, et plus particulièrement **Pr. Amine KHELIFA**, Professeur à l'Université de Mostaganem et

responsable de notre formation doctorale, pour sa sympathie et ses conseils. J'ai eu la chance d'avoir appris avec lui les méthodes de recherche bibliographique et de la rédaction scientifique où il nous a transmis les bonnes astuces qu'il a acquises grâce à sa longue expérience. Je le remercie infiniment pour sa générosité et son humilité.

Un merci à tous les enseignants-chercheurs du LVM pour les échanges riches et constructifs. Je leur suis profondément reconnaissante d'avoir été présents, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, en m'apportant leur soutien, leur patience et leur encouragement tout au long de ce voyage. Un grand merci également aux doctorants et docteurs du LVM, pour leur amitié, pour leur aide, pour leurs conseils et leurs marques de soutien, pour les échanges riches et pour m'avoir accueillie et offert un cadre de travail particulièrement agréable.

Je remercie **Mme Meriem DAOUD**, l'ingénieur de laboratoire LVM ainsi que **M. Ali BELAROUSSI** pour leur aide sur le plan expérimental, leur esprit d'équipe motivant et leur bonne humeur.

Un grand merci également aux chercheurs et ingénieurs de recherche de l'équipe AIME pour leur accueil et leur précieuse aide, je citerai **M. Nicolas LOUVAIN**, **M. Bernard Fraisse** et **M. Julien FULLENWARTH**

Je remercie **M. Fodil AOULMI**, ingénieur et responsable des analyses texturales au CRAPC pour son aide, sa gentillesse et sa générosité scientifique.

Mes remerciements vont maintenant à mes compagnons sur ce chemin, **Gania BESSAHA**, **Fahima SALAA** et **Yamina REZKALLAH**, nous avons vécu et partagé des moments difficiles, stressants et beaux, nous avons enduré mais nous nous sommes entraïdées durant cette période, je les remercie pour leur soutien, leur attention, aide et cœurs d'or. J'espère que notre amitié durera pour toujours.

Je tiens à remercier **Cherifa BELAYACHI**, doctorante à LVM, pour tout le soutien et l'aide qu'elle m'a apportés à la réalisation et à la mise en forme de la version finale du manuscrit de thèse, pour tous les bons moments que j'ai passés avec elle et sa famille, sans oublier Yuki (son chat), avec qui nous nous sommes bien amusés.

Un grand merci à **Imene BENKADDOUR**, docteur à l'USTHB qui a toujours été là dans les moments difficiles pour m'encourager et me soutenir, je la remercie pour son amitié inconditionnelle, ses conseils et ses encouragements.

*Un remerciement particulier à mon collègue **Mouhcen DAHMOUN**, pour les échanges constructifs, son aide technique, ses conseils et ses encouragements.*

*Je tiens aussi à remercier tous mes amis et collègues les doctorants de l'USTHB (**Malek, Maroua, Soumia, Bilal et Khadija**) et **Meriem GOUASMI**, doctorante au CRAPC, qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Les encouragements mutuels et nos débats infinis ont embelli cette expérience et ont donné naissance à de belles amitiés*

*Un merci spécial à mon cher ami **Ahmed Malek DJABALLAH**, Ph.D. à l'USTHB, pour son aide et ses orientations pour les caractérisations électrochimiques.*

*Merci à mon ami **Elhassene BELHAOUARI**, ma motivation. Je te remercie de m'avoir encouragée, de m'avoir donné une énergie positive tout le temps, de me redonner confiance en moi et surtout merci de croire en moi.*

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à ma famille, pour leur soutien moral et matériel, leurs motivations, tous leurs encouragements et leur confiance indéfectible dans mes choix.

Enfin, pour tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail, trouvez en ces mots toute ma profonde gratitude.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À la mémoire de mes chers parents qui me manquent tellement,
puisse Dieu le tout puissant et miséricordieux accorde aux défunts sa sainte
miséricorde et les accueille en son vaste paradis.*

*À mes chères sœurs **Khadija, Aicha et Fatiha.***

*À mes chères frères **Adda, El-Hadj et Abdelmalek.***

*À tous mes neveux et nièces et très particulièrement ma chère nièce **Sarah Hanaa.***

*À mes petits neveux **Akram et Ziad.***

À toute ma famille, mes amis et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Salima

Préparation, caractérisation et valorisation de catalyseurs à base d'oxydes de métaux supportés sur des tamis moléculaires microporeux.

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration, la caractérisation et la valorisation de catalyseurs constitués d'un tamis moléculaire dopé par des métaux de transition ou imprégnés par des oxydes de métaux de transition.

Le support est le silicoaluminophosphate microporeux de type AFI (SAPO₄₋₅) synthétisé par voie hydrothermale. Les métaux de transition, titane et fer, sont insérés dans la charpente du SAPO₄₋₅ par substitution isomorphe lors de la synthèse hydrothermale ou déposés sous forme d'oxydes par imprégnation. Trois séries de catalyseurs à base de SAPO₄₋₅ ont ainsi été préparées : dopés au fer et/ou titane (FAPSO₄₋₅, TAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅), imprégnés au fer (Fe/SAPO₄₋₅) et imprégnés au titane (TiO₂/SAPO₄₋₅) avec, dans ces deux derniers cas, différents taux massiques d'imprégnation (20, 30, 40 et 50%).

Les matériaux ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie infrarouge, spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe, spectroscopie à réflexion diffuse et analyse photoélectrochimique.

Les catalyseurs ont été valorisés dans le domaine de l'énergie avec la production d'hydrogène par photoréduction de l'eau et dans le domaine de l'environnement avec l'élimination d'un produit pharmaceutique (le diclofénac) en solution aqueuse par photocatalyse.

Mots-clés : tamis moléculaire, substitution isomorphe, imprégnation, oxydes de métaux de transition, MAPSO₄₋₅, photocatalyse.

Preparation, characterization, and valorization of catalysts based on metals oxides supported on microporous molecular sieves.

Abstract :

This work is devoted to the elaboration, characterization and valorization of catalysts based on transition metals inserted in molecular sieves or transition metal oxides impregnated on the same type of molecular sieves.

The prepared support is the microporous silicoaluminophosphate of AFI-type phase (SAPO₄₋₅) synthesized by hydrothermal method. The transition metals, titanium and iron, are inserted into the framework of SAPO₄₋₅ by isomorphic substitution during the hydrothermal synthesis or deposited as oxide particles by impregnation on the SAPO₄₋₅. Three series of catalysts were prepared: iron and/or titanium-doped SAPO₄₋₅ (FAPSO₄₋₅, TAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅), SAPO₄₋₅ impregnated with iron (Fe/SAPO₄₋₅) and titanium (TiO₂/SAPO₄₋₅) with different rates (20, 30, 40 and 50 wt%).

The prepared materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), textural analyses by nitrogen adsorption-desorption (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy and photoelectrochemical analysis.

The catalysts were valorized in two reactions with the production of hydrogen by the photoreduction of water and the elimination of a pharmaceutical product (diclofenac) in aqueous solution by photocatalysis, respectively.

Keywords: molecular sieve, isomorphic substitution, impregnation, metal oxides, MAPSO₄₋₅, photocatalysis.

إصطناع، توصيف وتثمين محفزات أساسها أكاسيد المعادن محمولة على غرابيل جزيئية مكرومسامية

ملخص:

تتمحور الدراسة البحثية لهذه الأطروحة حول تحضير، توصيف وتثمين محفزات مشكلة من غرابل جزيئي مقحم بمعادن انتقالية أو مشرب بأكاسيد المعادن الانتقالية.

الحامل المحضر هو السيليكوالمينوفوسفات الميكرومسامي ذو البنية البلورية AFI المصطنع بالطريقة الحرارية المائية بحيث تترسب معادن التيتانيوم والحديد كأكاسيد عن طريق التشرب أو يتم اقحامها في هيكل السيليكوالمينوفوسفات عن طريق الاستبدال المتماثل أثناء عملية التركيب الحراري المائي. وهكذا تم تحضير ثلاث سلاسل من المحفزات: مقحمة بالحديد و/أو التيتانيوم (FTAPSO₄-، TAPSO₄-5 ، FAPSO₄-5) ، مشربة بالحديد (Fe/SAPO₄-5) ومشربة بأكاسيد التيتانيوم (TiO₂/SAPO₄-5) بنسب مختلفة (20، 30، 40 و50%).

تم توصيف المحفزات المصنعة عن طريق التحليل الوزني الحراري(ATG) ، انعراج الأشعة السينية (DRX)، التحليل المجهرى بالمسح الإلكتروني(MEB) ، التحليل النسيجي بواسطة امتزاز النيتروجين (BET)، التحليل الطيفي الفوتو الكتروني(XPS) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي الرنيني النووي بأشعة غاما لعنصر الحديد، التحليل الطيفي للانعكاس المنتشر والتحليل الفوتو إلكتروكيميائي.

تم تثمين المحفزات في مجال الطاقات المتجددة بتفاعل إنتاج الهيدروجين عن طريق الارجاع الضوئي لجزيئات الماء وفي مجال البيئة بإزالة مركب صيدلاني (ديكلوفيناك) في محلول مائي.

الكلمات المفتاحية: الغرابيل الجزيئية، الاستبدال المتماثل، التشرب، أكاسيد المعادن، MAPSO₄-5 ، التحفيز الضوئي.

TABLES DES MATIERES

| | |
|---|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| <u>CHAPITRE I</u> | |
| I Introduction..... | 4 |
| II Notions sur les aluminophosphates et leurs dérivées. | 6 |
| II.1 Découverte des aluminophosphates..... | 6 |
| II.2 Nomenclature | 7 |
| II.3 Familles dérivées | 7 |
| II.4 Structure | 8 |
| II.4.1 Structure de la phase étudiée « AFI »..... | 9 |
| II.5 Synthèse des aluminophosphates microporeux et de leurs dérivés | 11 |
| II.5.1 Synthèse hydrothermale | 11 |
| II.5.2 Synthèse solvothermale..... | 11 |
| II.5.3 Synthèse ionothermale | 12 |
| II.6 Facteurs influençant la synthèse des aluminophosphates..... | 13 |
| II.6.1 Nature des réactifs et composition du mélange..... | 13 |
| II.6.2 pH du milieu réactionnel | 14 |
| II.6.3 Température et durée de cristallisation | 14 |
| II.6.4 Agents minéralisateurs « ions fluorures (F ⁻) » | 15 |
| II.6.5 Agent structurant..... | 16 |
| II.7 La substitution isomorphe dans les aluminophosphates..... | 18 |
| II.7.1 Les métaux insérés dans ALPO-n et SAPO-n..... | 18 |
| II.7.1.1 Le titane..... | 19 |
| II.7.1.2 Le fer | 20 |
| II.7.2 Effet de la substitution multimétallique | 23 |
| II.8 Propriétés des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés | 24 |
| II.8.1 Echange ionique | 25 |
| II.8.2 L'adsorption | 25 |
| II.8.3 Catalyse hétérogène..... | 25 |
| III Les catalyseurs supportés..... | 26 |
| III.1 La nature et les propriétés des supports | 26 |
| III.1.1 La nature chimique..... | 27 |
| III.1.2 Les caractéristiques thermomécaniques | 27 |
| III.1.3 La stabilité catalytique | 27 |
| III.1.4 Les caractéristiques géométriques..... | 27 |
| III.1.5 Le faible coût..... | 27 |
| III.2 Méthodes de préparation des catalyseurs supportés..... | 28 |
| III.2.1 Imprégnation | 28 |

TABLES DES MATIERES

| | | |
|-------------|--|----|
| III.2.1.1 | Imprégnation avec interaction | 28 |
| III.2.1.2 | Imprégnation sans interaction | 29 |
| III.2.1.2.1 | Imprégnation capillaire | 29 |
| III.2.1.2.2 | Imprégnation diffusionnelle | 29 |
| III.2.2 | Procédé sol-gel | 29 |
| III.2.3 | Microémulsion | 30 |
| III.3 | Traitement des catalyseurs supportés | 30 |
| III.3.1 | Le séchage | 30 |
| III.3.2 | La calcination | 31 |
| III.3.3 | Activation du catalyseur | 32 |
| IV | Activité catalytique des aluminophosphates modifiés par des métaux de transition | 32 |
| IV.1 | La production d'hydrogène | 34 |
| IV.1.1 | Production d'hydrogène à partir des carburants fossiles | 34 |
| IV.1.1.1 | Vaporeformage du gaz naturel | 34 |
| IV.1.1.2 | Oxydation partielle du méthane | 35 |
| IV.1.2 | Production d'hydrogène à partir des énergies renouvelables | 35 |
| IV.1.2.1 | La biomasse | 35 |
| IV.1.2.2 | Le solaire | 36 |
| IV.1.2.3 | L'eau | 36 |
| IV.1.2.3.1 | L'électrolyse | 36 |
| IV.1.2.3.2 | La photo-électrolyse | 36 |
| IV.1.3 | Domaines d'application de l'hydrogène | 37 |
| IV.2 | La photodégradation d'un produit pharmaceutique | 38 |
| IV.2.1 | Diffusion et devenir des substances pharmaceutiques | 38 |
| IV.2.2 | Le diclofénac | 39 |
| IV.2.2.1 | Toxicité du diclofénac | 41 |
| IV.2.2.2 | Biodégradation du diclofénac | 41 |
| IV.2.2.3 | Dégradation de diclofénac par les procédés d'oxydation avancée | 42 |
| IV.2.2.4 | Photocatalyse du diclofénac | 43 |
| V | Conclusion | 45 |
| | Références bibliographiques | 47 |

CHAPITRE II

| | | |
|--------|---|----|
| I | Introduction | 56 |
| II | Préparation des catalyseurs | 57 |
| II.1 | Préparation des catalyseurs dopés | 57 |
| II.1.1 | Les réactifs | 57 |
| II.1.2 | Protocole de synthèse | 58 |

TABLES DES MATIERES

| | |
|--|-----|
| II.2 Préparation des catalyseurs supportés | 61 |
| III Caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés | 62 |
| III.1 Caractérisations des catalyseurs SAPO ₄₋₅ dopés au fer et/ou titane | 63 |
| III.1.1 Analyse thermogravimétrique | 63 |
| III.1.2 Diffraction des rayons X | 64 |
| III.1.3 Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷ Fe | 67 |
| III.1.4 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage | 69 |
| III.1.4.1 Catalyseur non dopé SAPO ₄₋₅ | 70 |
| III.1.4.2 Catalyseurs SAPO ₄₋₅ dopés au fer et/ou titane | 71 |
| III.1.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X | 74 |
| III.1.6 Analyse texturale | 76 |
| III.1.7 Analyse par spectroscopie infra-rouge | 78 |
| III.1.8 Spectrophotométrie ultraviolet-visible en réflexion diffuse | 80 |
| III.1.8.1 Spectres d'absorbance | 80 |
| III.1.8.2 Détermination du gap optique | 82 |
| III.2 Caractérisation des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane | 86 |
| III.2.1 Diffraction des rayons X | 86 |
| III.2.2 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage | 88 |
| III.2.3 Analyse texturale | 90 |
| III.2.4 Analyse par spectroscopie infra-rouge | 92 |
| III.2.5 Spectrophotométrie UV-visible en réflexion diffuse | 93 |
| III.2.5.1 Spectres d'absorbance | 93 |
| III.2.5.2 Détermination du gap optique | 94 |
| III.3 Caractérisation des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de fer | 95 |
| III.3.1 Diffraction des rayons X | 95 |
| III.3.2 Spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷ Fe | 98 |
| III.3.3 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage | 99 |
| III.3.4 Analyse texturale | 103 |
| III.3.5 Analyse par spectroscopie infra-rouge | 105 |
| III.3.6 Spectrophotométrie UV-visible en réflexion diffuse | 106 |
| III.3.6.1 Spectres d'absorbance | 106 |
| III.3.6.2 Détermination du gap optique | 107 |
| IV Conclusion | 108 |
| Références bibliographiques | 110 |

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE III

| | |
|---|-----|
| I Introduction..... | 113 |
| II Production de l'hydrogène à partir de l'eau en présence des catalyseurs préparés | 115 |
| II.1 Montage expérimental..... | 115 |
| II.2 Réactivité photocatalytique | 116 |
| II.2.1 Réactivité photocatalytique des catalyseurs dopés..... | 117 |
| II.2.1.1 Effet du type de source lumineuse | 117 |
| II.2.1.2 Effet de la nature du capteur de trous..... | 118 |
| II.2.1.3 Effet de l'électrolyte..... | 120 |
| II.2.1.4 Performances des catalyseurs..... | 121 |
| II.2.1.5 Etude de la stabilité | 122 |
| II.2.2 Réactivité photocatalytique des catalyseurs imprégnés | 123 |
| II.2.2.1 Etude de stabilité du catalyseur 40%Fe/SAPO ₄₋₅ | 124 |
| II.3 Efficacité des catalyseurs | 125 |
| III Caractérisations photoélectrochimiques..... | 128 |
| III.1 Interface catalyseur/électrolyte | 128 |
| III.2 Protocole expérimental..... | 131 |
| III.3 Propriétés photoélectrochimiques des photocatalyseurs performants..... | 132 |
| III.3.1 Courbe courant-potentiel I(V)..... | 132 |
| III.3.2 Détermination du potentiel de bande plate (V_{bp}) par la méthode de Mott-Schottky ... | 135 |
| IV Mécanisme de réduction photocatalytique de l'eau..... | 137 |
| IV.1 Diagramme énergétique de FAPSO ₄₋₅ , FTAPSO ₄₋₅ et 40%Fe/SAPO ₄₋₅ | 137 |
| IV.2 Relations structure / performances photocatalytiques..... | 139 |
| IV.2.1 Effet du mode de dépôt et de la teneur en fer..... | 139 |
| IV.2.2 Effet de la morphologie et de la texture | 140 |
| IV.3 Positionnement des bandes et largeur du gap..... | 141 |
| V Conclusion..... | 142 |
| Références bibliographiques | 143 |

CHAPITRE IV

| | |
|--|-----|
| I Introduction..... | 146 |
| II Méthode expérimentale | 148 |
| II.1 Conditions expérimentales..... | 148 |
| II.2 Techniques de quantification et d'identification | 149 |
| II.2.1 Quantification par chromatographie liquide haute performance/UV | 149 |
| II.2.2 Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ)..... | 149 |
| II.3 Identification des intermédiaires réactionnels | 150 |

TABLES DES MATIERES

| | |
|---|------------|
| III Tests photocatalytiques | 151 |
| III.1 Photolyse directe du diclofénac sous UV | 151 |
| III.2 Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de DCF..... | 152 |
| III.2.1 Effet du catalyseur sur la photodégradation de DCF..... | 152 |
| III.2.2 Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la photodégradation du DCF..... | 153 |
| III.2.3 Effet de la concentration initiale de DCF..... | 154 |
| III.2.4 Effet de la masse du catalyseur 30%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ sur la photodégradation du DCF | 155 |
| III.2.5 Effet du pH du milieu réactionnel | 156 |
| IV Comparaison de l'activité photocatalytique de 30%TiO ₂ /SAPO-5 avec d'autres catalyseurs..... | 158 |
| V Modélisation de la cinétique de dégradation du DCF | 159 |
| V.1 Modèle cinétique d'ordre 1 | 159 |
| V.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood..... | 161 |
| VI Identification des espèces actives lors de la réaction de photodégradation du DCF en présence du catalyseur 30%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 163 |
| VII Identification des intermédiaires réactionnels | 164 |
| VIII Conclusion..... | 169 |
| Références bibliographiques | 170 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 171 |
| ANNEXE..... | 174 |

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

| | |
|---|----|
| Figure I. 1: Familles des $AlPO_4-n$ et familles dérivées proposées par l'UCC | 8 |
| Figure I. 2 : Anneaux à 4,6 et 12 membres de la structure AFI..... | 10 |
| Figure I. 3: a) Structure AFI, charpente vue selon la direction [001], (b) Anneau à 12 segments de la structure AFI..... | 10 |
| Figure I. 4: Protocole de synthèse ionothermale d'un matériau de type $SAPO_4-n$ | 13 |
| Figure I. 5: Ponts de fluorures dans l' $AlPO_4-34$ issu de synthèse. Les ions fluorures augmentent le nombre de coordination des atomes Al (I) de 4 à 6..... | 15 |
| Figure I. 6 : Principe de la réaction de photo-décomposition de l'eau en photocatalyse. | 37 |
| Figure I. 7: Sources et voies d'accès des produits pharmaceutiques dans l'environnement (1: expositions, 2: chemins, 3: effets)..... | 39 |
| Figure I. 8: Spéciation du diclofénac en fonction du pH. | 40 |
| Figure I. 9: Equilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac. | 41 |
| Figure I. 10: Mécanisme photocatalytique activé par la lumière UV (TiO_2 comme semi-conducteur). 43 | |

CHAPITRE II

| | |
|---|----|
| Figure II. 1: Réacteur utilisé pour la synthèse des catalyseurs. | 58 |
| Figure II. 2: Schéma résumant la synthèse des catalyseurs dopés. | 60 |
| Figure II. 3: Synthèse des catalyseurs supportés. | 62 |
| Figure II. 4: Courbes ATG des catalyseurs dopés. | 63 |
| Figure II. 5: Diagrammes de diffraction de rayons X des catalyseurs $SAPO_4-5$ dopés..... | 65 |
| Figure II. 6: Spectres Mössbauer de $FAPSO_4-5$ (a) et $FTAPSO_4-5$ (b) reconstruits à partir de 2 doublets A/A' et B/B'..... | 68 |
| Figure II. 7: Micrographies MEB de $SAPO_4-5$ à différents grossissements. | 70 |
| Figure II. 8: Micrographies MEB de $TAPSO_4-5$ (a1, a2), $FAPSO_4-5$ (b1-b4) et $FTAPSO_4-5$ (c1-c4). 73 | |
| Figure II. 9: Spectres XPS des niveaux 2p de Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs dopés. | 75 |
| Figure II. 10: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour les catalyseurs dopés. | 77 |
| Figure II. 11: Spectres IR-ATR des catalyseurs dopés. | 79 |
| Figure II. 12: Spectres UV-visible des catalyseurs dopés..... | 80 |
| Figure II. 13: Spectres de réflectance diffuse des catalyseurs dopés..... | 82 |
| Figure II. 14: Détermination de l'énergie du gap intermédiaire E_g' des catalyseurs dopés. | 83 |
| Figure II. 15 : Détermination du coefficient n pour les catalyseurs dopés..... | 84 |
| Figure II. 16 : Détermination de l'énergie du gap E_g des catalyseurs dopés. | 85 |
| Figure II. 17 : Diffractogrammes X des catalyseurs $SAPO_4-5$ imprégnés à l'oxyde de titane. | 86 |
| Figure II. 18: Evolution de l'intensité relative du pic (101) de TiO_2 en fonction du taux d'imprégnation. | 87 |
| Figure II. 19: Micrographies MEB obtenues pour les catalyseurs (a) 20% $TiO_2/SAPO_4-5$ (b) 30% $TiO_2/SAPO_4-5$ (c) 40% $TiO_2/SAPO_4-5$ (d) 50% $TiO_2/SAPO_4-5$ | 89 |
| Figure II. 20: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour les catalyseurs $TiO_2/SAPO_4-5$ | 91 |
| Figure II. 21: Spectres IR-ATR des catalyseurs imprégnés $TiO_2/SAPO_4-5$ | 92 |
| Figure II. 22: Spectres UV-Visible des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane. | 94 |
| Figure II. 23: Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs $SAPO_4-5$ imprégnés à l'oxyde de fer..... | 96 |
| Figure II. 24 : Evolution de l'intensité relative des pics (104) et (110) de $\alpha-Fe_2O_3$ par rapport au pic (100) du $SAPO_4-5$ en fonction du taux d'imprégnation. | 97 |
| Figure II. 25 : Spectres Mössbauer des catalyseurs $Fe/SAPO_4-5$ avec différents taux d'imprégnation du fer. | 98 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| Figure II. 26: Micrographies MEB des catalyseurs 20%Fe/SAP ₀ 4-5 (a) et 30%Fe/SAP ₀ 4-5 (b).... | 100 |
| Figure II. 27: Micrographies MEB de 40%Fe/SAP ₀ 4-5 (c) et 50%Fe/SAP ₀ 4-5 (d)..... | 101 |
| Figure II.28: Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ pour les catalyseurs Fe/SAP ₀ 4-5. | 103 |
| Figure II. 29: Spectres IR-ATR des catalyseurs imprégnés Fe/SAP ₀ 4-5..... | 105 |
| Figure II. 30: Spectres UV-Visible des catalyseurs imprégnés Fe/SAP ₀ 4-5..... | 106 |

CHAPITRE III

| | |
|---|-----|
| Figure III. 1 : Montage expérimental pour produire l'hydrogène par photoréduction de l'eau. | 116 |
| Figure III. 2: Effet du type de source de lumière visible sur la production d'hydrogène en présence de FAPSO ₄ -5 et FTAPSO ₄ -5 : après 1 h de réaction, avec un électrolyte à base de Na ₂ SO ₄ (0,5 M), un capteur de trous Na ₂ SO ₃ (0,025M) et T = 50 °C..... | 117 |
| Figure III. 3 : Effet de la source de lumière UV sur l'évolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour TAPSO ₄ -5 avec un électrolyte à base de Na ₂ SO ₄ (0,5 M) et l'acide benzoïque (0,025 M) comme capteur de trous, T = 50 °C..... | 118 |
| Figure III. 4 : Effet des capteurs de trous sur la production d'hydrogène en présence de FAPSO ₄ -5 et FTAPSO ₄ -5(50 mg) dans l'électrolyte Na ₂ SO ₄ (0,5M)..... | 119 |
| Figure III. 5 : Effet du capteur de trous sur l'évolution de la production d'hydrogène en présence du catalyseur TAPSO ₄ -5 (50mg) dans l'électrolyte Na ₂ SO ₄ (0,5M) sous UV. | 120 |
| Figure III. 6 : Effet de l'électrolyte sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de FAPSO ₄ -5 (50mg) avec les électrolytes Na ₂ SO ₄ (0,5M) et KOH (0,5M) sous lumière visible..... | 121 |
| Figure III. 7 : Evolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps pour les catalyseurs dopés dans les conditions optimales: 50 mg de catalyseur, Na ₂ SO ₄ (0,5M), acide benzoïque (0,025M), pH = 3,2, en lumière visible (FAPSO ₄ -5 et FTAPSO ₄ -5) et UV (TAPSO ₄ -5)..... | 121 |
| Figure III. 8 : Etude de la stabilité du photocatalyseur FAPSO ₄ -5 (50 mg) : après 1 h de réaction en lumière visible dans l'électrolyte Na ₂ SO ₄ (0,5M) et l'acide benzoïque comme capteur de trous (0,025M), pH=3,2. | 122 |
| Figure III. 9 : Effet des photocatalyseurs imprégnés par différents taux de fer sur la production d'hydrogène : 50 mg de catalyseur dans l'électrolyte Na ₂ SO ₄ (0,5M), capteurs de trous Na ₂ SO ₃ (0,025M) et acide benzoïque (0,025M), après 1 h de réaction en lumière visible. | 123 |
| Figure III. 10 : Etude de stabilité de photocatalyseur 40%Fe/SAP ₀ 4-5 en présence de Na ₂ SO ₃ (0,025M) comme capteur de trous, après 1 h de réaction en lumière visible, dans l'électrolyte Na ₂ SO ₄ (0,5M), pH = 6,8. | 125 |
| Figure III. 11: Interface semiconducteur/électrolyte avant et après équilibre | 129 |
| Figure III. 12 : Répartition des charges à l'interface catalyseur/électrolyte. | 130 |
| Figure III. 13: Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques..... | 131 |
| Figure III. 14 : Electrode de travail..... | 132 |
| Figure III. 15 : Courbes I(V) de FAPSO ₄ -5, FTAPSO ₄ -5 et 40%Fe/SAP ₀ 4-5 dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,5 M) obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de 10 mV.s ⁻¹ . Source de lumière : lampe en tungstène (200 W)..... | 133 |
| Figure III. 16 : Courbes de Mott-Schottky des catalyseurs (a) FAPSO ₄ -5, (b) FTAPSO ₄ -5 et (c) 40%Fe/SAP ₀ 4-5 dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,5 M), à une fréquence de 10 kHz. | 136 |
| Figure III. 17 : Diagrammes énergétiques des interfaces FAPSO ₄ -5/Na ₂ SO ₄ et FTAPSO ₄ -5/Na ₂ SO ₄ (0,5 M)..... | 138 |
| Figure III. 18 : Diagramme énergétique de l'interface 40%Fe/SAP ₀ 4-5/Na ₂ SO ₄ (0,5 M)..... | 139 |
| Figure III. 19 : Positions des bords de bandes BV et BC par rapport au potentiel redox de l'eau des photocatalyseurs les plus performants pour la production d'hydrogène à partir de l'eau sous lumière visible. | 141 |

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE IV

| | |
|--|-----|
| Figure IV. 1: Réacteur photochimique en batch à 365 nm. | 148 |
| Figure IV. 2: Principe général de la CL-MS..... | 151 |
| Figure IV. 3: Evolution de la concentration relative de DCF par rapport à la concentration initiale en fonction du temps par photolyse direct (pH naturel = 6,7, T = 25°C, $\lambda = 365$ nm)..... | 151 |
| Figure IV. 4: Evolution de la concentration relative de DCF en fonction du temps en présence des différents catalyseurs imprégnés $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ (pH naturel = 6,7, T = 25°C, $\lambda = 254$ nm). | 152 |
| Figure IV. 5: Effet du taux massique de TiO_2 des catalyseurs $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ sur la photodégradation de DCF après 210 min (pH naturel = 6,7, T = 25°C, $\lambda = 254$ nm)..... | 153 |
| Figure IV. 6: Evolution de la concentration relative de DCF en fonction du temps avec le catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ pour deux types d'irradiation (pH naturel = 6,7, T = 25°C)..... | 154 |
| Figure IV. 7: Evolution de la concentration relative de DCF pour différentes concentrations initiales C_0 en fonction du temps..... | 155 |
| Figure IV. 8: Taux de dégradation du DCF après 210 min de réaction en présence de différentes quantités de catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ sous irradiation UVA. | 156 |
| Figure IV. 9: Pourcentages de dégradation de DCF en fonction du pH de la solution pour un catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ après 210 min sous irradiation UVA..... | 157 |
| Figure IV.10 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) du catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ | 158 |
| Figure IV. 11: Pourcentage de dégradation de DCF après 210 min sous irradiation UVA en présence de différents catalyseurs à pH naturel=6,7 et T = 25°C..... | 159 |
| Figure IV. 12: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du DCF pour différentes concentrations initiales $C_0(\text{DCF})$ | 160 |
| Figure IV. 13: Validation du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood pour la photodégradation du DCF en présence du catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ | 162 |
| Figure IV. 14: Identification des espèces actives avec différents scavengers lors de la photodégradation du DCF à 10 mg.l^{-1} sous irradiation UV en présence du catalyseur 30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ | 163 |
| Figure IV. 15: Chemins réactionnels proposés pour la dégradation photocatalytique du DCF..... | 168 |

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I

| | |
|---|----|
| Tableau I. 1: Exemples de structures d'AlPO ₄ -n..... | 9 |
| Tableau I. 2: Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI..... | 10 |
| Tableau I. 3: Agents structurants utilisés pour la formation de la phase AFI..... | 17 |
| Tableau I. 4: Caractéristiques du fer dans les aluminophosphates et activité catalytique..... | 21 |
| Tableau I. 5: Caractéristiques des aluminophosphates..... | 24 |

CHAPITRE II

| | |
|--|-----|
| Tableau II. 1: Réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs dopés..... | 57 |
| Tableau II. 2: Compositions molaires des gels (R = structurant organique), températures et temps de mûrissement et de cristallisation, compositions attendues (théoriques) des catalyseurs dopés..... | 59 |
| Tableau II. 3: Quantités de précurseurs métalliques et de solvants organiques utilisées pour la préparation des différents catalyseurs imprégnés à partir de 2 g de SAPO ₄₋₅ . Les pourcentages représentent les masses relatives de Fe ou TiO ₂ par rapport à SAPO ₄₋₅ | 61 |
| Tableau II. 4: Paramètres de maille et taille moyenne des domaines cohérents des catalyseurs dopés..... | 66 |
| Tableau II. 5: Paramètres Mössbauer des catalyseurs dopés FAPSO ₄₋₅ et FTAPSO ₄₋₅ | 69 |
| Tableau II. 6: Quantités atomiques (%) des éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs dopés..... | 73 |
| Tableau II. 7: Énergies de liaison des niveaux 2p de Al, P et Si, et des niveaux 2p _{3/2} de Ti et Fe (incertitude de ~ 0,1 eV) pour les catalyseurs SAPO ₄₋₅ dopés. Pourcentages atomiques des cations (%at.) et rappel des compositions attendues..... | 76 |
| Tableau II. 8: Propriétés texturales des catalyseurs dopés : capacité d'adsorption C, surface spécifique S _{BET} , surface extérieure S _{ext} , surface microporeuse S _μ et volume des micropores V _μ | 78 |
| Tableau II. 9: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E _g ' , du coefficient n et de l'énergie du gap E _g des catalyseurs dopés..... | 84 |
| Tableau II. 10: Paramètres de maille et tailles moyennes des domaines cohérents des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane..... | 87 |
| Tableau II. 11: Teneurs en éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs imprégnés..... | 90 |
| Tableau II. 12: Propriétés texturales de catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane : capacité C, surface spécifique S _{BET} , surface extérieure S _{ext} , surface microporeuse S _μ , volume poreux total V _t et volume des micropores V _μ | 92 |
| Tableau II. 13: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E _g ' , du coefficient n et de l'énergie du gap E _g des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane. Les incertitudes liées aux interpolations linéaires sont de quelques %..... | 95 |
| Tableau II. 14: Paramètres de maille et tailles des domaines cohérents des catalyseurs Fe/SAPO ₄₋₅ | 97 |
| Tableau II. 15: Paramètre Mössbauer (⁵⁷ Fe, température ambiante) des catalyseurs Fe/SAPO ₄₋₅ avec différents taux d'imprégnation. *valeurs imposées à être identiques..... | 99 |
| Tableau II. 16 : Teneurs (%) en éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs imprégnés par le fer mesurées par EDS et compositions attendues par la synthèse..... | 102 |
| Tableau II. 17 : Propriétés texturales des catalyseurs Fe/SAPO ₄₋₅ : capacité C, surface spécifique, S _{BET} , surface extérieure S _{ext} , surface microporeuse S _μ , volume poreux total V _t et volume microporeux V _μ | 104 |
| Tableau II. 18: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E _g ' , du coefficient n et de l'énergie de gap E _g des catalyseurs imprégnés Fe/SAPO ₄₋₅ . Les incertitudes liées aux interpolations linéaires sont de quelques %..... | 107 |

CHAPITRE III

| | |
|---|-----|
| Tableau III.1: Comparaison des performances photocatalytiques pour la production d'hydrogène sous lumière visible avec le catalyseur FAPSO ₄₋₅ (ce travail) et d'autres catalyseurs de la littérature..... | 126 |
|---|-----|

CHAPITRE IV

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.1: Conditions opératoires pour l'analyse en chromatographie liquide (HPLC)..... | 150 |
| Tableau IV. 2 : Valeurs des paramètres du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du DCF pour différentes concentrations initiales C ₀ (DCF)..... | 161 |
| Tableau IV. 3: Exemples d'intermédiaires réactionnels lors de la photodégradation du DCF..... | 165 |

LISTE D'ABREVIATIONS

| | |
|--|----|
| AEI: Aluminophosphate-eighteen (ALPO4-18) | 2 |
| AEL: Aluminophosphate-eleven (ALPO4-11). | 2 |
| AET: Aluminophosphate-eight (ALPO4-18)..... | 21 |
| AFI: Aluminophosphate Five (ALPO4-5). | 4 |
| AlPO ₄ -GIS: gismondine..... | 9 |
| ALPO ₄ -n: Aluminophosphates..... | 2 |
| ATS: Aluminophosphate thirty-six (MAPO-36)..... | 2 |
| CHA: Chabazite (ALPO ₄ -34)..... | 2 |
| IZA: Association Internationale des Zéolithes..... | 4 |
| MCM-n: Mobil Composition of Matter. | 4 |
| MeAPO ₄ : Metalo-aluminophosphate. | 8 |
| MeAPSO: Metalo-silicoaluminophosphate..... | 8 |
| R: Structurant organique. | 9 |
| SAPO ₄ : Silicoaluminophosphate..... | 4 |
| SC: Semiconducteur..... | 33 |
| SI: substances ioniques..... | 10 |
| TEAOH: tétraéthylammonium..... | 13 |
| TMAOH: Tétraméthylammonium. | 13 |
| TS-1: Titanium Silicalite-1..... | 16 |
| UCC: Union Carbide Corporation..... | 4 |
| UICPA: Union internationale de chimie pure et appliquée..... | 1 |
| UV-vis DRS: Spectroscopie ultraviolet-visible en réflectance diffuse. | 16 |
| VPI-5: Virginia Polytechnic Institute - five (VFI) | 4 |
| ZSM-5: Zeolite Socony Mobil-5. | 16 |

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'introduction du terme « catalyse » par Berzélius en 1836 (du grec kata « en bas » et luein « dissoudre »), ce procédé n'a cessé de faire ses preuves et s'avère aujourd'hui indispensable dans l'industrie pour effectuer des transformations chimiques « irréalisables » ou réduire le coût et la durée des processus de production. Ainsi, les réactions catalytiques et photocatalytiques ont permis de développer des sources d'énergie alternatives et des procédés d'oxydation avancés mis au service de la dépollution et de la protection de l'environnement.

Parmi les moments clés du domaine de la catalyse, les années 1960 ont été marquées par l'apparition des zéolites de synthèse qui se sont montrées particulièrement efficaces par leur activité et leur sélectivité pour différentes réactions. Ces matériaux microporeux ont alors fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés catalytiques, mais aussi pour la possibilité de contrôler la forme et la taille des pores afin de les adapter au mieux aux molécules impliquées dans les réactions à catalyser. A partir de 1982, de nouvelles familles de matériaux microporeux ont été proposées: les aluminophosphates $AlPO_4-n$ et les silicoaluminophosphates $SAPO_4-n$, qui présentaient des performances particulièrement intéressantes en catalyse acide et redox. Ces matériaux constituent une famille de catalyseurs hétérogènes dont les propriétés sont en constante amélioration.

A partir du milieu des années 1960, et en parallèle au développement des catalyseurs à porosité contrôlée, une nouvelle voie s'est ouverte avec la catalyse par des complexes de métaux de transition qui a débouchée sur de nombreuses applications industrielles. La possibilité de contrôler la composition, la morphologie et la taille des particules était un avantage essentiel. En particulier, les chercheurs se sont penchés sur la synthèse et les applications des nanoparticules dont le rapport surface/volume élevé conduit à des propriétés catalytiques remarquables. Néanmoins, les nanoparticules à base de complexes de métaux de transition ont tendance à coalescer ou s'agglomérer, et même à se déformer lors des réactions catalytiques, en raison de leur énergie de surface élevée. Ils perdent ainsi leur sélectivité et leur activité en cours de fonctionnement, réduisant les possibilités de réutilisation.

La problématique à laquelle contribue ce travail de thèse est d'obtenir des catalyseurs à base de complexes de métaux de transition présentant de meilleures propriétés de durabilité, de stabilité, de recyclabilité et de sélectivité. Pour répondre à cette problématique, mais aussi pour améliorer les performances catalytiques et adsorptives, deux voies d'amélioration des silicoaluminophosphates sont proposées. La première voie concerne la modification des propriétés catalytiques intrinsèques du matériau, c'est-à-dire la réactivité des pores, en

substituant partiellement des cations de la charpente par un métal de transition. La seconde voie est de faire fonctionner des complexes métalliques par ancrage sur un support solide à porosité contrôlée afin d'obtenir des catalyseurs hybrides et multifonctionnels combinant l'activité et la sélectivité des complexes de métaux de transition avec la grande stabilité et la facilité de séparation du support.

Les structures aluminophosphates microporeuses constituent des supports ayant une bonne stabilité thermique et thermomécanique. La maîtrise de la taille, de la forme et de la répartition des micropores leur procure une sélectivité optimale. De plus, le dopage au silicium leur assure des propriétés acides qui contribuent à l'amélioration des performances. Parmi les métaux de transition, le fer et le titane (associés ou séparément) peuvent améliorer les processus catalytiques, photo-catalytiques ou d'oxydation avancée grâce à leurs propriétés redox, optoélectroniques et acides. Ces deux éléments sont considérés ici en espèces isolées dans la charpente silicoaluminophosphate ou sous forme d'oxydes supportés sur cette même zéolithe.

Le type de catalyseur (dopé/supporté), le choix du métal de transition (Fe/Ti) et la composition chimique sont autant de paramètres qui procurent une grande variété de propriétés catalytiques. Pour valoriser les matériaux synthétisés, deux applications sont proposées qui concernent respectivement les domaines de l'énergie et de l'environnement : la production d'hydrogène par photoréduction de l'eau et la photodégradation du diclofénac, un produit pharmaceutique et polluant qui se retrouve couramment dans l'eau.

Ce travail vise donc à synthétiser, caractériser et valoriser des catalyseurs à base de silicoaluminophosphates microporeux dopés ou imprégnés au fer et/ou titane avec pour objectifs principaux :

- l'optimisation de la synthèse de trois séries de catalyseurs obtenus par : (1) dopage de la phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$ lors d'une synthèse hydrothermale : $\text{SAPO}_4\text{-5}$, $\text{FAPSO}_4\text{-5}$, $\text{TAPSO}_4\text{-5}$ et $\text{FTAPSO}_4\text{-5}$, (2) imprégnation du support $\text{SAPO}_4\text{-5}$ avec de l'oxyde de fer à différents taux : $\text{Fe/SAPO}_4\text{-5}$ et (3) imprégnation du support $\text{SAPO}_4\text{-5}$ avec de l'oxyde de titane à différents taux : $\text{TiO}_2\text{/SAPO}_4\text{-5}$;
- la caractérisation des catalyseurs synthétisés par différentes techniques afin de déterminer leurs propriétés structurales, texturales et optiques qui ont une influence essentielle sur leurs performances catalytiques ;
- l'évaluation des propriétés catalytiques des matériaux préparés et l'étude des paramètres influençant les réactions catalytiques pour les deux applications visées;

- l'analyse des processus réactionnels et la proposition de mécanismes pour les réactions étudiées.

La démarche, les résultats obtenus et les interprétations sont développés dans quatre chapitres, alors que les techniques expérimentales utilisées sont présentées en annexe.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique des travaux sur les matériaux microporeux de type silicoaluminophosphate et sur leurs applications afin d'établir un état des lieux de l'existant et de fournir les bases pour les améliorations envisagées.

Les méthodes de synthèse des trois séries de catalyseurs : MeSAPO₄₋₅ (Me = Fe et/ou Ti), Fe/SAPO₄₋₅ et TiO₂/SAPO₄₋₅, ainsi que leurs propriétés structurales, texturales, morphologiques, thermiques et optiques sont détaillées dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre sont exposés les résultats des tests photocatalytiques des matériaux élaborés pour la réaction de production de l'hydrogène, ainsi que les caractérisations photoélectrochimiques. Pour les catalyseurs les plus performants, un schéma énergétique est établi pour interpréter les mécanismes de la photoréduction de l'eau.

Le quatrième chapitre présente les résultats de l'étude de la photodégradation du diclofénac en présence des catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅ actifs dans l'ultra-violet. Une analyse des paramètres expérimentaux a permis de sélectionner le meilleur catalyseur de cette série et de déterminer les conditions expérimentales optimales. Le processus de photodégradation est ensuite modélisé et un mécanisme réactionnel est proposé sur la base de l'analyse des intermédiaires réactionnels.

Enfin, la conclusion résume l'ensemble des résultats et propose quelques perspectives à ce travail.

Chapitre I
Revue bibliographique

I Introduction

La découverte de la catalyse chimique remonte à près de 200 ans et peut être attribuée au chimiste suédois Jonas Jakob Berzelius qui, en 1835, a rationalisé les travaux antérieurs d'un certain nombre de scientifiques tels que Michael Faraday et J.W. Döbereiner [1]. Berzelius a constaté que certaines réactions ne se produisent que si une certaine substance, le catalyseur, est présente pour démarrer le processus. Cependant, la catalyse chimique était utilisée depuis des milliers d'années, par exemple pour produire de l'éthanol à partir de levures, bien avant que le concept de catalyse ne soit découvert et rationalisé.

Un catalyseur peut être décrit comme étant une substance qui accélère la réaction sans être consommée. Une définition plus précise a été donnée par l'UICPA [2] : "un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans modifier la variation standard de l'énergie de Gibbs dans la réaction ; le processus est appelé catalyse".

La catalyse est souvent divisée en différents domaines comme la biocatalyse, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène [3].

Actuellement, la synthèse et l'étude physicochimique des solides inorganiques à porosité contrôlée continuent à se développer dans le domaine, désormais bien établi, de la science des matériaux microporeux [4]. Les principaux avantages de ces matériaux, par rapport aux solides massiques peu poreux ou mésoporeux sont, d'une part, leur très grande capacité d'adsorption et donc une grande activité catalytique et, d'autre part, la possibilité d'obtenir des pores de tailles et de formes bien définies et présenter ainsi une bonne sélectivité en catalyse

Etant les premiers solides microporeux découverts en 1756 par le minéralogiste suédois Baron Cronstedt [5], les zéolithes constituent une classe bien définie de tectosilicates cristallisés que l'on trouve fréquemment dans la nature. Le terme zéolithe (ou zéolite) est dérivé des deux mots grecs zéo (je bous) et lithos (pierre). Structuralement, la zéolithe est un aluminosilicate formé d'un réseau à trois dimensions, ce réseau étant constitué de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. La charpente d'un aluminosilicate délimite ainsi un espace vacant qui est organisé en réseau complexe de pores, de cages et de cavités.

L'apparition des zéolithes de synthèse dans les années 1960 fut un des moments clés de la catalyse hétérogène. De nombreuses études ont par la suite mis en évidence l'existence d'une multitude de structures avec des pores de formes et de tailles différentes, et donc de propriétés adaptées à la taille des molécules et aux réactions à catalyser.

A partir de 1982 est apparue une nouvelle famille de matériaux microporeux, de type aluminophosphate, avec des structures constituées de charpentes similaires à celle des zéolithes, mais où le silicium est remplacé par le phosphore et l'aluminium est partiellement substitué par un élément métallique. Ces matériaux sont dénommés $\text{AlPO}_4\text{-}n$ [6], où n est un nombre qui caractérise une structure particulière [7]. Les aluminophosphates $\text{AlPO}_4\text{-}n$ présentent généralement une activité et une sélectivité remarquables en catalyse acide et redox.

La recherche sur les aluminophosphates microporeux est toujours d'actualité, que ce soit au niveau industriel ou académique, et les travaux sur la synthèse de ces matériaux continuent à démontrer leur grande diversité structurale. Certains aluminophosphates sont isostructuraux aux zéolithes, comme $\text{AlPO}_4\text{-}34$ qui est un analogue de la chabazite (CHA) [8]. D'autres sont structurellement uniques, comme par exemple les phases $\text{AlPO}_4\text{-}11$ (AEL) [9], $\text{AlPO}_4\text{-}18$ (AEI) [10] ou $\text{AlPO}_4\text{-}36$ (ATS) [11].

En parallèle aux catalyseurs à porosité contrôlée, et à partir du milieu des années 1960, la voie de la catalyse par des complexes de métaux de transition a été ouverte, ce qui a débouché sur de nombreuses applications industrielles. Il devenait en effet possible de modifier facilement la composition, la morphologie et la taille des particules, et donc leurs propriétés catalytiques. En particulier, de nombreux travaux ont été publiés sur les nanoparticules dont le rapport surface/volume élevé leur procure des performances catalytiques remarquables. Néanmoins, les catalyseurs à base de complexes de métaux de transition ont tendance à coalescer, à s'agglomérer et même à se déformer lors des réactions catalytiques, en raison de leur énergie de surface élevée. Ils perdent ainsi leur sélectivité et leur activité initiales ce qui limite les possibilités de réutilisation. Pour y remédier, ces phases peuvent être déposées, fixées et stabilisées sur des supports microporeux.

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les aluminophosphates microporeux et leurs applications comme catalyseurs ou photocatalyseurs lorsqu'ils sont dopés avec des métaux de transition ou lorsqu'ils servent de supports de catalyseur à base d'oxydes de métaux de transition. Les deux réactions catalytiques étudiées dans le cadre de ce travail sont également présentées, à savoir, la réaction de production de l'hydrogène à partir de l'eau et la photodégradation d'un polluant en milieu aqueux.

II Notions sur les aluminophosphates et leurs dérivées.

II.1 Découverte des aluminophosphates

Les zéolithes naturelles sont bien connues [12, 13] et se trouvent dans des gisements à leur état naturel avec différentes structures [14]. Dans de nombreux cas, l'extraction des zéolithes est plus rentable que leur synthèse à grande échelle.

En revanche, dans le cas des aluminophosphates, les types et les quantités d'espèces minérales sont limités. Les plus connues sont l'augelite, la berlinite (l'équivalent du quartz), la bolivarite, l'évansite, la sénégalite, la trolléite, la vancite, la métavariscite et lawavellite. Ces espèces ont été signalées au XIX^e siècle, à l'exception de la métavariscite (1925), de la bolivarite (1921) et de la sénégalite (1976) [15, 16]. Ces phases naturelles présentent un système de canaux monodimensionnels avec une ouverture de 14,2 Å [17] et leur découverte a encouragé les chercheurs à travailler sur la synthèse des phosphates d'aluminium. En effet, le phosphore, comme l'aluminium ou le silicium, présente fréquemment une coordination tétraédrique avec les atomes d'oxygène, ce qui offre plus de flexibilité et permet aux aluminophosphates d'être des hôtes idéaux pour accueillir différentes espèces chimiques. Il faut aussi noter que ces substitutions sont favorisées par des rayons ioniques assez proches pour Al^{3+} (0,051 nm), P^{5+} (0,035 nm) et Si^{4+} (0,042 nm) [18, 19].

En 1982, l'introduction d'agents organiques dans des gels de type aluminophosphate a conduit les chercheurs de la société Union Carbide à synthétiser une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne contenant pas de silicium, notées $\text{AlPO}_4\text{-n}$. La charpente de ces solides est électriquement neutre, hydrophile, et constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène [20]. Les pores de la charpente aluminophosphate sont uniformes avec un diamètre compris entre 3 et 10 Å [21].

Les aluminophosphates présentent une très grande diversité de tailles de pores par rapport aux zéolithes. Ainsi, en 1988, Davis et *al.* ont synthétisé l'aluminophosphate VPI-5 (VPI pour Virginia Polytechnical Institute) qui est le premier composé microporeux synthétique présentant un réseau monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures contenant 18 polyèdres, correspondant à un diamètre libre d'environ 12 Å [22]. Par ailleurs, l'utilisation de solvants tels que les glycols a permis en 1992 la synthèse de l'aluminophosphate JDF-20 [23] qui possède un système de canaux délimités par des ouvertures à 20 tétraèdres.

II.2 Nomenclature

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

- La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $AlPO_4-n$, où n , compris entre 5 et 54, indique le type structural.
- Le classement issu de la commission de l'*International Zeolite Association* (IZA) [24] qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente zéolitique, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition.

Par exemple, $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tous deux de type AFI (Aluminophosphate Five). De plus, l'utilisation du préfixe $AlPO_4$ par l'UCC fournit des informations sur la composition chimique de la phase. Le préfixe indique les substitutions d'autres éléments dans la topologie des aluminophosphates comme pour $FAlPO_4$ (Ferro-aluminophosphate) [25, 26] ou $TAlPO_4$ (Titano-aluminophosphate) [27].

Par ailleurs, d'autres entreprises ou laboratoires utilisent leurs propres appellations pour les nouvelles phases qu'ils découvrent, telles que les MCM- n brevetés par Mobil Composition of Mater ou VPI-5 breveté par Virginia Polytechnic Institute.

Dans ce document, nous avons utilisé la notation de l'UCC pour nos matériaux : $SAPO_4-5$, $TAPSO_4-5$, $FAPSO_4-5$ et $FTAPSO_4-5$.

II.3 Familles dérivées

Les charpentes des aluminophosphates sont électriquement neutres. La substitution partielle de l'aluminium (par des éléments de valence II) ou du phosphore (par des éléments de valence III, IV) est possible au cours de la synthèse et permet de conférer à la charpente une charge négative qui peut être neutralisée par le structurant ou par des cations occlus dans les pores. A partir de 1984, des travaux ont été effectués sur l'incorporation d'atomes de silicium dans la charpente aluminophosphate. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus, appelés $SAPO_4-n$ [7], présentent un caractère acide et ont permis l'utilisation des métallophosphates en catalyse acide. L'incorporation d'éléments tels que Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Ga, Ge, Cr, Ti, Li) [28] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées à la figure I.1.

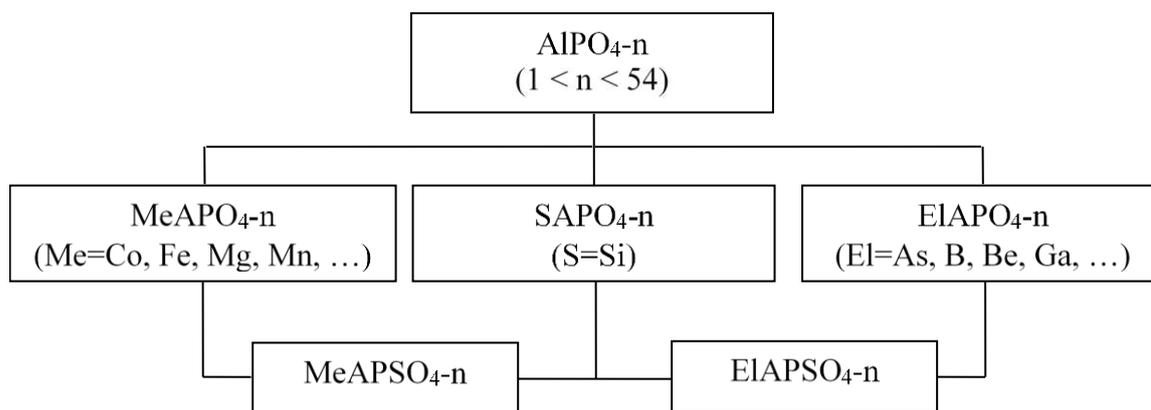


Figure I. 1: Famille des $AlPO_4-n$ et famille dérivées proposées par l'UCC [7][28].

II.4 Structure

La neutralité électrique des $AlPO_4-n$ implique que le rapport $[P]/[Al]$ soit égal à un. De plus, pour ces solides et selon la règle de Lowenstein [29], la liaison Al-O-Al est interdite pour des environnements tétraédriques. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P. Les tétraèdres PO_4^{3-} sont liés aux tétraèdres AlO_4^{5-} par des oxygènes communs formant un réseau de cavités et de canaux de dimensions moléculaires. Cet assemblage crée une flexibilité plus importante de la charpente et plusieurs modèles ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $AlPO_4-n$ lors des synthèses [30]. Par ailleurs, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordonnés (avec des atomes d'oxygène du réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux éléments Al et P modifient la symétrie des mailles, la nature de l'unité construisant la charpente, les angles et les longueurs de liaison [31]. De plus, la diversité des structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [32].

Il est évident que les aluminophosphates à structure ouverte se caractérisent par une diversité structurale accrue : topologie, taille et géométrie des pores, dimensionnalité des réseaux de canaux. Ainsi, les tamis moléculaires d'aluminophosphates microporeux sont devenus une classe prometteuse de matériaux dont les pores peuvent être plus grands que dans les zéolithes [33].

Les types de structure les plus caractéristiques des aluminophosphates microporeux sont présentés dans le tableau 1

Tableau I. 1: Exemples de structures d'AlPO_{4-n}. [28]

| AlPO _{4-n} (n ou nom) | Taille des pores (nm) | Code de structure de l'IZA |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Très Grande porosité | | |
| VPI-5 | 1,21 | VFI |
| Grande porosité | | |
| 5 | 0,73 | AFI |
| 37 | 0,74 | FAU |
| Porosité moyenne | | |
| 11 | 0,39 × 0,63 | AEL |
| 41 | 0,43 × 0,70 | AFO |
| Petite porosité | | |
| 18 | 0,38 | AEI |
| 35 | 0,36 × 0,48 | LEV |
| Très petite porosité | | |
| 16 | 0,3 | AST |
| 56 | 0,34 × 0,36 | AFX |

En catalyse, la taille des pores est essentielle pour l'application des tamis moléculaires d'aluminophosphate dans les procédés où des molécules plus volumineuses sont impliquées. Les chercheurs ont tenté d'améliorer la diffusion des réactifs vers les sites catalytiques dans les aluminophosphates et les matériaux poreux en général. Ils se sont jusqu'à présent concentrés sur l'augmentation de la taille des pores des catalyseurs microporeux et la diminution de la taille des cristaux [34, 35].

II.4.1 Structure de la phase étudiée « AFI »

Les matériaux ALPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ étudiés dans ce travail de thèse sont de type structural AFI (Aluminophosphate Five) comme l'ont montré S.T. Wilson *et al.* [36].

La maille de la phase AlPO₄₋₅, de symétrie hexagonale, a fait l'objet d'études approfondies [37, 38]. Elle contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et de 12 atomes de phosphore alternés. Le système de canaux est constitué d'anneaux à 4, 6 et 12 segments parallèles à la direction (001). L'anneau à 12 segments est presque circulaire, avec un diamètre de 0,73 nm [39]. La structure cristallisée a été affinée dans le groupe d'espace hexagonal (*P6cc*) [37]. Différentes représentations de la structure sont montrées dans les figures I.2 et I.3, alors que les caractéristiques cristallographiques de la maille sont regroupées dans le tableau 2 [24].

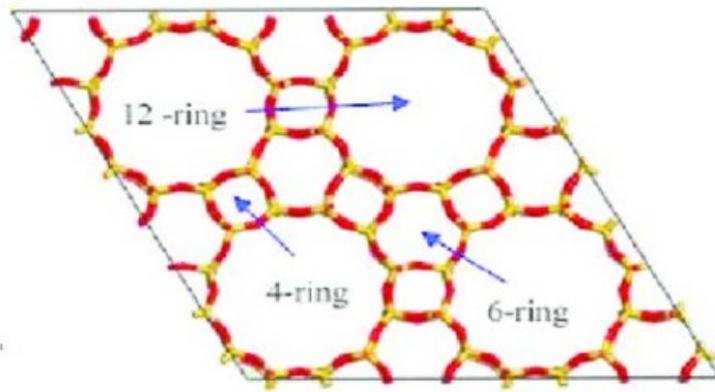


Figure I. 2 : Anneaux à 4, 6 et 12 membres de la structure AFI.

Tableau I. 2: Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI.

| $\text{AlPO}_4\text{-5}$ | $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}\text{-AFI}$ |
|----------------------------|--|
| Paramètres de maille | $a = b = 13,827(1) \text{ \AA}$ $c = 8,580(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |
| Groupe d'espace | $P6/mcc$ |
| Volume de la maille | $V = 1420,6(4) \text{ \AA}^3$ |
| Densité de la charpente | $d = 16,9 \text{ T-atomes}/1000 \text{ \AA}^3 \text{ (T= Al, P)}$ |
| Construction topologique | Unités à 4, 6 et 12 segments |
| Dimensionnalité des canaux | Unidimensionnelle |

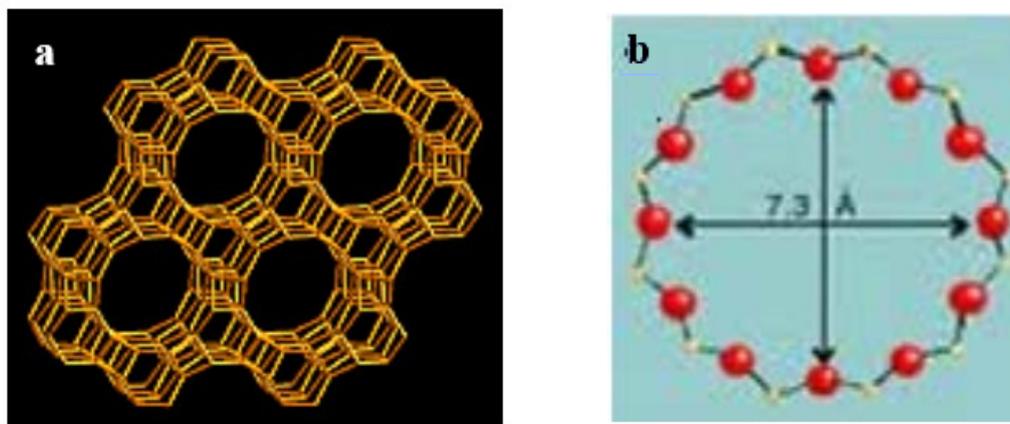


Figure I. 3: (a) Structure AFI, charpente vue selon la direction [001], (b) Anneau à 12 segments de la structure AFI [24].

II.5 Synthèse des aluminophosphates microporeux et de leurs dérivés

II.5.1 Synthèse hydrothermale

Les aluminophosphates microporeux $\text{AlPO}_4\text{-n}$ sont habituellement synthétisés par voie hydrothermale à une température comprise entre 100 °C et 250 °C pendant une durée variant de quelques heures à quelques jours [40]. La température de cristallisation optimale dépend de la composition et de la structure recherchées. En général, les phases $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et $\text{SAPO}_4\text{-n}$ cristallisent à une température plus élevée que celles des matériaux $\text{MeAPO}_4\text{-n}$ [41]. En plus de la température et du temps de synthèse, le contrôle de la formation du type de structure est aussi fonction d'un certain nombre de paramètres expérimentaux, qui sont pour la plupart interdépendants, notamment la composition du gel réactif, les caractéristiques particulières des réactifs, le type de structurant, le pH, etc.

En général, la synthèse de $\text{AlPO}_4\text{-n}$ nécessite un mélange réactionnel aqueux contenant une source d'alumine, une source de phosphate et une amine et/ou un sel d'ammonium quaternaire [42]. La source d'aluminium est généralement l'isopropoxyde d'aluminium ou la pseudoboehmite, tandis que l'acide orthophosphorique est le plus souvent la source d'ions phosphates. Lors de la synthèse des matériaux $\text{SAPO}_4\text{-n}$, $\text{MeAPO}_4\text{-n}$ et $\text{MeAPSO}_4\text{-n}$, la silice (en solution ou silice colloïdale) et/ou une solution du sel métallique (généralement un acétate, un chlorure ou un nitrate) sont introduits dans le mélange réactionnel.

Les mélanges réactionnels classiques ont les compositions molaires suivantes (où R est une amine et/ou un sel d'ammonium quaternaire) [43] :

- (1) $(0,5-2) \text{ R} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (0,8-1,2) \text{ P}_2\text{O}_5 : (40-160) \text{ H}_2\text{O}$
- (2) $(0,5-2) \text{ R} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (0,8-1,2) \text{ P}_2\text{O}_5 : (0,2-0,5) \text{ SiO}_2 : (40-160) \text{ H}_2\text{O}$
- (3) $(0,5-2) \text{ R} : 2x \text{ MeO} : (1-x) \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : (50-160) \text{ H}_2\text{O} (x = 0,005-0,333)$

II.5.2 Synthèse solvothermale

Les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux ont été réalisées dans des conditions hydrothermales [44]. Le remplacement partiel ou presque total de l'eau par un solvant organique dans le milieu de synthèse peut favoriser la cristallisation des aluminophosphates poreux. Cette amélioration est attribuée à la solubilité plus importante des éléments entrant dans la composition de la charpente des aluminophosphates.

Cependant, comparées aux synthèses hydrothermales, les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline sont plus faibles [45] et les durées de synthèse sont plus importantes pour

les synthèses solvothermales [46]. Ainsi, il a été montré que l'eau devait être présente, même à l'état de traces afin que les réactions d'hydrolyse et de condensation puissent s'effectuer [30, 47].

Dans certains cas, le solvant organique peut, par dégradation, générer le structurant et prend ainsi une part plus active à la cristallisation du matériau comme c'est le cas de l'aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-GIS}$ [48].

Certains aluminophosphates tels que l' $\text{AlPO}_4\text{-20}$ [49] cristallisent aussi bien en milieu aqueux que dans des conditions solvothermales, alors que d'autres, comme $\text{AlPO}_4\text{-GIS}$ [48] et UT-6 [4] ne se forment, à ce jour, qu'en milieu organique.

Les conditions solvothermales conduisent généralement à des aluminophosphates mono- ou bidimensionnels qui sont difficiles, voire impossibles, à obtenir en milieu hydrothermal [50, 51].

II.5.3 Synthèse ionothermale

En 2004, Cooper et *al.* ont réalisé les premières synthèses d'aluminophosphates dans des liquides ioniques qu'ils ont dénommés « synthèses ionothermales » pour les distinguer des synthèses solvothermales [52].

La synthèse ionothermale est basée sur l'utilisation simultanée de différentes substances ioniques (SI) comme solvant et comme agent structurant dans la formation des solides. Elle est comparable à la synthèse hydrothermale où le solvant est l'eau, la source de métaux (Al, Ga, Ge) est dissoute dans l'acide orthophosphorique (cas des phosphates poreux) et la SI est ajoutée à la fin si elle est solide ou en premier si elle est liquide. Les autres espèces (F^- , silice, co-structurant, eau) sont rajoutées par la suite [53]. Un protocole de synthèse ionothermale est proposé pour un matériau de type $\text{SAPO}_4\text{-n}$ à la figure I.4.

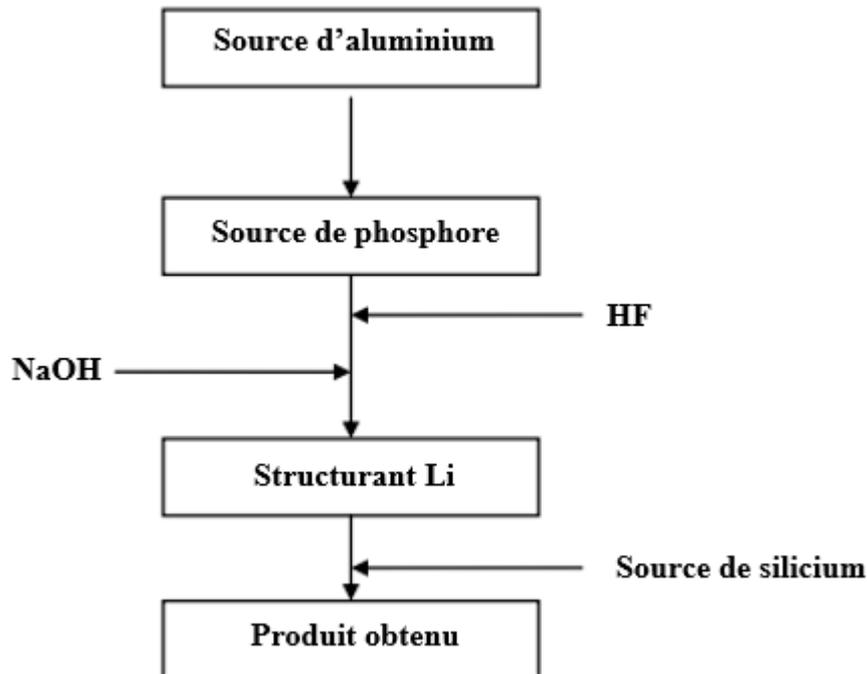


Figure I. 4: Protocole de synthèse ionothermale d'un matériau de type SAPO_{4-n} [5].

II.6 Facteurs influençant la synthèse des aluminophosphates

De nombreux facteurs affectent la nature, la structure, l'homogénéité texturale et la composition des aluminophosphates. Ces facteurs peuvent être résumés comme suit :

- la nature et la quantité de réactifs ;
- le pH du milieu réactionnel ;
- la température et la durée de cristallisation ;
- l'agent minéralisateur ;
- le structurant organique.

II.6.1 Nature des réactifs et composition du mélange

La synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivés se fait en présence de sources appropriées d'aluminium et de phosphore. Généralement, les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique dans les réactifs utilisés. L'ajout d'acide phosphorique mène à une dépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium favorisant ainsi un environnement tétraédrique pour l'aluminium.

Le rôle de l'agent structurant est de conserver cette coordination tétraédrique jusqu'à la cristallisation totale, pour donner la structure microporeuse désirée. Les différentes sources d'un même élément ne réagissent pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent donc conduire à des différences au niveau des phases obtenues et/ou de la taille des cristaux. La composition du mélange est un paramètre crucial qui détermine souvent le type de matériau synthétisé ainsi que sa pureté. En effet, certaines topologies ne peuvent être obtenues que dans un domaine restreint de composition pour les cations de la charpente.

II.6.2 pH du milieu réactionnel

Généralement, le pH initial du gel réactionnel est faiblement acide, ce qui facilite l'incorporation du silicium ou du métal dans la charpente aluminophosphate et inhibe sa précipitation sous forme d'hydroxyde. Le pH augmente au cours de l'étape de cristallisation en raison de la consommation d'acide phosphorique et de la libération du structurant organique. En fin de réaction, le pH se situe autour de 7,5, voire plus [36]. Les travaux de recherche menés dans le cadre de l'étude de l'effet du pH sur la synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivés ont montré que [36, 42] :

- l'augmentation du pH du gel favorise la stabilité des aluminophosphates ;
- la formation des aluminophosphates denses est favorisée à $\text{pH} < 3$;
- la taille et la morphologie des cristaux changent en fonction du pH ;
- la compétition entre deux structures différentes susceptibles de se former peut être orientée par la valeur du pH. Dans un gel réactionnel contenant la triéthylamine, il existe une compétition de cristallisation entre les phases CHA et AFI, l'augmentation du pH favorise la formation de CHA par rapport à AFI.

Le pH est fonction de nombreux paramètres tels que la réactivité de Al_2O_3 , le rapport P_2O_5 /structurant organique et la présence d'agents mobilisateurs.

II.6.3 Température et durée de cristallisation

La température et la durée de cristallisation sont deux paramètres étroitement liés. En effet, la température détermine la vitesse de cristallisation et la durée de synthèse doit donc être souvent adaptée en conséquence.

Le domaine optimal de température pour la synthèse des aluminophosphates est compris entre 100 et 200 °C. Pour des températures inférieures à 100 °C, les phases obtenues sont de type $(\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, alors que des phases denses sont obtenues pour des températures dépassant

200 °C. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et à la durée de synthèse. En effet, une durée de cristallisation trop courte, associée à une température peu élevée, peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et conduit ainsi à l'apparition d'une phase en partie amorphe. Une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables mais souvent non désirées [36].

La durée optimale du traitement thermique varie selon le type de matériau à élaborer. Elle est généralement comprise entre quelques heures et 10 jours.

II.6.4 Agents minéralisateurs « ions fluorures (F⁻) »

Flanigen et Patton [54] ont été les premiers à proposer l'utilisation d'ions fluorures pour la synthèse des tamis moléculaires. Par la suite, il a été constaté que les ions fluorures jouent plusieurs rôles dans la synthèse des aluminophosphates microporeux et mésoporeux :

- (1) ils solubilisent l'aluminium, ce qui entraîne une germination plus lente, et rendent ainsi moins favorable la création de phases aluminophosphate denses ;
- (2) ils conduisent à une croissance ralentie donnant lieu à la formation de cristaux de plus grande taille avec moins de défauts ;
- (3) ils confèrent un effet de structuration en interagissant avec la charpente [55].

Les ions fluorures se lient facilement aux ions d'aluminium et, comme l'eau et l'hydroxyde, l'aluminium étend sa sphère de coordination de quatre à six. Contrairement à l'eau coordonnée, les ions fluorures préfèrent se comporter comme des ligands bidentés reliant deux ions d'aluminium dans la structure (figure I.5).

L'ajout d'ions fluorures à la synthèse nécessite un cation pour équilibrer la charge. Généralement, ce contre-ion est l'amine organique.

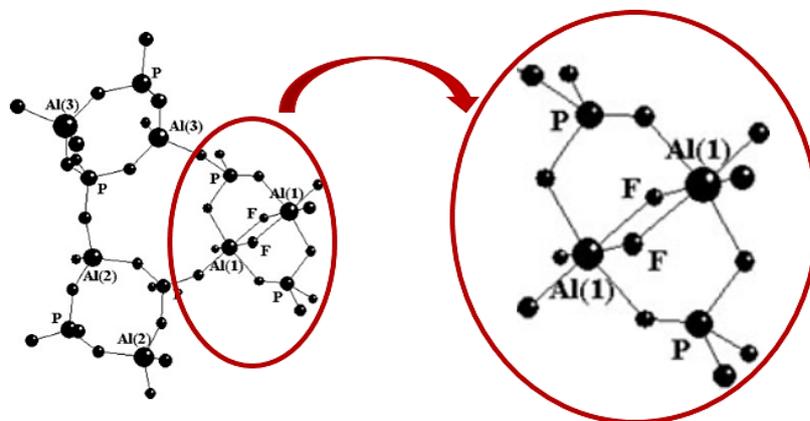


Figure I. 5: Ponts de fluorures dans l' $AlPO_4-34$ issu de synthèse. Les ions fluorures augmentent le nombre de coordination des atomes Al (1) de 4 à 6.

II.6.5 Agent structurant

La synthèse des aluminophosphates microporeux est dirigée par des amines organiques ou des sels d'ammonium quaternaires qui jouent un rôle essentiel dans l'orientation de la structure. Ils ont une influence à la fois stérique et électronique [56]. Sans eux, aucun aluminophosphate poreux cristallin ne pourrait se former.

Plus de 80 amines et sels d'ammonium quaternaires ont été étudiés comme agents structurants. Il a ainsi été montré que plus de 20 structurants conduisent à la formation de la phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$, dont la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine [57] ou les mono- et di-benzyle [58] qui ont été récemment proposés. D'autre part, en modifiant légèrement les paramètres de synthèse, plusieurs amines organiques sont capables de produire des charpentes différentes. Ainsi, la dipropylamine peut intervenir dans la synthèse de nombreux types d'aluminophosphates : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, VPI-5, $\text{MAPO}_4\text{-39}$, $\text{CoAPO}_4\text{-43}$, $\text{CoAPO}_4\text{-50}$ et des $\text{SAPO}_4\text{-n}$ ($n = 5, 11, 31$) [59][60]. Il est à noter que toutes ces structures sont caractérisées par la présence d'un système de canaux linéaires.

Certains exemples montrent qu'il existe une relation directe entre un agent structurant et la structure résultante [7]. L'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) est le seul agent qui impose la topologie de la structure de la sodalite $\text{AlPO}_4\text{-20}$ car la molécule sphérique de TMAOH s'intègre parfaitement dans la cage de sodalite.

O'Brien et *al.* [61] ont montré que la formation de $\text{MeAPO}_4\text{-34}$ est due à une relation complexe entre la particule métallique et la structure de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) alors que la formation de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ repose uniquement sur la configuration de TEAOH. Des travaux antérieurs sur le lien entre la structure de la molécule structurante et la géométrie des pores ont conduit à la synthèse de nouveaux aluminophosphates tels que la série STA-n en utilisant une molécule macrocyclique, le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazatétradécane ou des ions diquinuclidinium linéaires [62, 63].

Outre le rôle de direction de la structure, les structurants organiques ont également le rôle de compensation de la charge de la charpente. La substitution isomorphe des cations par des atomes de silicium tétravalents ou des métaux divalents dans un aluminophosphate poreux entraîne une charge négative des charpentes du SAPO_4 ou du MeAPO_4 . Dans ces matériaux synthétisés, les cations des structurants piégés assurent l'équilibre de la charge négative de la charpente. Il est à noter que dans ce cas, les interactions de l'espèce structurante avec la charpente poreuse diffèrent des aluminophosphates neutres. Dans ce dernier cas, l'espèce

encapsulée interagit faiblement avec la charpente par des liaisons de van der Waals alors que les cations structurants dans les SAPO_4 et MeAPO_4 interagissent plus fortement avec la charpente via des liaisons hydrogène [64].

Le tableau 3 donne la liste des structurants organiques utilisés pour l'obtention de la phase AFI.

Tableau I. 3: Agents structurants utilisés pour la formation de la phase AFI.

| Agent Structurant | Réf | Agent Structurant | Réf |
|---|-----------------------|---|--------------|
| Triéthylamine avec HF | [65] | N, N-diéthyléthanolamine | [66] |
| Hydroxyde de tétraéthylammonium | [67] | Hydroxyde de tétra-n-propylammonium | [28] [33] |
| 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane | [65] | Hydroxyde de bis(cyclopentadiényl)cobalt(III) | [68] |
| Méthylidicyclohexylamine (MCHA) | [66][69] | Hydroxyde de tétraéthylammonium | [70] |
| $[\text{Ni}(\text{diéthylènetriamine})_2]^{2+}$ | [71] | Triéthylamine avec acide malonique | [72] |
| 8-hydroxyquinoléine | [73] | Benzylpyrrolidine | [74] |
| éthylène glycol | [65] [72] | Cyclohexylamine | [75] |
| tri-n-propylamine | [76] [28] [7] | di-i-propylamine | [65] [77] |
| Triéthylamine | [7] [78] [77] [80] | Tétraméthylguanidine | [80] |

Les espèces structurantes, piégées dans les canaux des produits synthétisés, doivent être éliminées pour permettre la diffusion d'autres espèces et ainsi rendre le matériau microporeux opérationnel. Cette élimination est obtenue par calcination sous air ou oxygène, généralement à des températures comprises entre 400 et 600 °C. La calcination peut parfois s'accompagner d'une transition de phase. Les exemples typiques sont les transformations de JDF-20 en AlPO_4 -5 [20] et de AlPO_4 -21 en AlPO_4 -25 [81].

II.7 La substitution isomorphe dans les aluminophosphates

La substitution isomorphe, c'est-à-dire le remplacement de P^{5+} et/ou Al^{3+} par un ion métallique en coordination tétraédrique dans les aluminophosphates microporeux, a été rapportée pour plus de 17 éléments [82].

La substitution des ions Al^{3+} par des ions métalliques divalents génère des sites acides de Brønsted (groupes -OH acides de pontage) ainsi que des sites acides de Lewis (lacunes anioniques dues à l'absence d'oxygène dans le réseau). L'incorporation d'un cation de métal de transition, qui peut facilement changer son nombre d'oxydation, crée également un site actif d'oxydoréduction.

Le couplage des propriétés acides et redox ouvre de nouvelles voies vers la catalyse bifonctionnelle sélective de forme et vers la conception de nouveaux catalyseurs appliqués à la valorisation des alcanes légers dans la synthèse de composés organiques. Les travaux ont confirmé l'intérêt économique et environnemental que peut présenter cette catalyse bifonctionnelle. Elle permet à la fois de diminuer le nombre d'étapes de réaction et de séparations intermédiaires, et ainsi de limiter la production de déchets issus de cette réaction [83].

II.7.1 Les métaux insérés dans ALPO-n et SAPO-n

Différentes techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour déterminer la position et les propriétés des ions de métaux de transition dans la charpente d'un aluminophosphate. En général, la concentration en métal est faible et il est nécessaire d'utiliser plusieurs méthodes pour parvenir à une conclusion fiable, dont les plus couramment utilisées sont : la spectroscopie UV-vis à réflexion diffuse (DRS), la résonance de spin électronique (RSE), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectrométrie infrarouge (IR), ainsi que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Par ailleurs, l'insertion du silicium dans la charpente de $AlPO_4$ et les propriétés acides des matériaux $SAPO_4$ et $MeAPSO_4$ ont été étudiées à partir de différentes approches expérimentales et théoriques [84-86].

Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu bibliographique de la substitution des cations de la charpente des aluminophosphates par les deux éléments métalliques qui sont étudiés dans ce travail : le titane (en espèce Ti^{4+}) et le fer (en espèce Fe^{3+}).

II.7.1.1 Le titane

Les zéolithes dont la charpente a été modifiée par du titane ont été largement étudiées. Le titane tétraédrique a été incorporé dans plusieurs zéolithes : silicalite-1 [87], silicalite-2 [88], MCM-41 [89], zéolithe beta [90] et ZSM-5 [91]. Ces matériaux modifiés par du titane présentent une très grande activité dans les réactions d'oxydation utilisant du peroxyde d'hydrogène aqueux dilué dans des conditions douces. L'activité catalytique est principalement liée à l'utilisation du titane tétraédrique inséré dans la charpente du tamis moléculaire d'aluminophosphate. L'espèce pontée « Ti (OH) Al » apparaît et présente une acidité de Brønsted à peine moins forte que les protons correspondants dans le SAPO₄₋₅. Ces résultats permettent de confirmer la présence de cations P⁵⁺ substitués par du Ti⁴⁺ dans le réseau de l'AlPO₄. Ce site acide devrait être la source de l'activité catalytique dans les catalyseurs acides [92–95]. Il est intéressant de noter que la silicalite-1 de titane (TS-1) a été l'un des catalyseurs industriels les plus importants de ces vingt dernières années. Ces résultats ont orienté la recherche vers la possibilité d'incorporer du titane dans une charpente d'aluminophosphate.

La mise en évidence de l'incorporation du titane dans les structures d'aluminophosphate et de silicate a fait l'objet d'études approfondies basées sur différentes techniques avancées de caractérisation [27, 96]. Ainsi, les spectres UV-vis de l'aluminophosphate modifié au titane, présentent généralement une seule bande relativement large entre 200 et 310 nm, centrée autour de 230 nm, qui peut être attribuée au transfert de charge entre les atomes d'oxygène et les cations Ti⁴⁺ en site tétraédrique [97–99]. L'absence de la bande entre 300 et 350 nm indique généralement que la phase TiO₂ anatase (l'impureté la plus courante dans les aluminophosphates contenant du Ti) ne se forme pas pendant l'étape de cristallisation [100].

D'autre part, des études par spectroscopie UV-vis DRS, photoluminescence et spectroscopie Raman ont montré qu'une fraction des ions Ti⁴⁺ de TAPO₄₋₃₄ et TAPSO₄₋₃₄ étaient incorporés dans la charpente et qu'environ 20% de la quantité totale de titane utilisée dans la synthèse du gel était présente dans une phase annexe de type TiO₂, l'existence de cette dernière étant confirmée en spectroscopie Raman par une large bande à 153 cm⁻¹ [96].

La présence des atomes de titane dans les tamis moléculaires d'aluminophosphate (TAPO₄₋₅, -11, -31 et -36) a été indirectement prouvée par l'activité catalytique de ces matériaux dans les réactions d'oxydation en phase liquide et d'époxydation par le peroxyde d'hydrogène. Aussi, l'incorporation du Ti⁴⁺ dans les aluminophosphates hexagonaux mésoporeux a été déterminée par l'activité catalytique lors de l'oxydation des phénols à

température ambiante où une para-sélectivité remarquable a été obtenue avec TiHMA [101] et TAP [102].

II.7.1.2 Le fer

L'activité catalytique des matériaux FAPO_{4-n} provient en particulier de la coexistence de sites acides de Brønsted et/ou de centres redox.

Si les deux espèces Fe²⁺ et Fe³⁺ sont présentes dans le réseau aluminophosphate, on s'attend à ce qu'ils aient un spin élevé et une coordination tétraédrique. La catalyse redox nécessite des sites de coordination libre, ce qui est impossible dans une telle situation idéale. Par conséquent, ce type de catalyse ne peut s'expliquer que par (1) la présence de moins de quatre atomes d'oxygène du réseau autour du fer ; (2) l'implication indirecte des atomes d'oxygène du réseau dans la chimie redox ou (3) la présence de phases de fer extra-réseau.

Par ailleurs, l'introduction d'un ion métallique comme Fe(III), dans une charpente aluminophosphate, peut entraîner des instabilités structurales qui, à leur tour, conduisent à la formation d'espèces extra-réseau telles que des cations échangeables ou des clusters d'oxydes de fer.

Vu que ces phases de fer extra-réseau ou les ions ferriques insérés dans la charpente peuvent contribuer au comportement catalytique de l'aluminophosphate modifié, il serait important de caractériser les différentes espèces afin de comprendre l'origine de l'activité catalytique.

L'incorporation du fer dans différentes charpentes d'aluminophosphates a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques. Au tableau I.4 sont présentés quelques exemples. Dans le premier article sur FAPO₄₋₅, Messina et *al.* [103] ont supposé, sur la base d'une analyse chimique, que Fe³⁺ et/ou Fe²⁺ remplacent Al³⁺ et P⁵⁺ dans la charpente. Il est maintenant considéré que le fer se substitue exclusivement à Al³⁺. Dans les matériaux issus de la synthèse, on observe généralement la coexistence des espèces Fe³⁺ et Fe²⁺ quel que soit l'état d'oxydation du fer dans le sel utilisé. Toutefois, lorsqu'un sel ferreux est employé dans la synthèse, les espèces Fe²⁺ se trouvent généralement dans des phases annexes [104]. Par ailleurs, la quantité de fer incorporée dans FAPO₄₋₅ est plutôt faible et n'entraîne généralement pas de changements significatifs des diagrammes de diffraction.

Tableau I. 4: Caractéristiques du fer dans les aluminophosphates et activité catalytique.

| Matériaux | Degré d'oxydation et sites du fer | Méthodes de caractérisation | Commentaires | Activité catalytique | Réf |
|--|---|-----------------------------|---|--|----------------|
| FAPO₄₋₅ FAPO₄₋₁₁ | Fe ³⁺ , sites tétraédriques et octaédriques | Spectroscopie Mössbauer | Le FAPO ₄₋₅ donne des taux de conversion plus élevés que FAPO ₄₋₁₁ . | Alkylation du benzène et d'autres aromatiques par le chlorure de benzyle | [80] |
| FAPO₄₋₅ | Fe ³⁺ sites tétraédriques et octaédriques | UV-vis | Microporeux | - | [105] [106] |
| FAPSO₄₋₃₇ | Fe ³⁺ sites tétraédriques | UV-vis | - | - | [107] |
| FAPO₄₋₅ | Fe ³⁺ sites tétraédriques et octaédriques | ESR | - | - | [106] |
| FAPO₄₋₅ | Fe ³⁺ sites tétraédriques et tétraédriques déformés ; Fe en dehors de la charpente | ESR | - | - | [108] |
| FAPO₄₋₅ | Fe ³⁺ sites octaédriques de surface | ESR | Plus grande quantité de fer jusqu'à 3 %mol | - | [109] |
| FAPO₄₋₅ | Présence d'ions Fe ²⁺ et Fe ³⁺ | Spectroscopie Mössbauer | - | - | [64] |
| FAPO₄₋₁₁ | Fe ³⁺ sites octaédriques | EPR | - | - | [110] |
| FAPO₄₋₂₀ | Les espèces de fer insérées et en extra-réseau | EPR | - | - | [111] |
| FAPO₄₋₅, FAPO₄₋₁₁, FAPO₄₋₈, FeVPI-5, FeS-1 | - | - | L'activité catalytique diminue selon l'ordre suivant FAPO ₄₋₅ > FAPO ₄₋₁₁ ≥ FAPO ₄₋₈ > Fe-VPI-5 > Fe-silicalite-1 | Réarrangement pinacolique | [112] |

L'incorporation du fer dans la charpente est également mise en évidence dans les spectres IR par la présence d'une bande à environ 3630 cm^{-1} associée au groupe hydroxyle [113] et à un mode de vibration de la liaison Si-O-Fe situé près de 668 cm^{-1} [114].

Une faible absorption à $\sim 425\text{ nm}$ et un épaulement intense à $\sim 380\text{ nm}$ caractérisent le spectre UV-visible des FAPO₄ issus de synthèse. La première bande a pu être attribuée à une transition interdite de spin du Fe³⁺ en coordination tétraédrique, tandis que la seconde a été attribuée à une transition due au transfert de charge entre l'oxygène et Fe³⁺. La bande à 425 nm est considérée comme typique de Fe³⁺ inséré dans la charpente [105].

La spectroscopie de Mössbauer du ⁵⁷Fe est une technique très efficace pour l'étude de l'incorporation du fer dans les structures d'aluminophosphates. Par exemple, le spectre Mössbauer de FAPO₄₋₅ issu de synthèse et obtenu à partir de Fe²⁺ ou de Fe³⁺ comme source de fer montre la présence des deux espèces : Fe³⁺ ($\delta \approx 0,3\text{ mm s}^{-1}$, $\Delta \approx 0,8\text{ mm s}^{-1}$) et Fe²⁺ ($\delta \approx 1,1\text{ mm s}^{-1}$, $\Delta \approx 2,0\text{ mm s}^{-1}$), où δ est le déplacement isomérique relatif à α -Fe et Δ est l'éclatement quadripolaire [115, 116]. La présence de Fe²⁺ dans les produits obtenus à partir de Fe³⁺ s'explique par une réduction du Fe³⁺ initial et la présence de Fe³⁺ dans le FAPO₄₋₅ obtenu à partir de la source de Fe²⁺ est expliquée par l'oxydation aérienne au niveau du gel. Cette oxydation peut être atténuée en utilisant une purge à l'azote [64].

Cardile *et al.* [117] ont également mis en évidence la présence de Fe²⁺ et Fe³⁺ dans leurs échantillons FAPO₄₋₅ alors qu'un sel ferrique a été utilisé dans le gel de synthèse. Ils ont expliqué l'existence de ces deux états d'oxydation par la réduction partielle de l'espèce Fe³⁺ en Fe²⁺ lors de la préparation de l'échantillon en présence de certains agents structurants.

Hoppe *et al.* [118] ont synthétisé des échantillons de FAPO₄₋₅ en présence du bleu de méthylène afin d'obtenir de nouveaux matériaux ayant des propriétés optiques particulières. Les spectres Mössbauer montrent la présence de Fe²⁺ ($\delta = 1,4\text{ mm s}^{-1}$) et Fe³⁺ ($\delta = 0,8\text{ mm s}^{-1}$). L'ajout du bleu de méthylène n'a aucune influence sur le rapport (Fe²⁺ / Fe³⁺) lorsque FeSO₄ est utilisé pour la synthèse.

Le catalyseur Fe/AlPO₄₋₅ préparé par imprégnation en milieu aqueux et organique, puis activé par réduction, a été testé pour l'hydrogénation du CO dans un microréacteur en acier inoxydable à $1,1\text{ MPa}$ et 598 K . Il a été montré que Fe/AlPO₄₋₅ imprégné en solution aqueuse ne présente aucune activité, tandis que Fe/AlPO₄₋₅ imprégné en milieu organique présente une conversion entre 6 et 23 % selon le type de solvant organique [119].

II.7.2 Effet de la substitution multimétallique

Les aluminophosphates AlPO_4 constituent un domaine de recherche relativement large depuis leur développement au milieu des années 1980. La substitution des cations de la charpente par d'autres métaux a largement été étudiée et plus récemment, un certain nombre de groupes de recherche se sont intéressés à des substitutions par plusieurs métaux.

Les premiers résultats publiés sur les aluminophosphates AlPO_4 utilisant des combinaisons de métaux redox comprenant le cobalt, le manganèse et le fer ont été rapidement complétés par d'autres travaux pour inclure les sites d'acide de Brønsted afin de faciliter les réactions catalytiques [120, 121]. Dans ces exemples, la plupart des métaux incorporés occupent les sites de l'aluminium plutôt que les sites du phosphore.

La substitution des cations de la charpente par deux ou plusieurs éléments métalliques peut conduire à un catalyseur bifonctionnel qui permet de réaliser une réaction catalytique nécessitant plusieurs étapes avec un seul catalyseur. Cette réduction des étapes réactionnelles est essentielle pour réduire l'impact sur l'environnement ainsi que les coûts de synthèse. Les réactions bifonctionnelles ou "en cascade" sont réalisables en utilisant des combinaisons de métaux qui présentent des propriétés chimiques catalytiques différentes, par exemple en combinant des sites redox et acides [120] ou des sites acides et basiques [121].

Dans la plupart des cas, le silicium (Si^{4+}) a été utilisé comme seul site de remplacement du phosphore (P^{5+}) pour produire des sites acides. La majorité des publications concernant les catalyseurs ont porté sur l'utilisation du cobalt, du manganèse et du fer en substitution de l'aluminium (Al^{3+}), tandis que le phosphore (P^{5+}) a été principalement substitué par le silicium (Si^{4+}). Par conséquent, la substitution polymétallique de AlPO_4 a été limitée à des combinaisons de ces éléments tels que c'est mentionné par Zhou et *al.* et par Changsheng et *al.* [123, 124]. Ces auteurs ont préparé et testé les catalyseurs FeCoMnAlPO_{4-5} , CoMnAlPO_{4-5} et CoMgAlPO_{4-5} qui ne montrent pas d'amélioration significative des performances catalytiques, étant donné les taux d'insertion maximum obtenus pour les métaux < 7%. De plus, CoAlPO_{4-5} monométallique produit une conversion de seulement 5,6% pour l'oxydation du cyclohexène [125].

Concepcion et *al.* [126, 127] ont également étudié la substitution bimétallique dans AlPO_4 par le vanadium (V) en combinaison avec le cobalt (Co) ou le magnésium (Mg) dans les réactions de déshydrogénation oxydante. Les deux matériaux sont actifs et sélectifs dans la déshydrogénation oxydative (OXDH) de l'éthane. La présence des deux sites acides (liée à la

présence de cations Co^{2+} ou Mg^{2+}) et de sites redox (liés à la présence de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) semble être un facteur important pour atteindre des sélectivités élevées pour l'éthylène pendant l'OXDH de l'éthane.

La catalyse bimétallique pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane suggère une nette amélioration des performances catalytiques, qui peut être due à des conditions différentes de synthèse, à la charge des métaux ou à l'interaction entre les sites métalliques. Des combinaisons d'un plus grand nombre d'éléments métalliques ont également été proposées avec, par exemple, l'incorporation de Mg^{2+} , V^{5+} , Co^{3+} , Mn^{3+} et Zn^{2+} [128].

Outre ces publications, l'incorporation d'autres métaux tels que le chrome (en combinaison avec le cobalt et le vanadium) a également été proposée par Fan et *al.* [129]. TAPSO₄₋₅ a également été préparé et caractérisé par Hsu et *al.* [130]. Sa stratégie de synthèse a visé de manière sélective la substitution des atomes de phosphore sans modification des sites d'aluminium. Un aluminophosphate de vanadium et de titane (VTAPO₄₋₅) a également été préparé, avec la seule substitution des atomes de phosphore, pour l'oxydation partielle du méthanol [131]. Ces travaux de recherche montrent clairement que les catalyseurs substitués par des métaux joueront un rôle important dans le développement futur de la catalyse.

II.8 Propriétés des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés

Les propriétés des aluminophosphates résultent de certaines caractéristiques très particulières qui dépendent de leur structure et de leur composition chimique. Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau I. 5: Caractéristiques des aluminophosphates [132, 133].

| | 6-anneau | 8-anneau | 10-anneau | 12-anneau | 14-anneau | 18-anneau | 20-anneau |
|---------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------|-----------|
| Diamètre (Å) | 3 | 3-4,5 | 4,5-6 | 6-8 | 7-10 | ~12 | ~13 |
| Exemple | AlPO ₄ -16 | AlPO ₄ -18 | AlPO ₄ -11 | AlPO ₄ -5 | AlPO ₄ -8 | VPI-5 | JDF-20 |
| Code | AST | AEI | AEL | AFI | AET | VPI | - |
| Taille des pores (Å) | 3 | 3,4 | 4 × 6,5 | 7,3 | 10 | 12,5 | - |
| Surface spécifique | Jusqu'à plusieurs centaines de m ² g ⁻¹ | | | | | | |
| Volume poreux | Jusqu'à 0,5 cm ³ g ⁻¹ | | | | | | |
| Capacité d'échange des cations | De 0 à 0,65 meq/g | | | | | | |
| Stabilité thermique | Jusqu'à 1000 °C | | | | | | |

Grâce à ces caractéristiques, en particulier : une surface spécifique élevée, un diamètre fixé des pores et l'existence de sites d'échange d'ions, les aluminophosphates ont été largement exploités comme catalyseurs sélectifs de forme, adsorbants ou échangeurs d'ions dans divers domaines de la recherche et de l'industrie.

II.8.1 Echange ionique

Les aluminophosphates ont une structure de charge neutre et ne peuvent être utilisés comme échangeurs de cations, car il n'y a pas de contre-charge disponible dans la structure [134]. Cependant, il y a quelques années, Cooper et *al.* ont développé une nouvelle technique pour préparer des aluminophosphates en utilisant des liquides ioniques (IL) et des mélanges eutectiques (EU) qui agissent respectivement comme solvant et structurant [52]. L'absence relative de minéralisateurs dans le solvant liquide ionique pur est probablement la raison principale pour laquelle des structures, dont la croissance cristalline est interrompue, sont formées lorsqu'aucun fluorure n'est ajouté. Cela nous donne la possibilité de cibler sélectivement les structures de croissance interrompue pour les applications d'échanges ioniques car cette structure est responsable de la création de sites d'échange d'ions [135].

II.8.2 L'adsorption

Les aluminophosphates présentent des capacités d'adsorption et de tamisage moléculaire remarquables. De plus, la structure électriquement neutre de ces matériaux leur confère une bonne stabilité thermique grâce à l'absence de cations [136]. Ainsi, en raison de leur grande surface spécifique et de leur comportement hydrophile – hydrophobe, les $AlPO_4-n$ ont été utilisés préférentiellement comme adsorbants de certains gaz inorganiques, tels que l'argon, et de produits organiques tels les isomères du xylène (ortho-, para- et méta-xylène) [137], les alcools et les hydrocarbures [138].

De nombreuses études ont aussi porté sur l'adsorption de l'eau [139, 140], de gaz [136, 141] et récemment de colorants tels que la Rhodamine 6G en milieu aqueux sur des aluminophosphates [142].

II.8.3 Catalyse hétérogène

Les aluminophosphates sont largement utilisés en catalyse en raison de l'existence des sites acides de Brønsted et/ou des propriétés d'oxydo-réduction.

Les silicoaluminophosphates microporeux ont bien fait leur preuve comme catalyseurs dans des réactions à mécanisme acide tel que le $SAPO_4-34$ dans des procédés industriels de conversion du méthanol en essence [144], le $SAPO_4-11$ qui intervient comme support d'un

catalyseur bifonctionnel contenant du platine dans la réaction d'isomérisation des n-paraffines [145] et le SAPO₄-34 dans la réaction de conversion du fructose en 5-Hydroxyméthylfurfural [86]. Par ailleurs, la présence de sites acide de Brønsted a été mise en évidence pour des aluminophosphates dopés avec certains éléments métalliques tels que le cobalt et le magnésium [121].

Des propriétés d'oxydo-réduction intéressantes ont été mises en évidence pour différents aluminophosphates de type MeAPO₄ et MeAPSO₄ qui ont montré leur efficacité dans différentes réactions telles que : l'oxydation allylique des oléfines en énones correspondantes, l'oxydation de substrats terpéniques en cétones insaturées et la réaction d'autoxydation du p-crésol en p-hydroxybenzaldéhyde qui s'est avérée plus active en présence des catalyseurs CoAPO₄-5 et -11 [143]. De plus, les composés Cu/SAPO₄-34 [146] et Fe/SAPO₄-34 [147] réduisent efficacement et sélectivement le monoxyde d'azote en présence d'hydrocarbures.

III Les catalyseurs supportés

L'élaboration de nouveaux catalyseurs appliqués aux différents processus industriels et au service de l'environnement est un domaine de recherche actuellement très actif. Les travaux sont spécifiquement orientés vers le développement de catalyseurs de haute performance qui doivent répondre à certains critères : stabilité à long terme, activité catalytique élevée, facilité d'utilisation et faible coût. L'idée est d'associer ces différentes propriétés aux performances d'adsorption et de sélectivité. L'activation de complexes métalliques dans une autre phase solide, à porosité contrôlée, permet d'obtenir des catalyseurs hybrides et multifonctionnels combinant l'activité et la sélectivité des complexes métalliques avec la stabilité et la facilité de séparation du support. C'est l'une des problématiques de ce travail de thèse.

La synthèse des catalyseurs supportés a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Cette partie III a pour objectif de rappeler quelques notions de base sur les supports et de décrire brièvement les méthodes de synthèse existantes.

III.1 La nature et les propriétés des supports

L'activité des catalyseurs est généralement liée à la morphologie du support. En effet, le métal interagit avec le support, ce qui lui évite d'être dispersé dans le milieu réactionnel, sans pour autant réduire considérablement sa surface spécifique [148]. La sélection du support est basée sur une série de critères associés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles

(nature de la réaction) [149–152]. Les supports les plus couramment utilisés sont les alumines, les zéolithes, la silice, les charbons actifs et les aluminophosphates. Les principales caractéristiques d'un support peuvent être résumées comme suit :

III.1.1 La nature chimique

Il s'agit ici du caractère acide ou basique du support qui dépend des traitements physiques ou chimiques qu'il aurait subis et de la présence d'éventuelles impuretés [153]. L'activité du catalyseur supporté est ainsi affectée par ce caractère acide ou basique [154].

III.1.2 Les caractéristiques thermomécaniques

Une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains. Le matériau doit être résistant aux chocs thermiques, à l'attrition et avoir une bonne durabilité.

III.1.3 La stabilité catalytique

Les propriétés du catalyseur doivent être conservées après les étapes de réaction et de régénération/activation. Il est important de noter que ces étapes peuvent parfois être réalisées dans des conditions sévères (température élevée, milieu réactionnel agressif). En outre, toute interaction chimique entre le milieu réactionnel et le support peut entraîner une modification des propriétés chimiques ou physiques du catalyseur [155]. C'est le cas de l'alumine dans les acides forts et de la silice dans les bases fortes. Il est évident qu'en catalyse hétérogène, une telle situation est à éviter, c'est-à-dire que le choix du support dépend du pH du milieu.

III.1.4 Les caractéristiques géométriques

En général, une surface spécifique élevée du support est nécessaire pour obtenir une meilleure dispersion du métal, mais dans ce cas la quantité de particules métalliques à disperser est limitée. En effet, une surface spécifique élevée nécessite des pores de petite taille, par exemple < 5 nm, qui peuvent alors être bloqués par une forte teneur en métal et devenir ainsi inaccessibles aux produits ou aux réactifs, comme dans le cas des synthèses Fischer-Tropsch utilisant des catalyseurs à base de cobalt [156].

III.1.5 Le faible coût

Le coût du support est un facteur important pour assurer une production à grande échelle et rentable.

Pour conclure, le choix du support utilisé dans une réaction catalytique hétérogène dépend de la nature des particules métalliques, de la réaction envisagée et des conditions opératoires. Le support est un promoteur structural et parfois chimique qui peut affecter l'activité et, dans certains cas, la sélectivité du catalyseur hétérogène pour une réaction particulière.

III.2 Méthodes de préparation des catalyseurs supportés

Le choix optimal d'une méthode de préparation est la clé pour obtenir des catalyseurs présentant les caractéristiques physiques et chimiques souhaitées. Selon la méthode de préparation, on peut obtenir différentes morphologies, des phases de compositions variables et des systèmes ayant des interactions plus ou moins importantes entre les particules métalliques et le support conduisant à une forte variabilité de l'activité et de la stabilité catalytiques.

III.2.1 Imprégnation

L'imprégnation est la technique la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle [157, 158]. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde métallique mécaniquement et thermiquement stable, par la phase active. Selon cette technique, le support solide est immergé dans un solvant avec des solutions de sels précurseurs de la phase active, puis séché et calciné afin d'obtenir un catalyseur supporté. Toutes les étapes sont très importantes pour déterminer la texture finale du catalyseur.

Une sélection rigoureuse des précurseurs doit être effectuée selon le type de particules métalliques à obtenir. Une fois le support et les précurseurs sélectionnés, ces derniers sont déposés selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

III.2.1.1 Imprégnation avec interaction

Le précurseur interagit avec le support via différents types de liaisons, notamment les liaisons de van der Waals, covalentes ou ioniques. Le précurseur est dispersé à l'interface support-liquide en fonction de sa concentration en solution, de sa nature ainsi que celle du support, de la surface spécifique du support, de la température, du pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le plus courant et il résulte souvent d'échanges ioniques, lorsque le solide est mis en contact avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée. En effet, les cations contenus dans la solution se déplacent vers les pores et se substituent aux cations de compensation du solide, jusqu'à l'équilibre.

III.2.1.2 Imprégnation sans interaction

Lors de l'imprégnation sans interaction, le support est mouillé avec une solution contenant le sel précurseur. Il existe deux cas, selon la porosité du support qui est remplie initialement avec l'air ambiant ou avec le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

III.2.1.2.1 Imprégnation capillaire

Le procédé consiste à mettre en contact le support séché (contenant un volume poreux V_p) avec un volume V de la solution contenant les précurseurs sélectionnés [159]. Dans la plupart des cas $V_p = V$. Donc, à la fin de l'opération, il ne reste plus de solution en excès en dehors de la porosité. C'est ce qu'on appelle l'imprégnation à sec.

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, c'est-à-dire le dégagement de chaleur qui se produit lors du remplacement de l'interface solide-gaz, par une interface solide-liquide, et par les pressions capillaires développées dans les pores, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les pores se remplissent [160, 161].

III.2.1.2.2 Imprégnation diffusionnelle

Elle consiste à imprégner tout d'abord le support avec le solvant, puis à le mettre dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va lentement migrer dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extra-granulaire et le soluté lui-même. La durée de migration sera beaucoup plus longue que dans le cas d'une imprégnation capillaire.

III.2.2 Procédé sol-gel

La méthode sol-gel est une autre approche de préparation des matériaux sous forme de poudres et de films [162, 163]. En 1845, Ebelmen a réalisé la première polymérisation sol-gel en transformant l'acide silicique en verre solide après avoir été exposé à l'air humide [164], mais cette idée a pris près d'un siècle avant d'être reprise par l'industrie. En effet, cette méthode a ensuite été développée pour l'obtention de matériaux inorganiques sous différentes formes : monolithes, poudres ou films en fonction de l'application envisagée [165].

Le procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels" à partir des "sols", d'où le nom du procédé.

Le gel se compose d'un réseau d'oxydes gonflés par le solvant avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de van der Waals. Le procédé sol-gel est basé sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à des températures modérées proches de la température ambiante, afin de préparer des réseaux d'oxydes qui seront ensuite traités thermiquement.

III.2.3 Microémulsion

Il s'agit d'un système composé d'eau, d'huile et d'un agent tensioactif. Ce type de mélange est une solution thermodynamiquement stable et optiquement isotrope. La microémulsion ressemble à une solution homogène à l'échelle macroscopique, mais elle est hétérogène à l'échelle moléculaire. Grâce à ce procédé, il est possible d'obtenir des nanoparticules métalliques entre 5 et 50 nm de diamètre [166] et des structures bimétalliques bien dispersées, avec une composition bien définie.

Pour obtenir les nanoparticules à partir de la microémulsion, deux méthodes de préparation sont possibles. La première méthode consiste à mélanger deux microémulsions, l'une contenant le précurseur et l'autre l'agent précipitant. La seconde est basée sur le mélange de l'agent de précipitation directement avec la microémulsion qui contient le précurseur métallique.

III.3 Traitement des catalyseurs supportés

III.3.1 Le séchage

Une fois l'étape d'imprégnation terminée, le substrat est généralement séché à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C pour éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, le séchage devient inefficace par la présence de composés ioniques, fortement liés à la surface des pores, dont l'énergie de liaison est beaucoup plus élevée que celle requise pour l'évaporation du solvant.

Par contre, lors d'une imprégnation sans interaction, le séchage a un effet significatif sur la répartition des espèces métalliques. On attribue ce phénomène de redistribution des précurseurs aux gradients locaux de concentration et de température au niveau de la surface poreuse qui influent directement sur les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

J.W.Fulton [167] indique également que la vitesse de séchage influe considérablement, à la fois, sur l'homogénéité et la réactivité du catalyseur. En effet, lorsque le séchage est effectué dans des conditions douces (température basse et humidité relative du gaz élevée dans le

séchoir), un produit homogène avec une réactivité très élevée est obtenu. Par ailleurs, dans les conditions contraires, le produit présente des hétérogénéités à la fois visuelles (couleur) et chimiques (réactivité).

Pour conclure, il convient de noter qu'au fur et à mesure que l'évaporation du solvant se poursuit, le liquide se localise dans les pores afin d'atteindre la solubilité maximale du précurseur. Ensuite, il est déposé de deux manières différentes selon la vitesse de séchage :

- Si la vitesse de séchage est faible, l'évaporation se fera dans des conditions douces. Dans ces conditions, le liquide a le temps de diffuser du cœur des particules vers la surface. Le dépôt se fera sur la plus grande partie de la surface des pores. L'augmentation de la concentration se faisant de façon progressive, il en résulte un dépôt solide peu divisé.
- Si la vitesse de séchage est importante, un fort gradient de température est généré induisant la migration de la solution à l'extérieur des pores [168]. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film.

III.3.2 La calcination

Elle permet de changer les propriétés physiques (surface spécifique, volume des pores) et catalytiques (activité, sélectivité) du catalyseur. Cette opération consiste à mettre le solide dans un four, sous un courant d'air ou sous atmosphère contrôlée, à haute température (400 à 600 °C). Le but est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support et la résistance mécanique. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils augmentant ainsi la porosité du catalyseur ;
- modification de la texture par frittage ;
- transformation des sels métalliques précurseurs en oxydes métalliques dont la structure dépend de la température de calcination.

Un bon contrôle de la calcination est nécessaire puisque la porosité finale et la dispersion du métal varient en fonction des conditions utilisées. En effet, si la température est trop élevée, le métal et/ou le support sont alors frittés, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité.

III.3.3 Activation du catalyseur

D'une manière générale, les catalyseurs supportés passent par des traitements thermiques pour les activer. Généralement, l'activation consiste en une calcination suivie d'une réduction. Parfois, la calcination avant la réduction entraîne une dispersion bénéfique [169]. Toutefois, quelques auteurs [170, 171] affirment également que les conditions de température dans lesquelles le traitement est effectué peuvent influencer autrement la capacité de réduction des espèces formées. En effet, la calcination à l'air élimine les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle décompose également le complexe de sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Ensuite, le catalyseur est traité dans un milieu réducteur pour le faire passer à l'état métallique.

Barbier et *al.* [172] ont étudié les effets de différents traitements thermiques sur la dispersion du catalyseur final. Ils ont mis en évidence l'importance des étapes de séchage et de calcination, pour enlever l'eau présente sur le catalyseur, qui mène généralement au frittage, ou qui permet de modifier la nature chimique du sel métallique échangé.

Sivaraj et al [149] ont étudié les effets de la température de calcination sur le catalyseur Pd/Al₂O₃. Ils ont découvert que la surface spécifique de l'alumine diminue en fonction de l'augmentation de la température de calcination, ce qui peut s'expliquer par la détérioration des pores de petite taille.

La stabilité des catalyseurs à base de palladium déposé sur différents supports d'oxyde a été étudiée par Juszcyk et al [173]. Ils ont trouvé que sur SiO₂, TiO₂, CeO₂, les particules de palladium montrent des modifications significatives de structure après traitement à haute température, alors que sur Al₂O₃, ce phénomène demeure négligeable.

IV Activité catalytique des aluminophosphates modifiés par des métaux de transition

À l'échelle industrielle, la catalyse est très importante pour de nombreuses applications liées à la production d'énergie, à la synthèse chimique et à la protection de l'environnement. En effet, pratiquement 80% des réactions chimiques réalisées à l'échelle industrielle passent par une ou plusieurs étapes catalytiques. La catalyse hétérogène est le principal procédé industriel puisqu'il représente 80 % des procédés catalytiques, tandis que la catalyse homogène représente 17 % et les biocatalyseurs 3 %.

Nous avons vu précédemment que la substitution de Al³⁺ et/ou P⁵⁺ dans les charpentes des aluminophosphates par des cations métalliques divalents ou par le silicium tétravalent crée

des sites acides de Brønsted et de Lewis. Ces sites acides diffèrent les uns des autres par leur capacité de donneur-accepteur. Les sites de Brønsted sont capables de transférer des protons du catalyseur aux molécules adsorbées, tandis que les sites de Lewis peuvent accepter une paire d'électrons provenant des molécules adsorbées. La force et la concentration des deux types de sites acides permettent de déterminer l'activité, la sélectivité et la durée de vie des catalyseurs dans les réactions catalytiques acides. Cette acidité varie selon la composition des aluminophosphates et elle est principalement dépendante du type de métal substitué dans la charpente. De plus, les performances catalytiques sont affectées par les propriétés structurales de la charpente, telles que la taille, la forme ou la géométrie des pores.

La substitution isomorphe des métaux dans la charpente des aluminophosphates présente l'avantage de leur procurer une sélectivité de forme extrêmement élevée, ce qui permet de développer des produits moléculaires bien définis.

Les aluminophosphates microporeux modifiés par des métaux de transition (Mn, Co, Fe, Ti, V, Cr, etc.) catalysent diverses réactions d'oxydation et de réduction sélectives en conditions douces, facilitant la récupération et le recyclage par rapport aux catalyseurs en phase liquide homogène, comme l'acide sulfurique [174, 175]. Ces catalyseurs microporeux $\text{MeAlPO}_4\text{-}n$ oxydent les alcanes linéaires en utilisant l'oxygène moléculaire comme réactif [176, 177]. $\text{MeAPO}_4\text{-}36$ (Me = Mn, Co) est un catalyseur bifonctionnel, qui permet de convertir la cyclohexanone en ϵ -caprolactame, où les ions Me^{2+} et Me^{3+} mutuellement présents agissent respectivement comme sites de Brønsted et d'oxydoréduction [120]. L'oxydation directe du cyclohexène avec du H_2O_2 aqueux en acide adipique, qui est utilisée dans la production de nylon, a été effectuée avec différents catalyseurs microporeux à base d'aluminophosphate substitué par du titane ou du fer. En plus des réactions d'oxydation, certains matériaux MeAPO_4 , SAPO_4 et MeAPSO_4 , en particulier $\text{SAPO}_4\text{-}34$ et $\text{MeAPSO}_4\text{-}34$, ont montré une grande capacité catalytique dans les réactions de conversion [178–181]. Les catalyseurs $\text{CuSAPO}_4\text{-}34$, $\text{SAPO}_4\text{-}34$, $\text{CuAPO}_4\text{-}5$, $\text{CuSAPO}_4\text{-}5$, $\text{CuSAPO}_4\text{-}18$ et $\text{FeO}_x\text{/SAPO}_4\text{-}34$ sont largement utilisés dans la réaction d'élimination des NO_x [182–199]. Le cobalt incorporé dans $\text{AlPO}_4\text{-}5$ et $\text{AlPO}_4\text{-}11$ donne une activité photocatalytique intéressante dans la production d'hydrogène à partir de l'eau [200].

Le présent travail se concentre sur la catalyse hétérogène, qui se caractérise par le fait que le catalyseur et les réactifs forment au moins deux phases. Nos catalyseurs sont impliqués dans deux réaction photocatalytiques : (1) la production de l'hydrogène à partir de l'eau

et (2) la dégradation un produit pharmaceutique, le diclofénac, en milieu aqueux. Des généralités sur ces deux réactions seront présentées dans ce qui suit.

IV.1 La production d'hydrogène

Élément le plus léger dans l'univers et premier élément dans le tableau périodique, l'hydrogène est aussi le plus abondant, à la base des étoiles comme des nuages moléculaires. Il est aussi un des deux éléments d'une molécule vitale pour la vie : l'eau [201].

En 1671, Robert Boyle décrivit la réaction entre le fer et des acides dilués qui produit du dihydrogène. La substance sera appelée « air inflammable » par Cavendish en 1766, à qui on attribue également la découverte de l'hydrogène en tant qu'élément. Lavoisier fixa le nom « hydrogène » en 1783, de « *hydro* », « eau », et « *gène* », « engendrer ». Le dihydrogène se présente comme un gaz transparent aux conditions normales de température et de pression.

L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique idéal dans un avenir prévisible mais n'existant pas dans la nature à l'état libre, il est produit en le dissociant des atomes avec lequel il est combiné. Ceux-ci peuvent être des atomes d'oxygène dans le cas de l'eau ou des atomes de carbone pour les matières fossiles qui sont dissociées par reformage ou oxydation en faisant intervenir de l'eau dans les réactions [202].

IV.1.1 Production d'hydrogène à partir des carburants fossiles

A l'heure actuelle les combustibles fossiles représentent 95 % des matières premières utilisées dans le monde pour produire de l'hydrogène. Ils se répartissent en : 48 % de gaz naturel ; 29 % d'hydrocarbures liquides et 18 % de charbon. Au total, 60 millions de tonnes d'hydrogène sont produites chaque année dans le monde. Mais cette solution ne peut être adoptée à long terme car tous ces combustibles ont une durée de vie limitée et surtout les réactions génèrent du CO₂ [203].

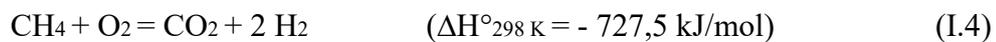
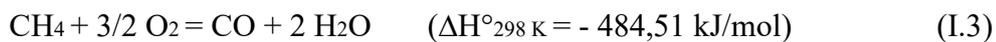
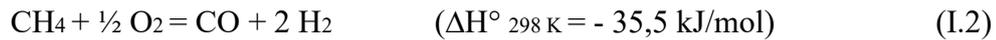
IV.1.1.1 Vaporeformage du gaz naturel

Le vaporeformage est mis en œuvre pour des hydrocarbures légers, en particulier avec le méthane. Cette réaction produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone (gaz de synthèse). Elle est endothermique nécessitant de fortes températures (entre 800 et 1000 °C), des pressions comprises entre 14 et 20 bar et des catalyseurs à base d'éléments de transition (Eq. I.1) [204, 205].



IV.1.1.2 Oxydation partielle du méthane

L'oxydation partielle (PO_x : *Partial Oxidation*) est un autre procédé à haute température (entre 1300 et 1500 °C) utilisé pour la production d'hydrogène. Cette réaction exothermique ne nécessite pas l'emploi d'un catalyseur. Le principal inconvénient de cette méthode est que son rendement est aléatoire. Selon la quantité d'oxygène et les conditions du milieu réactionnel, l'oxydation du méthane peut engendrer trois réactions [206–208]:



Plusieurs travaux ont montré que les systèmes catalytiques contenant des métaux de transition (Fe, Co, Ni...) [209] ou des métaux nobles (Pt, Ir, Pd, Rh) [210] catalysent la réaction d'oxydation du méthane avec une faible résistance aux dépôts carbonés. Cette réaction conduit à un gaz de synthèse présentant un rapport gazeux H_2/CO compris entre 1,5 et 2.

La combinaison des deux procédés précédents aboutit au processus de reformage autotherme. L'intérêt majeur de ce procédé est qu'il nécessite seulement un chauffage au démarrage, par la suite, l'exothermicité de l'oxydation partielle (Eq. I.2) compense l'endothermicité du vaporeformage (Eq. I.1) [211].

IV.1.2 Production d'hydrogène à partir des énergies renouvelables

D'autres sources d'énergie ayant l'avantage d'être renouvelables sont utilisées, ces dernières années, pour produire de l'hydrogène. Il s'agit de :

IV.1.2.1 La biomasse

Les forêts, les algues, les déchets organiques peuvent également être utilisés pour la génération d'hydrogène de différentes manières. Le procédé de gazéification demeure l'un des plus efficaces et économiques [212, 213]. Cette méthode est basée sur une oxydation partielle de la biomasse en un gaz contenant de l'hydrogène et des impuretés (CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , ...). L'efficacité de ce procédé reste toutefois bien plus faible que celle obtenue avec les méthodes précédemment citées [214]. Les procédés de fermentation utilisant des bactéries peuvent également produire de l'hydrogène [215, 216].

IV.1.2.2 Le solaire

La source solaire est présentée sous deux formes, thermique et photovoltaïque. La conversion de cette énergie par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque produit de l'électricité [217].

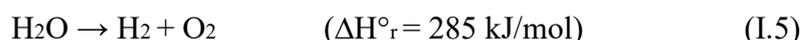
Les recherches sur la conversion de l'énergie solaire en combustible tel que l'hydrogène présentent un intérêt majeur pour notre développement environnemental. Par ailleurs, l'une des techniques ayant un intérêt économique indiscutable vu de la faible valeur du réactif initial est la dissociation de l'eau (*water splitting*) en oxygène et hydrogène par photo-électrolyse.

IV.1.2.3 L'eau

L'eau est largement utilisée ces dernières années et son abondance en fait un excellent vecteur d'énergie.

IV.1.2.3.1 L'électrolyse

L'électrolyse est la décomposition d'une substance chimique sous l'effet d'un courant électrique qui permet de réaliser, dans une cellule, des réactions d'oxydo-réduction. La décomposition de l'eau par électrolyse nécessite un apport d'énergie (sous forme d'un courant électrique continu produit par un générateur) qui dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction.



Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) dans un électrolyte (milieu conducteur ionique) qui peut être, soit une solution aqueuse acide ou basique, soit une membrane polymère échangeuse de protons ou une membrane céramique conductrice d'ions O_2^- [218].

IV.1.2.3.2 La photo-électrolyse

Le processus photoélectrochimique à l'interface semi-conducteur (SC)/électrolyte peut être utilisé dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique (Figure I.6). La conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme d'hydrogène a été étudiée en présence de matériaux semi-conducteurs. La photo-électrolyse repose sur l'absorption par un SC, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g) [219]. Il est à noter que pour absorber dans le domaine du visible, un semi-conducteur doit avoir une largeur de bande interdite comprise entre 1,1 et 1,7 eV.

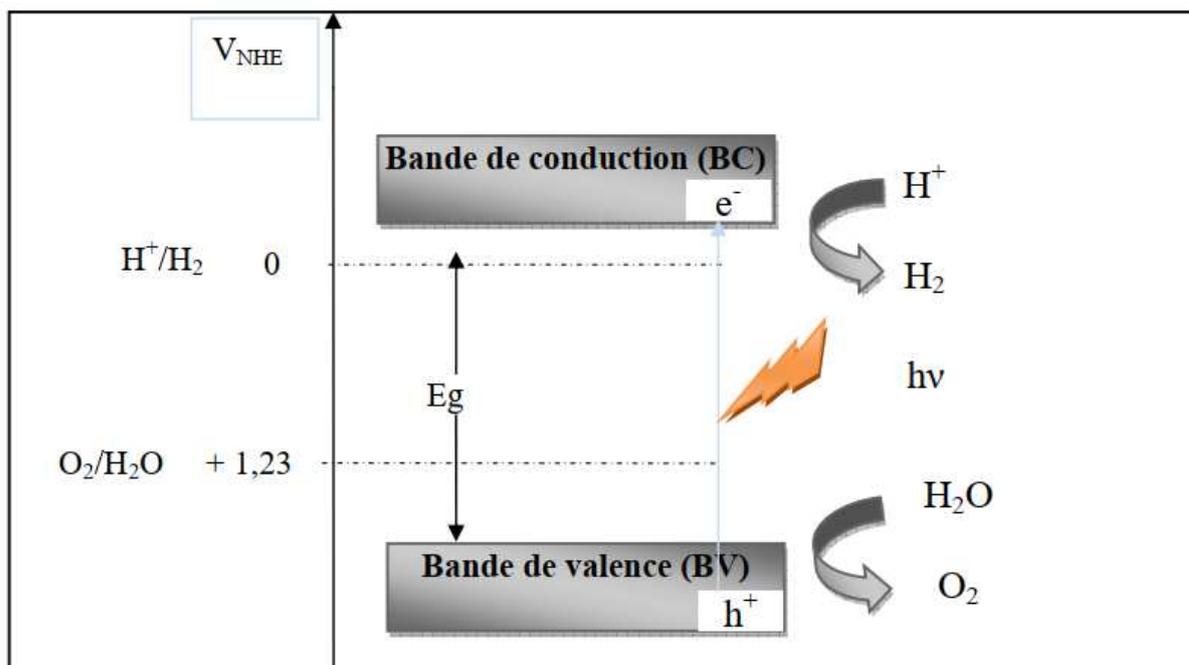


Figure I. 6 : Principe de la réaction de photo-décomposition de l'eau en photocatalyse.

IV.1.3 Domaines d'application de l'hydrogène

L'hydrogène peut être utilisé dans toutes les applications dans lesquelles les combustibles fossiles sont utilisés aujourd'hui, à la seule exception des cas où le carbone est spécifiquement nécessaire. L'hydrogène peut être utilisé comme combustible dans les fours, les moteurs à combustion interne, les turbines et les moteurs à réaction, encore plus efficacement que les combustibles fossiles, c'est-à-dire le charbon, le pétrole et le gaz naturel [220]. Les automobiles, les bus, les trains, les navires, les sous-marins, les avions et les fusées peuvent fonctionner à l'hydrogène [221]. L'hydrogène peut également être converti directement en électricité par les piles à combustible, avec une variété d'applications dans les transports et la production d'énergie [222]. Les hydrures métalliques offrent une variété d'applications dans la réfrigération, la climatisation, le stockage et la purification de l'hydrogène [223]. La combustion de l'hydrogène avec l'oxygène produit de la vapeur pure, qui a de nombreuses applications dans les processus industriels et le chauffage des locaux [224]. En outre, l'hydrogène est un gaz industriel important et une matière première dans de nombreuses industries, telles que l'informatique [225], la chimie [226], la métallurgie et l'industrie pharmaceutique [227], les engrais et l'industrie alimentaire [228].

IV.2 La photodégradation d'un produit pharmaceutique

L'un des problèmes immédiats auquel l'humanité est confrontée est le manque d'eau propre et potable. Environ 70 % de la surface de la terre est recouverte d'eau, mais seulement 1 % est accessible à la consommation humaine [229]. L'industrialisation accrue, l'urbanisation, la pollution mondiale et le changement climatique ont augmenté la demande en eau potable et contribuent également à la crise de l'eau qui menace notre santé et notre environnement et devient une préoccupation sociale, économique et politique majeure. Dans un monde confronté à une pollution croissante et à une diminution des ressources énergétiques, la dépollution de l'eau est un défi immédiat et majeur [230, 231].

Les polluants de l'eau les plus courants sont les composés organiques et inorganiques, tels que les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les colorants textiles, les herbicides, les pesticides, les métaux lourds (tels que le mercure, le cadmium, l'argent, le nickel, le plomb) et les gaz nocifs [232, 233]. Les contaminants organiques et inorganiques peuvent se trouver dans le sol, les puits et les eaux de surface.

IV.2.1 Diffusion et devenir des substances pharmaceutiques

Une fois qu'ils atteignent l'environnement, les produits pharmaceutiques sont transformés et transférés entre les différents milieux (eaux de surface et souterraines, sol, air). Comme le montre la figure I.7, la principale source de pollution est le résultat de l'utilisation humaine et du traitement des rejets domestiques et hospitaliers dans les stations de traitement des eaux usées (STEU). En fait, une fois que le corps a absorbé les médicaments, ils peuvent être métabolisés ou excrétés sous forme inchangée, et les médicaments non utilisés ou périmés peuvent également contribuer à cette contamination. Les effluents chargés en résidus sont traités dans les STEU où ils ne sont pas complètement décomposés [234] et sont, par conséquent, soit adsorbés sur les boues, soit évacués dans les eaux de surface. Une fois les boues épandues sur les sols agricoles, ces composés peuvent atteindre par ruissellement les eaux de surfaces et les eaux souterraines par infiltration. En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent les eaux souterraines sans traitement préalable car ils sont rejetés dans l'environnement directement par les excréments ou indirectement par les effluents d'élevage.

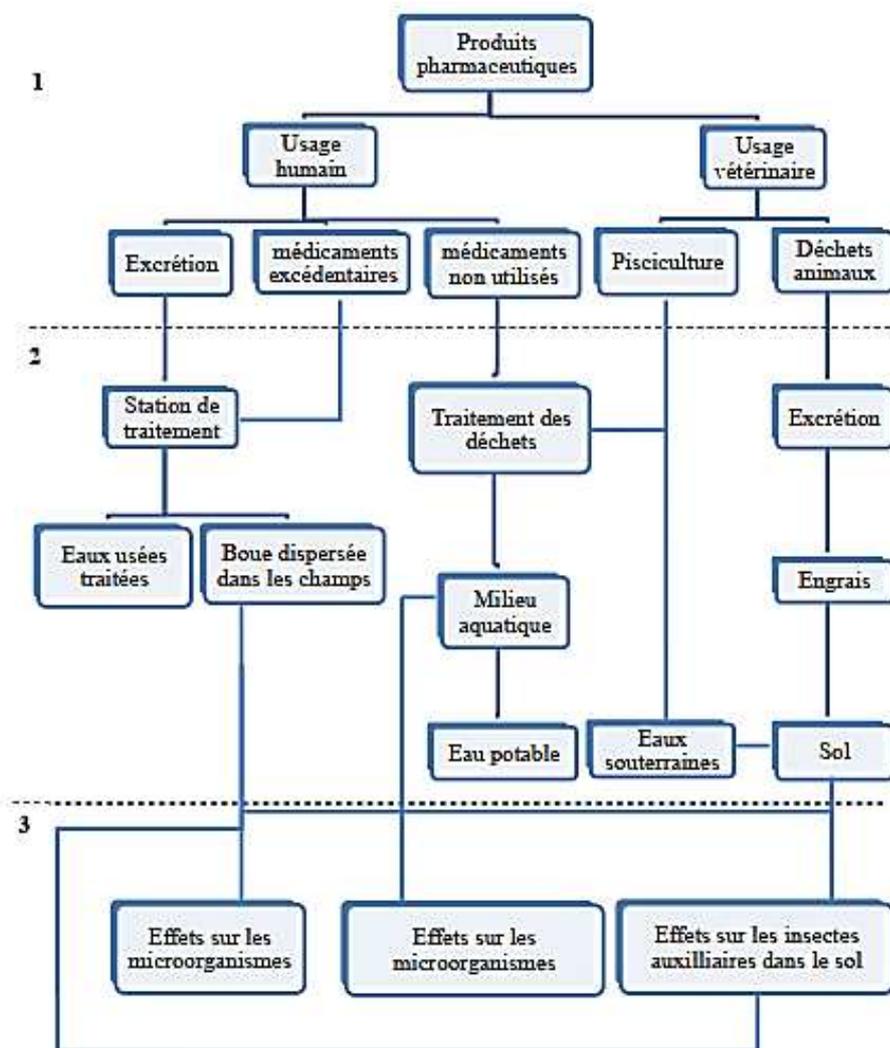


Figure I. 7: Sources et voies d'accès des produits pharmaceutiques dans l'environnement (1: expositions, 2: chemins, 3: effets).

Dans ce travail de thèse, nous avons sélectionné la molécule de diclofénac comme polluant pharmaceutique.

IV.2.2 Le diclofénac

Le diclofénac (DCF) [acide 2-(2,6-dichloranilino) phénylacétique] est consommé en tant que produit pharmaceutique actif pour réduire l'inflammation chez les patients. C'est l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) les plus utilisés dans le monde [235] avec une consommation annuelle mondiale de près de 1000 tonnes. Dans les sources d'eau, la contamination est principalement due à l'usage domestique. Des concentrations aussi élevées que 0,42 µg/L et 5,45 µg/L sont respectivement détectées dans les eaux de surface et les effluents des stations d'épuration [236, 237].

Des recherches récentes ont montré qu'une exposition sub-chronique au diclofénac, à des niveaux du $\mu\text{g/L}$, peut interférer avec les fonctions biochimiques et endommager les tissus des poissons. Cette substance présente la toxicité aquatique aiguë la plus élevée [238, 239].

La présence du DCF augmente le potentiel de nuisance des organismes au niveau cellulaire. Il a été rapporté que la présence de $1 \mu\text{g/L}$ de ce produit endommage les fonctions cellulaires du foie et des reins chez les animaux aquatiques. De plus, son ingestion par les oiseaux entraîne la mort peu de temps après l'exposition à la source contaminée [240–242].

Comme pour la plupart des composés organiques, la spéciation de diclofénac dépend du pH de la solution et il peut être présent sous différentes formes. A pH inférieur à 2, le diclofénac se présente sous sa forme moléculaire (DCF-H). Cependant, à des pH supérieurs à 6 le groupement carboxyle peut perdre son atome d'hydrogène, le diclofénac est donc sous sa forme anionique (DCF⁻) [243]. La figure I.8 présente la spéciation du diclofénac en fonction du pH et à la figure 9 est schématisé l'équilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac.

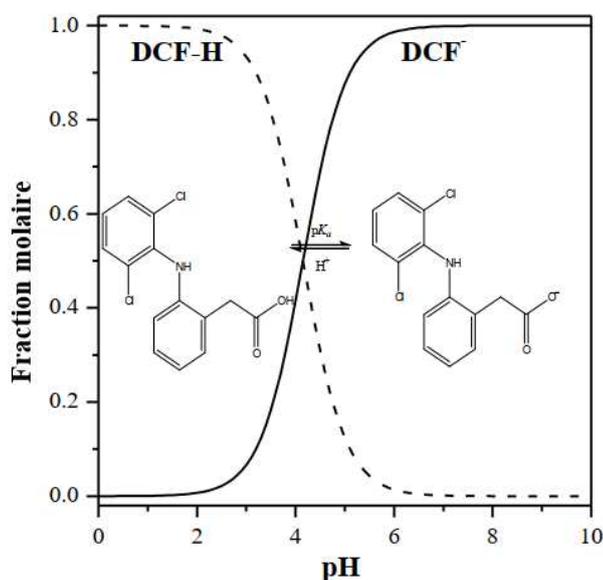


Figure I. 8: Spéciation du diclofénac en fonction du pH.

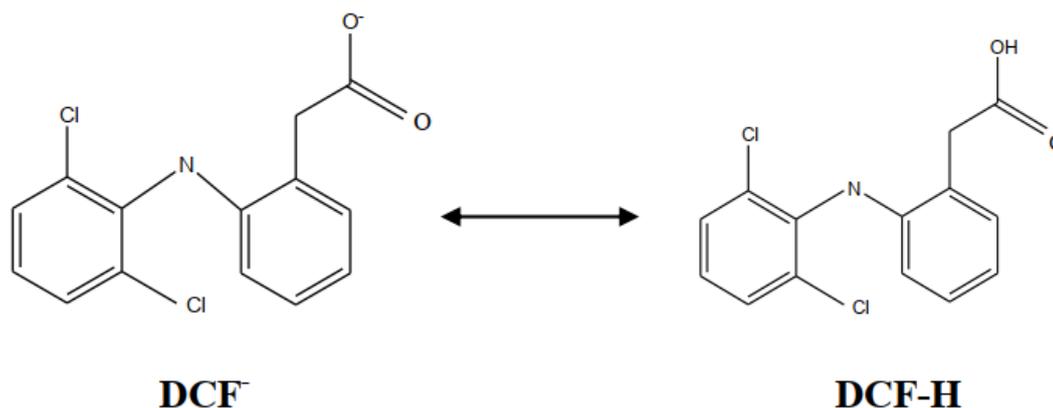


Figure I. 9: Equilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac.

IV.2.2.1 Toxicité du diclofénac

D'une façon générale, la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer les organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables. En 2004, Schwaiger et *al.*, [244] ont montré que le diclofénac cause des atteintes rénales chez les poissons comparables à celles observées chez l'homme et les mammifères. Pour des concentrations de l'ordre du µg/L, le diclofénac peut aussi causer une toxicité chronique chez les invertébrés [245], un retard d'éclosion chez les embryons des poissons-zèbres [240] et il est responsable aussi du déclin des populations de vautours au Pakistan, en Inde, au Bangladesh et au Népal en provoquant une insuffisance rénale car, selon les auteurs, il est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire [246].

IV.2.2.2 Biodégradation du diclofénac

De nombreuses études se sont intéressées au devenir du diclofénac dans l'environnement. L'utilisation des boues activées est l'un des procédés biologiques intensifs employé dans les STEU. Ces boues contiennent des microorganismes qui contribuent à la destruction ou la minéralisation complète des micropolluants. Seuls 40% de la concentration initiale de diclofénac sont éliminés par cette voie [247].

Marco-Urrea et *al.* [248], se sont intéressés à évaluer la dégradation de diclofénac en présence d'un champignon vecteur de la pourriture blanche *Trametes versicolor*. Une recherche récemment publiée montre la biodegradation de DCF par des bactéries isolées à partir de solutions aqueuses de ce micropolluant. Une élimination de 100% du DCF a été obtenue après 17 heures d'expérience à 20 °C dans un milieu nutritif [249].

IV.2.2.3 Dégradation de diclofénac par les procédés d'oxydation avancée

Les technologies de nanofiltration, le rayonnement ultraviolet (UV) et les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des méthodes connues pour éliminer les contaminants dans l'eau [250]. L'utilisation de membranes et de filtres permet de piéger les contaminants retirés de l'eau, mais le processus d'élimination de ces membranes et de ces filtres présente des risques pour l'environnement [251, 252].

Pour cela, les POA s'avèrent plus fiables dans le sens où les contaminants sont convertis en composés inorganiques stables et non dangereux tels que le dioxyde de carbone, l'eau et les sels minéraux. Il existe plusieurs types de POA, tels que ozone/ion hydroxyde (O_3/OH^-), ozone/peroxyde d'hydrogène (O_3/H_2O_2), peroxyde d'hydrogène/rayonnement UV (UV/H_2O_2), ozone/rayonnement UV (O_3/UV), ozone/catalyseurs hétérogènes, et la photocatalyse hétérogène (UV/TiO_2) [251].

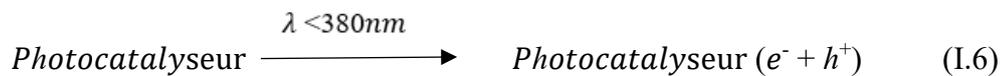
Le TiO_2 est l'un des semi-conducteurs (photocatalyseurs) les plus utilisés dans ce processus, en raison de sa forte activité photocatalytique, de sa capacité à générer des radicaux hydroxyle et superoxyde, de sa bonne stabilité chimique et de ses faibles effets secondaires sur l'environnement [252-254].

La photocatalyse présente différents avantages par rapport aux méthodes classiques. Ces avantages sont les suivants :

- 1) minéralisation complète des polluants organiques en CO_2 , H_2O et acides minéraux [254] ;
- 2) le processus peut être réalisé sans ajustement du pH ou l'utilisation de composés toxiques tels que O_3 et H_2O_2 car il ne nécessite que de l'oxygène dissous (air) [255] ;
- 3) le TiO_2 est peu coûteux, disponible dans le commerce sous différentes formes et photochimiquement stable ;
- 4) le TiO_2 peut également être modifié pour améliorer encore son activité photocatalytique ;
- 5) une source de lumière à faible énergie telle que l'UV-A est suffisante pour favoriser l'activation du catalyseur ; la lumière solaire visible à spectre complet et la lumière UV-LED peuvent également être utilisées comme sources d'énergie alternatives lorsque le catalyseur est convenablement modifié [256].

IV.2.2.4 Photocatalyse du diclofénac

L'irradiation d'un semi-conducteur ou d'un photocatalyseur par la lumière (lumière UV, $\lambda < 380$ nm par exemple) entraîne la génération de paires électron/trou (e^-/h^+) comme étape primaire du processus de photodégradation (Eq. I.6) [257]. Des réactions d'oxydation-réduction se produisent donc à la surface du semi-conducteur. La majorité de ces paires e^-/h^+ ont tendance à se recombiner avec production de chaleur. Cependant, en présence d'oxygène dissous, les électrons de la bande de conduction photo-générés sont piégés, ce qui entraîne la formation d'un ion superoxyde O_2^- (Eq. I.7) :



Parallèlement, les groupements HO^- en surface du photocatalyseur (donneurs d'électrons), formés par l'ionisation de la molécule d'eau, piègent les trous de la bande de valence, ce qui entraîne la formation de radicaux hydroxydes :



ou

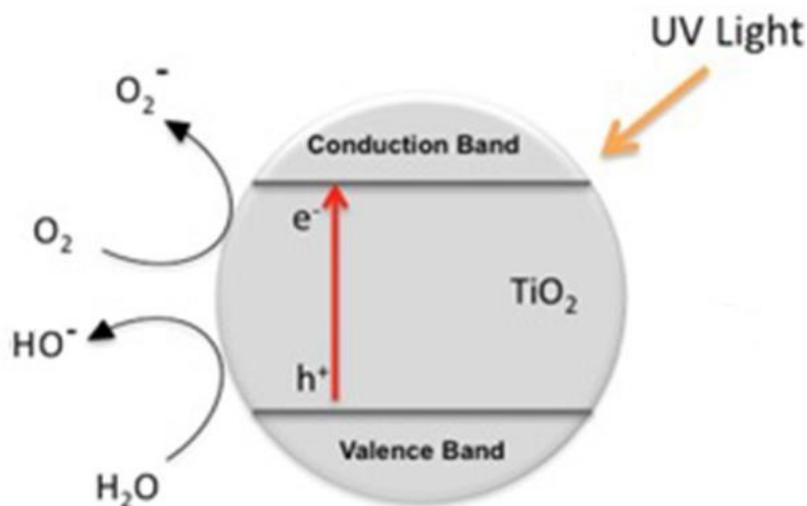


Figure I. 10: Mécanisme photocatalytique activé par la lumière UV (TiO_2 comme semi-conducteur).

Ces réactions réduisent les taux de recombinaison et augmentent ainsi le taux de photodégradation. Les molécules organiques présentes dans l'eau réagissent avec les radicaux hydroxyles formés, et sont finalement oxydées en dioxyde de carbone, en eau et en acides minéraux, comme illustré ci-dessous (Eq. I.10) :



En 2011, Martinez et *al.* [258] se sont intéressés à la photodégradation, en milieu aqueux, de diclofénac en présence de différents types de TiO₂. Les auteurs ont montré que l'efficacité de l'élimination dépend de plusieurs paramètres : le type de photocatalyseur utilisé, la concentration de l'oxygène et la présence d'un co-oxydant dans le milieu à savoir le peroxyde d'hydrogène. Sous irradiation ultraviolette, les conditions optimales de dégradation du diclofénac correspondent à une masse de 0,5 mg/L de TiO₂ sous forme anatase en présence de 50% d'oxygène (V/V). La photodégradation de diclofénac est favorisée en présence de TiO₂ P25 (1 g/L) avec 100 % d'oxygène ou en absence d'oxygène avec 5 mmol/L de H₂O₂. Une étude très récente a été effectuée par Lazarotto et *al.* sur la photodégradation de diclofénac. En utilisant différentes quantités de TiO₂ supporté sur des résidus de café, une efficacité de dégradation de 90 % en seulement 120 minutes a pu être atteinte [259].

V Conclusion

Une revue bibliographique sur les tamis moléculaires d'aluminophosphate microporeux de type $\text{AlPO}_4\text{-n}$, où n dénote un type structural, a été présentée dans ce chapitre. Ces matériaux sont constitués d'une charpente formée alternativement d'unités tétraédriques AlO_4 et PO_4 reliées par les atomes d'oxygène. Leur arrangement forme une structure régulière de pores dont les caractéristiques varient en fonction de n, conduisant à une grande variété structurale et à différentes applications en catalyse. Dans ce travail, nous avons sélectionné $\text{AlPO}_4\text{-5}$ de type structural AFI qui présente trois types de canaux monodimensionnels ayant des largeurs différentes dont la plus grande est de 0,7 nm.

Les propriétés catalytiques de la phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$ peuvent être modifiées en substituant partiellement Al et/ou P avec un autre élément comme Si ($\text{SAPO}_4\text{-5}$), un métal Me ($\text{MeAPO}_4\text{-5}$) ou la combinaison des deux ($\text{MeAPSO}_4\text{-5}$). En particulier, la substitution de P par Si peut créer des sites acides et l'introduction de métaux de transition dans la charpente des sites acides et redox, ce qui ouvre la voie vers la catalyse bifonctionnelle. Cette substitution peut aussi modifier la structure électronique au voisinage de la bande interdite et par conséquent les propriétés photocatalytiques. L'étude bibliographique des substitutions cationiques dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$ nous a conduits à choisir le dopage de $\text{SAPO}_4\text{-5}$ par Ti et/ou Fe, et ainsi à proposer une famille de « catalyseurs dopés » : $\text{SAPO}_4\text{-5}$ (non dopé), $\text{TAPSO}_4\text{-5}$, $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ et $\text{FTAPSO}_4\text{-5}$, ce dernier n'ayant jamais été étudié.

Les matériaux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{SAPO}_4\text{-5}$ peuvent aussi être utilisés comme support d'une autre espèce catalytique en raison de leur nature microporeuse et de certaines propriétés: morphologie, caractère acide/base, stabilité catalytique, etc. Parmi les différentes méthodes de synthèse décrites dans ce chapitre, l'imprégnation du support $\text{SAPO}_4\text{-5}$ par des espèces catalytiques à base de métaux de transition a permis d'élaborer deux familles de « catalyseurs imprégnés » : $\text{Fe/SAPO}_4\text{-5}$ et $\text{TiO}_2\text{/SAPO}_4\text{-5}$. Dans chaque famille, quatre compositions ont été considérées avec pour pourcentages massiques de l'espèce active par rapport à $\text{SAPO}_4\text{-5}$: 20%, 30%, 40% et 50%.

Les protocoles de synthèse et les caractérisations de ces trois familles de silicoaluminophosphates sont détaillés au chapitre II.

Parmi les nombreux domaines d'application des catalyseurs, nous nous sommes intéressés aux domaines de l'énergie et de l'environnement autour d'un élément fondamental

sur Terre : l'eau. L'étude des différents modes de production de l'hydrogène et son importance dans la transition énergétique nous a conduits à proposer la photocatalyse de l'eau comme première application des catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés et imprégnés (chapitre III). La qualité de l'eau est essentielle à la vie sur Terre mais subit de nombreuses pollutions comme celle des substances pharmaceutiques. Après avoir décrit une de ces substances particulièrement toxiques : le diclofénac et les méthodes de dégradation, nous avons sélectionné la photocatalyse qui constitue la seconde application considérée dans ce travail (chapitre IV).

Références bibliographiques

- [1] A. J. B. Robertson, *J. Econ. Hist.*, 19(1975)64
- [2] A. D. McNaught, A. Wilkinson., "IUPAC. Compendium of Chemical Terminology", *Oxford (1997)*.
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim 1997.
- [4] S. R. J. Oliver, Thèse de doctorat, université de Toronto, Canada, 1997.
- [5] W. Fortas, Thèse de doctorat, université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie, 2018.
- [6] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, *Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse*. EDP sciences, 2006.
- [7] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106(1984)6092
- [8] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5697
- [9] J. W. Richardson, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr.* 44(1988)367
- [10] H. Van Heyden, S. Mintova, T. Bein, *J. Mater. Chem.*, 16(2006)514
- [11] M. H. Zahedi-Niaki, P. N. Joshi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.*, 11(1996)1373
- [12] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2007.
- [13] J.M. Newsam, *Science*, 231(1986)1093
- [14] L. B. Sand and F. A. Mumpton, Zeolites conference, Tuscon, USA, 1978
- [15] J. O. Nriagu, "Phosphate Minerals : Their Properties and General Modes of Occurrence" *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1984.
- [16] R. Szostak, " *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification.*", Van nostrand reinhold catalysis series, 1989.
- [17] R. Szostak, R. Kuvadia, J. Brown, and T. L. . Thomas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49(1989)439
- [18] L. David R, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 2003.
- [19] L. David R, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press, 2005.
- [20] E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 137 (2001)11
- [21] R.L. Patton, R.T. Gajek, USPatent, 4.473,633, 1984.
- [22] M. E. Davis, C. Saldarriaga;, M. Consuelo, J. Garces, C. Cyrus, *Nature*, 331(1988)698
- [23] H. Qisheng, X. Ruren, L. Shougui, M. Zhanguo J.T. Meurig, R. H. Jonesband A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 12(1992)875
- [24] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- [25] W. Fan, R. L. B, T. Dou, T. Tatsumi, B. M. Weckhuysen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84(2005)116
- [26] C. Z. G. Sankar, F. Cora, D. W. Lewis, Q. A. Pankhurst, C. R. A. Catlowa, J. M. Thomasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(2002)5421
- [27] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44–45(2001)185
- [28] E. . M Flanigen, B. N. Lok, R. L. Patton, and S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 103

- [29] W. Loewenstein, *American Mineralogist*, 39 (1953) 92.
- [30] S. Oliver, A. Kuperman, and Geoffrey A. Ozin, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 37 (1998) 46
- [31] J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson Jr, J. V. Smith, *Zeolites*, 6 (1986) 349
- [32] A. Tuel, V. Gramlich, and C. Baerlocher, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 56 (2002) 119
- [33] J. Yu, R. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 593
- [34] H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35 (2005) 351
- [35] A. Taguchi, F. Schu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 1
- [36] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, US Patent, 4,310,440, 1982
- [37] N. J. Henson, A. K. Cheetham, J. D. Gale, *Chem. Mater*, 8 (1996)664
- [38] A. R. Ruiz-salvador, G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem*, 6 (1996) 1837
- [39] J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, and J. V. Smith, ACS symposium series, 1983
- [40] R. Baghtache, Thèse de doctorat, USTHB, Algérie, 2010
- [41] K. Simmance, Thèse de doctorat, University college London, UK, 2011.
- [42] X. Ren, S. Komarneni, D. M. Roy, *Zeolites*, 11 (1991) 142
- [43] S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 137
- [44] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater*, 8, (1996) 145
- [45] S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G.A. Ozin, J.M. Garcés, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 93
- [46] W. A. van Erp, H. W. Kouwenhoven, J. M. Nanne, *Zeolites*, 7 (1987) 286
- [47] G. Karge and J. Weitkamp, *Molecular Sieves - Synthesis*. 1998.
- [48] J. L. Paillaud, B. Marler, H. Kessler, *Chem. Commun.*, 11 (1996) 1293
- [49] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146
- [50] C. Z. Huang B. Liu, L Wen, R.C. Zhuang, J.T.Zhao, Y.P. J.X. Mi, Y.X. Huang, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 6978
- [51] B. Wei, G. Zhu, J. Yu, S. Qiu, F Xiao, O Terasaki, *Chem. Mater*, 11 (1999) 3417
- [52] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, and R. E. Morris, *Nature*, 430 (2004) 1012 4,073,865
- [53] W. Yasong, X. U. Yunpeng, T. Zhijian, L. I. N. Liwu, *Chinese J. Catal.*, 33 (2012) 39
- [54] E.M. Flanigen, R. L. Patton, et al., US Patent 4,073,865, 1978
- [55] T. Loiseau, G. Férey, *J. Fluor. Chem.*, 128(2007) 413
- [56] N. J. Tapp, N. B. Milestone, D. M. Bibby, *Zeolites*, 8 (1988) 183
- [57] J. Wang, J. Song, C. Yin, Y. Ji, Y. Zou, F. S. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 561
- [58] L. Gomez-Hortiguiela, J. Pérez-Pariente, F. Cora, C. R. C. A T. Blasco, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 21539
- [59] A. F. Ojo, L. B. McCusker, *Zeolites*, 11 (1991) 460
- [60] A. K. Sinha, S. Sainkar, S. Sivasanker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 31 (1999) 321
- [61] M. G. O'Brien, A. M. Beale, C. R. A. Catlow, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 11744

- [62] V. Patinec, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. A. Aitken, P. A. Cox, *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.*, 22 (1999) 3909
- [63] P. A. Wright, M. J. Maple, A. M. Z. Slawin, V. Patinec, R. A. Aitken, S. Welsh, P. A. Cox, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans*, 8 (2000) 1243
- [64] P. A. Jacobs, R. A. van Santen, *Zeolites. Facts, Figures, Future*, 49 (1989)
- [65] A. N. Christensen, R. G. Hazell, *Acta Chemica Scandinavica*, 53 (1999) 403
- [66] M. Sanchez-Sanchez, G. Sankar, A. Simperler, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Catal. Letters*, 88 (2003) 163
- [67] V. Kurshevt, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 10160
- [68] K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, *US Patent 5,489,424*, 1996.
- [69] R. W. Dorner, M. Deifallah, C. R. A. Catlow, F. Cora, S. P. Elangovan, T. Okubo, G. Sankar, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4187
- [70] M. Elanany, B. L. Su, D. P. Vercauteren, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 270 (2007) 295
- [71] R. Garcia, I. J. Shannon, A. M. Z. Slawin, W. Zhou, P. A. Cox, P. A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.*, 58 (2003) 91
- [72] S. C. Laha, G. Kamalakar, R. Gläser, *Microporous Mesoporous Mater.*, 90 (2006) 45
- [73] H. Li, G. Zhu, X. Guo, Y. Li, C. Li, and S. Qiu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 85 (2005) 324
- [74] L. Gomez-Hortiguera, T. Blasco, P.P. Joaquin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 100 (2007) 55
- [75] H. Berndt, A. Martin, and Y. Zhang, *Microporous Mater.*, 6, (1996) 1
- [76] B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath, T. S. G. Bhat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 9 (1994)1041
- [77] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, U. S. Patent 4,567,029 (1986)
- [78] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu, Y. He, *Catal. Letters*, 93–95 (2004) 735
- [79] J. Yu, M. Li, Z. Liu, Z. Feng, Q. Xin, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 8937
- [80] H. Hentit, K. Bachari, M. S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J. C. Jumas, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 275(2007) 158
- [81] R. Jelinek, B. F. Chmelka, Y. Wu, P. J. Grandinetti, A. Pines, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4097.
- [82] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 13
- [83] M. Guisnet, L. Pinard, M. Guidotti, “Catalyse bifonctionnelle - Application en valorisation des alcanes légers et en chimie fine,” *Tech. l’Ingénieur*, 2015
- [84] S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 106 (1994) 621
- [85] X. Sun, J. Wang, J. Chen, J. Zheng, H. Shao, C. Huang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 259 (2017) 238
- [86] Y. Zhang, C. Shao, D. Qin, and G. Yang, *J. Braz. Chem. Soc*, 32 (2021) 1598
- [87] M. Taramasso, S. Milanese, G. Perego, Milan, B. Notari, USPatent 4,410,501, 1983.
- [88] J. Sudhakar Reddy, R. Kumar, *Zeolites*, 12(1992) 95
- [89] K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Microporous Mater.*, 10(1997) 259
- [90] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 49 (1992) 589
- [91] A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 130 (1991) 1
- [92] G. Ricchiardi, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spano, F. Rivetti, A. Zecchina, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 11409.
- [93] A. Gamba, G. Tabacchi, E. Fois, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 15006
- [94] F. Fan, Z. Feng, C. Li, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010) 378
- [95] M. H. Zahedi-Niaki, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 32 (1999) 251
- [96] E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 204–205 (2003) 483
- [97] R. Saravanan, D. Manoj, J. Qin, M. Naushad, F. Gracia, A. F. Lee, M.M. Khan, M.A. Gracia-Pinilla, *Process Saf. Environ. Prot.*, 120 (2018) 339
- [98] M. J. Rivero, O. Iglesias, P. Ribao, I. Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 02 (2018) 101
- [99] T. Peng, J. Zhang, S. Ray, F. S. G. Bagh, H. Fakhouri, F. Arefi-Khonsarib, J. A. Lalman, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 102868
- [100] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2363
- [101] S. K. Mohapatra and P. Selvam, *Catal. Letters*, 93 (2004) 47
- [102] M. P. Kapoor, A. Raj, *Appl. Catal. A Gen.*, 203 (2003) 311
- [103] C. A. Messina, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, U. S. Patent 4,544,143. 1985
- [104] H. X. Li, J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Schubert, F. Schmidt, H. M. Zeithen, A. X. Trautwein, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 37 (1988) 75
- [105] B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 565
- [106] J. W. Park, H. Chon, *J. Catal.*, 133 (1992) 159
- [107] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 635
- [108] G. Catana, J. Pelgrims, R. A. Schoonheydt, C. Oppervlaktechemie, K. U. Leuven, *Zeolites*, 15 (1995) 475
- [109] A. Bruckner, U. Lohse, H. Mehner, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20 (1998) 207
- [110] S. Prasad, R. F. Shinde, and I. Balakrishnan, *Microporous Mater.*, 2 (1994) 159
- [111] D. Arieli, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier, H. Thomann, M. Bernardo, and D. Goldfarb, *Magn. Reson. Chem.*, 37 (1999) 20
- [112] B. Y. Hsu, S. Cheng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21 (1998) 505
- [113] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, (1998) 139
- [114] Y. S. Ko, W. S. Ahn, *Microporous Mater.*, 9 (1997) 131
- [115] H. X. LI, *Innovation in Zeolite Materials Science.*, 205 (2000) 75
- [116] J. Das, C.V V. Satyaryana, D.K. Chakrabarty, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 88 (1992) 3255
- [117] C. M. Cardile, N. J. Tapp, N. B. Milestone, *Zeolites*, 10 (1990) 90
- [118] R. Hoppe, G. Schulz-ekloff, S. Wohlrab, *Chem. Ing. Tech*, 67 (1995) 350.
- [119] J. Ma, B. Fan, R. Li, J. Cao, *Catal. Letters*, 23 (1994) 189
- [120] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8153
- [121] J. M. Thomas, R. Raja, “Design of a ‘green’ one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6),” *PNAS*, 102 (2005) 13732
- [122] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today*, 38 (1997) 339
- [123] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X. Li, F. Wang, *Catal. Letters*, 99, (2005) 231
- [124] L. Changsheng, *Chem. Commun.*, 57 (1992) 750

- [125] L. Zhou, J. Xu, C. Chen, F. Wang, X. Li, *J. Porous Mater.*, 15 (2008) 7
- [126] P. Concepcion, T. Blasco, J. M. L. Nieto, A. Vidal-Moya, A. Martinez-Arias, *Microporous Mesoporous Mater.*, 67 (2004) 215
- [127] T. Blasco, P. Concepción, P. Grotz, J. M. López Nieto, A. Martinez-Arias, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 162 (2000) 267
- [128] D. B. Akolekar, *Appl. Catal. A Gen.*, 171 (1998) 261
- [129] W. Fan, B. Fan, M. Song, T. Chen, R. Li, T. Dou, T. Tatsumi, B. M. Weckhuysen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 94 (2006) 348.
- [130] B. Y. Hsu, S. Cheng, J. M. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 149 (1999) 7
- [131] M. P. Kapoor, A. Raj, *Chem. Commun.*, 17 (1999) 1409
- [132] A. Azzouz, *Physicochimie des tamis moléculaires*. OPU, 1994
- [133] M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813
- [134] R. Fernandez, M. V Giotto, H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, 53 (2002) 135
- [135] A. Câmara, R. Fernandez-felisbino, L. Augusto, M. Ruotolo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 149, (2012) 55
- [136] Y. Yue, L. Xu, K. Rajamani, L. Yuchuan, C. Yuanzheng, D. Jianfeng, L. Zhiqiang, Song. Xiaowei, Yu. Jihong, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 43570
- [137] S. Moulai, R. Ghezini, A. Hasnaoui, *Res. Chem. Intermed.*, 45 (2019) 1653
- [138] V. R. Choudhary, D. B. Akolekar, A. P. Singh, S. D. Sansare, *J. Catal.*, 111 (1988) 23.
- [139] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, *Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf.*, 1 (2002) 635
- [140] G. Basina, D. Alshami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, *Surf. Coat. Technol.*, 353 (2018) 378
- [141] T. Maris, T. J. H. Vlugt, B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 7183
- [142] A. R. K. Gollakota, V. Subbaiah, S. Gautam, J. Wen, C. Shu, *Adv. Powder Technol.*, 32 (2021) 3002
- [143] M. Charghand, M. Haghighi, S. Saedy, S. Aghamohammadi, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014) 1728
- [144] S. J. Miller, European patent 0209997, 1989.
- [145] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chemie*, 36 (1997) 1144
- [146] D. Fan, J. Wang, T. Yu, J. Wang, X. Hu, M. Shen, *Chem. Eng. Sci.*, 176 (2018) 285
- [147] A. Stanislava, A. Stefanie, T. Clifford, M. Christine, L. Louise, *Appl. Catal. B Environ.*, 180 (2016) 775
- [148] R. Maurel and M. Graulier, *l'actualité chimique*, (1973) 8
- [149] C. H. Sivaraj, C. R. Contescu, J. A. Schwarz, *J. Catal.*, 132 (1991) 422
- [150] K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, T. Takezaki, K. Kuno, *Appl. Catal. B Environ.*, 4 (1994) 187
- [151] K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, K. Kuno, *Appl. Catal. A Gen.*, 133 (1995) 59
- [152] K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, M. Watanabe, *Catal. Letters*, 33 (1995) 229
- [153] B. R. Powell, S. E. Whittington, *J. Catal.*, 81 (1983) 382
- [154] A. Gervasini, A. Aline, *J. Catal.*, 131 (1991) 190
- [155] C. Marcilly, J. P. Franck, *Oil Gas Sci. Technol.*, 39 (1984) 337
- [156] H. Folkins, E. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, 49 (1957) 241

- [157] V. Calvino-casilda, R. Martin-aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, *Appl. Catal. A Gen.*, 303 (2006) 121
- [158] S. P. Jiang, *Mater. Sci. Eng.*, 418 (2006) 199
- [159] A. V. Nelmark, L. I. Kheifez, V. B. Fenelonov, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 439
- [160] V. V. Veselov, Y. N. Denbiovetskaya, T. A. Levanyuk, N. T. Meshenko, *Khim. Tekhnol.* 6 (1982) 17
- [161] P. LEROUX, thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1978.
- [162] E. . Vansant, P. Van Der Voort, K. . Vrancken, *Studie in surface and catalysis*, Elsevier, 93rd ed. 1995.
- [163] L. C.Klein, *Solid State Ionics*, 33 (1989) 639
- [164] I. Ebelmen, *Ann. chem. pharm*, 57 (1846) 319
- [165] J. Livage, *l'act. chim*, 10 (1997) 4.
- [166] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 110 (2004) 49
- [167] J. Fulton, *Chem. Eng.* 94, (1987) 99
- [168] F. Pinna, *Catal. Today*, 41, no. 1–3, pp. (1998) 129
- [169] J. M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier, *Appl. Catal.*, 47, (1989) 9
- [170] M. D. E. L. Arco, A. Caballero, P. Malet, V. Rives, *J. Catal.*, 113 (1988) 120
- [171] A. Horatio, G. Cerrella, *Appl. Catal.*, 45 (1988) 53
- [172] J. Barbier, D.Bahloul, P. Marecot, *J. Catal.*, 137 (1992) 377
- [173] Z. Karpinski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 1(1987) 1293
- [174] J. M. Thomas, R. Raja, *Annu. Rev. Mater. Res*, 35 (2005) 315
- [175] J. Meurig, R. Raja, *Catal. Today*, 117 (2006) 22
- [176] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature*, 398 (1999) 227
- [177] R. Raja, J. Meurig Thomas, *Solid State Sci.*, 8 (2006) 326
- [178] D. R. Dubois, D. L. Obrzut, J. Liu, J. Thundimadathil, P. M Adekkanattu; J. A. Guin, A. Punnoose, M. S. Seehra, *Fuel Process. Technol.*, 83 (2003) 203
- [179] D. Zhang, Y. Wei, L. Xu, F. Chang, Z. Liu, S. Meng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 116 (2008) 684
- [180] M. Shahda, Y. Dengchao, W. Huixin, *Pet. Sci. Technol.*, 26 (2008) 1893
- [181] X. Wu, M. G. Abraha, R. G. Anthony, *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 63
- [182] Y. Mao, Z. Wang, H.F. Wang, P. Hu, *ACS. Catal.* 6 (2016) 7882
- [183] D. Wang, L. Zhang, and W. S. Epling, *ACS Catal.* 3 (2013) 871
- [184] K. Mathisen, D. G. Nicholson, A. M. Beale, M. Sanchez-sanchez, *phys. Chem. Chem. Phys*, 111 (2007) 3130
- [185] B. Liu, X. Xu, L. Liu, W. Dai, H. Jiang, F. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 1525
- [186] C. Paolucci, J. R. Di Iorio, F. H. Ribeiro, R. Gounder, *adv. catal.* 59 (2016) 1
- [187] J. Du, X. Shi, Y. Shan, W. Zhang, Y. Yu, W. Shan, H. He, *Env. Sci. Technol.*, 54 (2020) 29.
- [188] C. Petitto, G. Delahay, *Chem. Eng. J.*, 264 (2015) 404
- [189] G. Li, B. Wang, Q. Sun, W.Q. Xu, Z. Ma, H. Wang, D. Zhang, J. Zhou, *Green En. & Env*, 4 (2019) 470
- [190] P. Wang, L. Yan, Y. Gu, S. Kuboon, H. Li, T. Yan, L. Shi, D. Zhang *Enviromental Sci. Technol.*, 54 (2020) 6396–6405

- [191] P. N. R. Vennestrøm, A. Katerinopoulou, R. R. Tiruvalam, A. Kustov, P. G. Moses, P. Concepcion, A Corma, *Am. Chem. Soc.*, 3 (2013) 2158
- [192] M. Shen, X. Li, J. Wang, C. Wang, J. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10
- [193] M. Urrutxua, B. Pereda-ayo, U. De-la-torre, J. R. Gonza, *ACS. Omega*, 4 (2019) 14699
- [194] Q. Lin, S. Xu, S. Liu, J. Liu, Y. Wang, D. Chen, H. Xu, Y.Q. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 18046
- [195] Y. Li, J. Deng, W. Song, J. Liu, Z. Zhao, M. Gao, Y. Wei, L. Zhao, *J. Phys. Chem: C*, 120 (2016) 14669
- [196] M. Ito, Y. Takita, *Ind. Eng. Chem. Res.* 6 (1997) 17
- [197] Y. Jangjou, D. Wang, A. Kumar, J. Li, W. S. Epling, 6 (2016) 6212
- [198] F. Gao, E. D. Walter, N. M. Washton, and C. H. F. Peden, *ACS. Catal*, 9 (2013) 2083.
- [199] F. Han, M. Yuan, S. Mine, H. Sun, H. Chen, T. Toyao, M. Matsuoka, K. Zhu, J. Zhang, W. Wang, T. Xue, *ACS. Catalysis* 9 (2019) 10408
- [200] H. Hentit, A. Boudjemaa, A. Bouchama, J. C. Jumas, K. Bachari, and M. S. Ouali, *Mater. Res. Bull.*, 106 (2018) 418
- [201] J. Rodriguez, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [202] M. J. L. Luna, thèse de doctorat, université de Vienne, 2019.
- [203] IFP - AFHYPAC, Mémento de l'Hydrogène, fiche 3.1.1, 2019
- [204] D. L. Trimm, *Catal. Today*, 37 (1997) 233
- [205] L. Æ. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, *Energy*, 33 (2008) 554
- [206] L. Pino, V. Recupero, S. Beninati, A. Kumar, M. Subraya, P. Bera, *Appl. Catal. A Gen.*, 225 (2002) 63
- [207] J. J. Krummenacher, K. N. West, L. D. Schmidt, *Catalysis*, 215 (2003) 332
- [208] K. L. Hohn, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A Gen.*, 211 (2001) 53
- [209] C. Oxidation O. F. M. To, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1945) 335
- [210] T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, I. Katsuomi Takehira a, *Catal. Letters*, 22 (1993) 307
- [211] V. Palma, A. Ricca, and P. Ciambelli, *Chem. Eng. J.*, 207–208 (2012) 577
- [212] H. Balat, E. Kırtay, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7416
- [213] T. Y. Ahmed, M. M. Ahmad, S. Yusup, A. Inayat, Z. Khan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 2304
- [214] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today*, 139 (2009) 244
- [215] K. L. Kovács, G. Maróti, G. Rákhely, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1460
- [216] S. M. Kotay and D. Das, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 258
- [217] G. H. Lin, D. E. Carlson, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 807
- [218] R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.*, 56 (2008) 3
- [219] M. Rioult, Thèse de doctorat, Université Paris- Saclay, 2015.
- [220] J. S. Wallace and C. A. Ward, *Int. Assoc. Hydrog. Energy*, 8 (1983) 255
- [221] S. Chen, C. Li, H. Ren, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (2021) 25252
- [222] P. A. Deshpande, G. Madras, *Applied Catal. B, Environ.*, 100 (2010) 481
- [223] A. Kazakov, D. Blinov, I. Romanov, D. Dunikov, V. Borzenko, *Energy Syst. Res.* 5005 (2019)1
- [224] P. E. V. Miranda, *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, p.253, Academic press, Elsevier, 2019

- [225] P. Szriftgiser, E. S. Cheb-terrab, *Comput. Phys. Commun.*, 268 (2021) 108076
- [226] P. E. V. Miranda, *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, p.279, Academic press, Elsevier, 2019
- [227] J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (2021) 8885
- [228] Hydrogen molecule market, in *Fuel Cells And Hydrogen Observatory*, p. 26, 2020.
- [229] I. A. Shiklomanov, I. A. Shiklomanov, S. Petersburg, *Int. Water Resour. Assoc.*, 25 (2012) 11
- [230] S. Li, Z. Wang, X. Zhang, J. Zhao, Z. Hu, Z. Wang, X. Xie, *Chem. Eng. J.*, 378 (2019) 122169.
- [231] D. Chen, A. K. Ray, *Appl. Catal. B Environ.*, 23 (1999) 143
- [232] S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Res.*, 38 (2004) 3001
- [233] R. Vinu, S. U. Akki, G. Madras, *J. Hazard. Mater.*, 176 (2010) 765
- [234] K. Kummerer, *Chemosphere*, 45 (2001) 957
- [235] W. C. Li, *Environ. Pollut.*, 187 (2014) 193
- [236] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal Bioanal Chem*, 387 (2007) 1225
- [237] M. Petrovi, M. D. Hernando, M. D. Silvia, *Chromatogr. A*, 1067 (2005) 1
- [238] J. Hollender, M. Schaerer, H. SIEGRIST, C. ORT, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 3214
- [239] E. Malaj, P. C. Von Der Ohe, M. Grote, R. Kühne, C. P. Mondy, P. Usseglio-polatera, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 26 (2014) 9549
- [240] A. V Hallare, H.-R. K. A, R. Triebkorn, *Chemosphere*, 56 (2004) 659
- [241] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H. Köhler, and J. Schwaiger, *Aquat. Toxicol.*, 68 (2004) 151
- [242] K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, *Aquat. Toxicol.*, 76 (2006) 122
- [243] B. M. Souza, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura, V. J. P. Vilar, *Chem. Eng. J.*, 256 (2014) 448
- [244] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R. D. Negele, *Aquat. Toxicol.*, 68 (2004) 141
- [245] B. Ferrari, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 55 (2003) 359
- [246] J. L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. I. Chaudhry, M. Arshad, S. M, A. Ali, A. A. Khan, *Nature*, 427 (2004) 630–633.
- [247] Y. Zhang, S. Geißen, C. Gal, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151
- [248] E. Marco-urrea, M. Pérez-trujillo, C. Cruz-morató, G. Caminal, T. Vicent, *Hazard. Mater.*, 176 (2010) 836
- [249] C. Grandclément, A. Piram, M.E. Petit, I. Seyssiecq, I. Laffont-Schwob, G. Vanot, N. Tiliacos, N. Roche, P. Doumenq, *J. Chem.*, vol. 2020 (2020) 12
- [250] A. Ziyilan, N. H. Ince, *J. Hazard. Mater.*, 187 (2011) 24
- [251] M. S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, *Chemosphere*, 65 (2006) 1976
- [252] Q. Ling, J. Sun, Q. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3236
- [253] S. Zhou, A. K. Ray, *Am. Chem. Soc. Publ.*, 42, (2003) 6020
- [254] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Am. Chem. Soc.*, 95 (1995)

69

- [255] A. Leoänidas. P. R. Estrada, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2021) 8300
- [256] P. Chowdhury, J. Moreira, H. Gooma, A. K. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 4523
- [257] L. Bi, Z. Chen, L. Li, J. Kang, S Zhao , B. Wang, P. Yan, Y. Li, X. Zhang, J. Shen, *J. Hazard. Mater.*, 407 (2020) 124759, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124759.
- [258] C. Martínez, M. L. Canle, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, J. Faria, *Appl. Catal. B Environ. journa*, 107 (2011) 110
- [259] J. S. Lazarotto, V. de L. Brombilla, S. Silvestri, E. L. Foletto, *Appl Organomet Chem.*, 34 (2020) 1.

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation des Catalyseurs MeSAPO₄₋₅ et Me/SAPO₄₋₅ (Me = Fe et/ou Ti)

I Introduction

Les propriétés des catalyseurs sont souvent liées aux étapes suivies lors de leur synthèse [1]. Ainsi, selon la méthode de préparation utilisée, nous pouvons obtenir des catalyseurs de morphologies différentes, de phases et de compositions variables et par conséquent, des activités catalytiques et des stabilités différentes. En outre, pour les catalyseurs supportés, la sélection du support est aussi importante que la méthode de préparation [2]. En effet, le support joue un double rôle en servant d'agent dispersant et en améliorant les performances du catalyseur.

Les phases aluminophosphates microporeuses (AlPO_{4-n}) ont été obtenues pour la première fois, par Wilson *et al.* en 1982 [3], formant une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne contenant pas de silicium. Ces matériaux sont catalytiquement inactifs, et pour cela, d'autres éléments ont été introduits dans leur charpente afin d'améliorer les propriétés catalytiques et photocatalytiques. C'est à partir de 1984 que Lok *et al.* [4] proposèrent d'incorporer du silicium dans la charpente des aluminophosphates pour leur procurer des propriétés acides. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus ont été dénommés « silicoaluminophosphates » et notés SAPO_{4-n}. La phase AFI (SAPO₄₋₅) fût le 1^{er} type structural obtenu.

Les métallo-aluminophosphates et métallo-silicoaluminophosphates, respectivement notés MeAPO₄ et MeSAPO₄, sont constitués d'atomes d'aluminium (A), de phosphore (P), d'oxygène (O), de silicium (S) pour MeSAPO₄, et de cations métalliques Me = Mg²⁺, Mn²⁺, Fe^{2+,3+}, Co²⁺, Zn²⁺ et Ti⁴⁺. Ils ont été reportés par Messina *et al.* [5], Wilson *et al.* [6] et Flanigen *et al.* [7] en 1985 et 1986.

Dans ce travail, et afin d'obtenir des catalyseurs hétérogènes possédant des propriétés acides et redox qui absorbent la lumière visible, nous proposons d'améliorer les propriétés du SAPO₄₋₅ de deux façons :

- en le dopant avec des atomes de fer et/ou de titane dans sa charpente ;
- en l'imprégnant avec des oxydes de titane ou de fer.

Dans ce chapitre sont tout d'abord présentées les méthodes de préparation des catalyseurs (partie 2). Les propriétés structurales et physico-chimiques sont ensuite explorées avec différentes techniques de caractérisation physico-chimiques pour les silicoaluminophosphates dopés au titane et/ou fer (partie 3), imprégnés avec l'oxyde de titane (partie 4) et imprégnés avec l'oxyde de fer (partie 5).

II Préparation des catalyseurs

Dans ce travail, deux séries de matériaux à base de SAPO₄₋₅ contenant du fer et/ou du titane ont été préparées à partir des deux méthodes suivantes :

- dopage Fe, Ti et co-dopage Fe/Ti par substitution isomorphe dans un tamis moléculaire microporeux de type silicoaluminophosphate dans la phase AFI (SAPO₄₋₅) ;
- imprégnation par des oxydes de fer ou de titane sur le support microporeux SAPO₄₋₅ à différents taux.

La méthode de préparation des catalyseurs comporte plusieurs étapes et chaque étape a été effectuée soigneusement : à l'abri de l'humidité, loin de toute source de contamination et en contrôlant la précision des pesées.

II.1 Préparation des catalyseurs dopés**II.1.1 Les réactifs**

Les différents réactifs (sources minérales et organiques) utilisés pour la synthèse des catalyseurs dopés sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: Réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs dopés.

| Elément | Réactifs (sources) | Pureté | Fournisseur |
|------------------------------|--|---------------|--------------------|
| Aluminium | Isopropylate d'aluminium Al[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ | 98% | Fluka |
| Phosphore | Acide orthophosphorique H ₃ PO ₄ | 85% | Prolabo |
| Silicium | Gel de silice SiO ₂ | 99% | Aldrich |
| Fer | Chlorure de fer(III) hexahydraté FeCl ₃ , 6H ₂ O Chlorure de fer(II) tétrahydraté FeCl ₂ , 4H ₂ O | 99% | Merck |
| Titane | Isopropylate de titane Ti[(CH ₃) ₂ CHO] ₄ | 97% | Alfa Aesar |
| Structurant organique | Triéthylamine N(CH ₂ CH ₃) ₃ | 98% | Fluka |

II.1.2 Protocole de synthèse

Quatre types de catalyseurs à base de silicoaluminophosphate microporeux ont été synthétisés : les catalyseurs non dopés (SAPO₄₋₅), dopés au fer (FAPSO₄₋₅), dopés au titane (TAPSO₄₋₅) et co-dopés avec le fer et le titane (FTAPSO₄₋₅). Les catalyseurs de type FTAPSO₄₋₅ n'ont jamais été étudiés antérieurement et sont proposés dans ce travail pour évaluer l'effet synergique des propriétés dopantes du silicium, du fer et du titane. Le dopage a été réalisé par substitution isomorphe lors de la synthèse hydrothermale.

La méthode de synthèse est inspirée des travaux de Wilson et Messina [3][5,6]. Elle repose sur la préparation d'un hydrogel par mise en contact des différentes sources d'éléments nécessaires à la formation de la structure recherchée dans un milieu aqueux et sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon est placé dans un autoclave en acier inoxydable (Figure II.1). Ce réacteur a une capacité de 90 ml et ne doit être rempli, au maximum, qu'au 2/3 afin d'éviter toute surpression due à la dilatation de la solution [8].

Le réacteur est fermé hermétiquement et maintenu, sans agitation, à une température de 90°C pendant 96 h. Lors de cette étape, appelée murissement, apparaissent les premiers germes par réorganisation chimique et structurale.



Figure II. 1: Réacteur utilisé pour la synthèse des catalyseurs.

Après le murissement, la triéthylamine est ajoutée goutte à goutte au gel obtenu. Après 2 h d'agitation, le mélange est remis en autoclave et placé dans une étuve préchauffée à la température de cristallisation (200°C) pendant 24 h. Le réacteur est ensuite sorti de l'étuve et refroidi dans un bain de glace pour arrêter la réaction.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs MeSAPO₄₋₅ et Me/SAPO₄₋₅

Les poudres obtenues sont lavées, filtrées puis séchées à l'étuve à une température comprise entre 80°C et 100°C pendant 24 h. A l'issue de cette étape, les échantillons sont désignés « issus de synthèse ».

Les échantillons issus de synthèse sont par la suite calcinés sous air à 550°C pendant 4 h, après une montée en température de 2,5°C/min. Ce traitement thermique permet de libérer les pores par élimination des molécules d'eau et de la matière organique occluse. En fin de traitement, on obtient des catalyseurs déshydratés qui sont inévitablement réhydratés à l'air libre.

La composition molaire du gel de départ ainsi que les conditions de synthèse des catalyseurs dopés sont reportées dans le tableau II.2. Le procédé de synthèse est représenté schématiquement à la figure II.2.

Tableau II. 2: Compositions molaires des gels (*R* = structurant organique), températures et temps de mûrissement et de cristallisation, compositions attendues (théoriques) des catalyseurs dopés.

| Catalyseurs : | | SAPO ₄₋₅ | FAPSO ₄₋₅ | TAPSO ₄₋₅ | FTAPSO ₄₋₅ |
|----------------------|--------------------------------|---|---|---|---|
| Gel réactionnel | Al ₂ O ₃ | 1 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| | P ₂ O ₅ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | SiO ₂ | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0 | 0,1 | 0 | 0,2 |
| | TiO ₂ | 0 | 0 | 0,1 | 0,2 |
| | R | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| | H ₂ O | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Mûrissement | T(°C) | - | 90 | - | 90 |
| | t(h) | - | 96 | - | 96 |
| Cristallisation | T(°C) | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | t(h) | 24 | 24 | 24 | 24 |
| Composition attendue | | Si _{0,048} Al _{0,478} P _{0,476} O ₂ | Si _{0,048} Fe _{0,048} Al _{0,428} P _{0,476} O ₂ | Si _{0,049} Ti _{0,024} Al _{0,439} P _{0,488} O ₂ | Si _{0,043} Fe _{0,087} Ti _{0,043} Al _{0,391} P _{0,435} O ₂ |

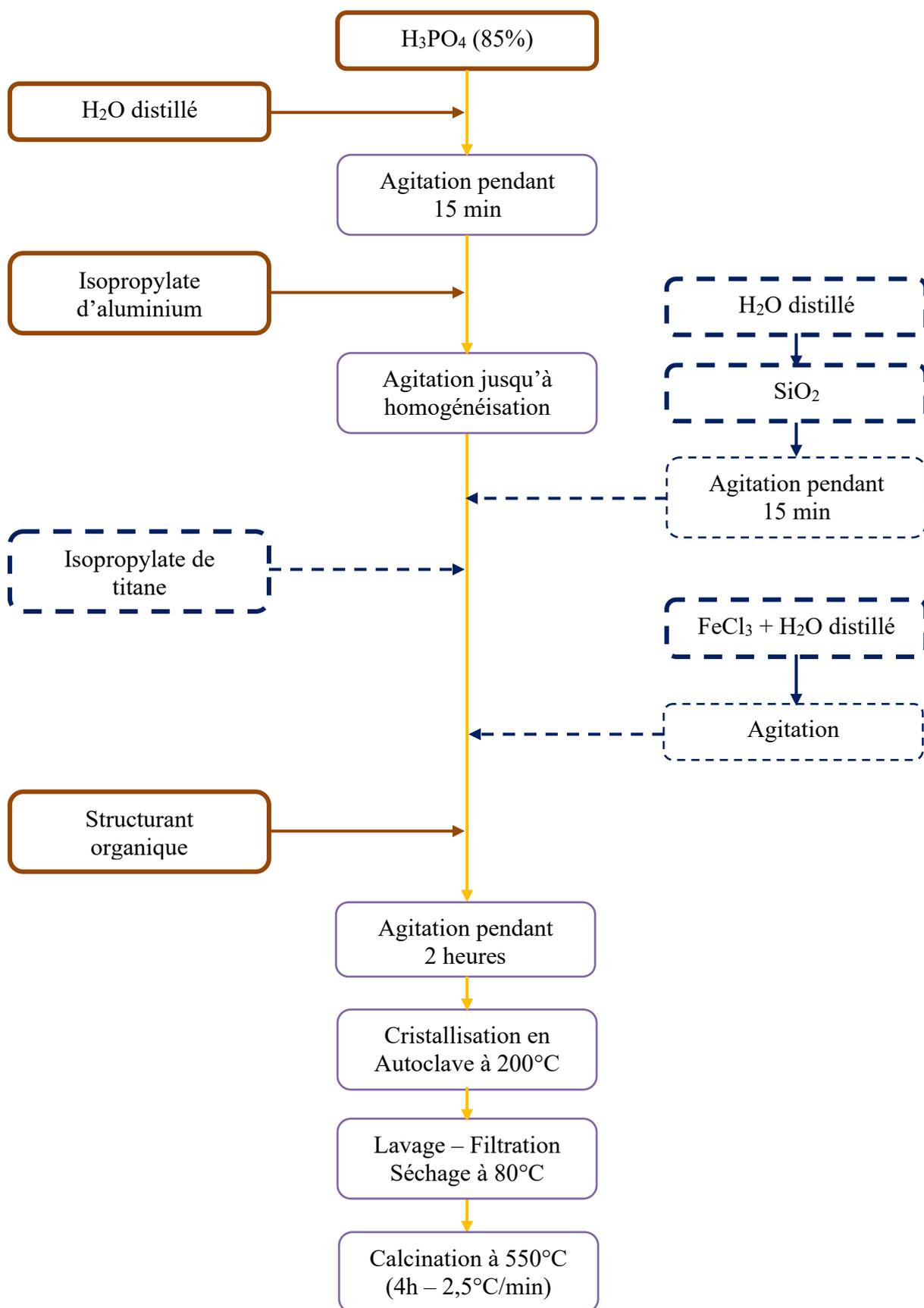


Figure II. 2: Schéma résumant la synthèse des catalyseurs dopés.

II.2 Préparation des catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, constituant la substance active, répartie sur un support qui apporte ses propriétés mécaniques, texturales et éventuellement catalytiques. La substance active a une surface spécifique élevée et renferme des éléments métalliques oxydés ou non. La surface spécifique peut dépendre des propriétés de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. Ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de réaction. De plus, leur utilisation permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs.

Dans ce travail, nous avons choisi le SAPO₄₋₅ comme support pour préparer deux séries de catalyseurs supportés, à savoir, TiO₂/SAPO₄₋₅ et Fe/SAPO₄₋₅. Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation qui est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Elle consiste à dissoudre une quantité connue de sel métallique dans un volume approprié de solvant organique. Les masses des précurseurs et les solvants organiques utilisés sont regroupés dans le tableau II.3. Le mélange est introduit par la suite, goutte à goutte, dans un bécher contenant 2 g de poudre de SAPO₄₋₅ sous agitation régulière. Après évaporation du solvant à température ambiante, le support imprégné est séché à l'étuve, à 80°C pendant 24 h, avant d'être calciné sous air à 500°C pendant 3 h. Le protocole opératoire est illustré à la figure II.3.

***Tableau II. 3:** Quantités de précurseurs métalliques et de solvants organiques utilisées pour la préparation des différents catalyseurs imprégnés à partir de 2 g de SAPO₄₋₅. Les pourcentages représentent les masses relatives de Fe ou TiO₂ par rapport à SAPO₄₋₅.*

| Catalyseurs | Précurseurs métalliques | | Solvants organiques | |
|---|-------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| | Chlorure de fer(II) (g) | Isopropylate de titane (ml) | Fe/SAPO ₄₋₅ | TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ |
| 20% (Fe ou TiO ₂)/SAPO ₄₋₅ | 1,43 | 1,52 | | |
| 30% (Fe ou TiO ₂)/SAPO ₄₋₅ | 2,15 | 2,29 | | |
| 40% (Fe ou TiO ₂)/SAPO ₄₋₅ | 2,86 | 3,05 | Ethanol | Ethylène glycol |
| 50% (Fe ou TiO ₂)/SAPO ₄₋₅ | 3,58 | 3,82 | | |

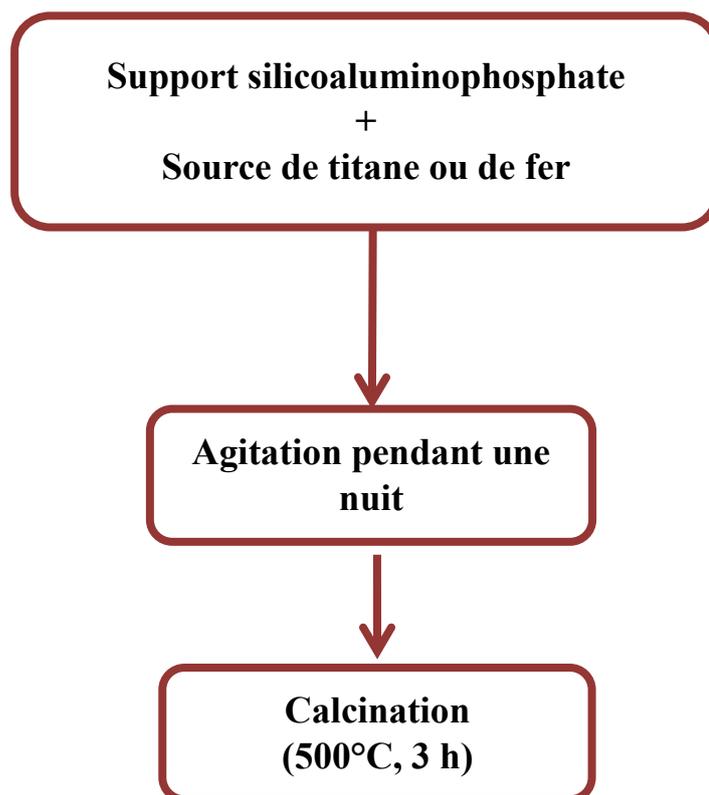


Figure II. 3: Synthèse des catalyseurs supportés.

III Caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés

Afin de comprendre les performances catalytiques, l'activité et la nature des sites actifs, il a été nécessaire d'avoir recours à différentes techniques de caractérisation. L'analyse des données expérimentales a permis d'étudier la structure, la texture, la morphologie et les propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Les techniques employées sont la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à réflexion atténuée (ATR) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse morphologique, associée à la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDS) comme analyse élémentaire. L'étude texturale par adsorption-désorption de l'azote à 77 K a été réalisée pour déterminer la surface spécifique et la porosité. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur les catalyseurs dopés issus de synthèse afin de vérifier la stabilité thermique. Par ailleurs, pour mieux explorer la structure des catalyseurs synthétisés, en particulier l'environnement local des métaux de transition insérés (Ti et Fe), nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectron X (XPS) et la spectroscopie UV/visible à réflexion diffuse (DRS). Cette dernière technique a aussi permis de déterminer certaines

propriétés optiques. Enfin, les catalyseurs contenant du fer ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe pour déterminer les états de valence des atomes de fer. Toutes ces techniques sont décrites dans l'annexe de ce document. Les trois parties suivantes concernent la caractérisation des catalyseurs dopés, imprégnés au titane et imprégnés au fer.

III.1 Caractérisations des catalyseurs SAPO₄-5 dopés au fer et/ou titane

III.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer la perte de masse des échantillons issus de synthèse (non calcinés), sous atmosphère contrôlée, en fonction de la température. Les enregistrements ont été effectués avec un thermo-analyseur NETZSCH STA 449F1 entre 25°C et 1000°C. Chaque échantillon (m ≈ 20 mg) était introduit dans un creuset en alumine placé dans une enceinte chauffante. Un creuset de référence, également en alumine, a permis de suivre les variations massiques. Les analyses ont été effectuées sous un flux continu d'air avec une montée en température fixée à 10°C/min.

Les courbes thermogravimétriques enregistrées sous air des catalyseurs dopés au fer et/ou au titane issus de synthèse sont présentées à la figure II.4.

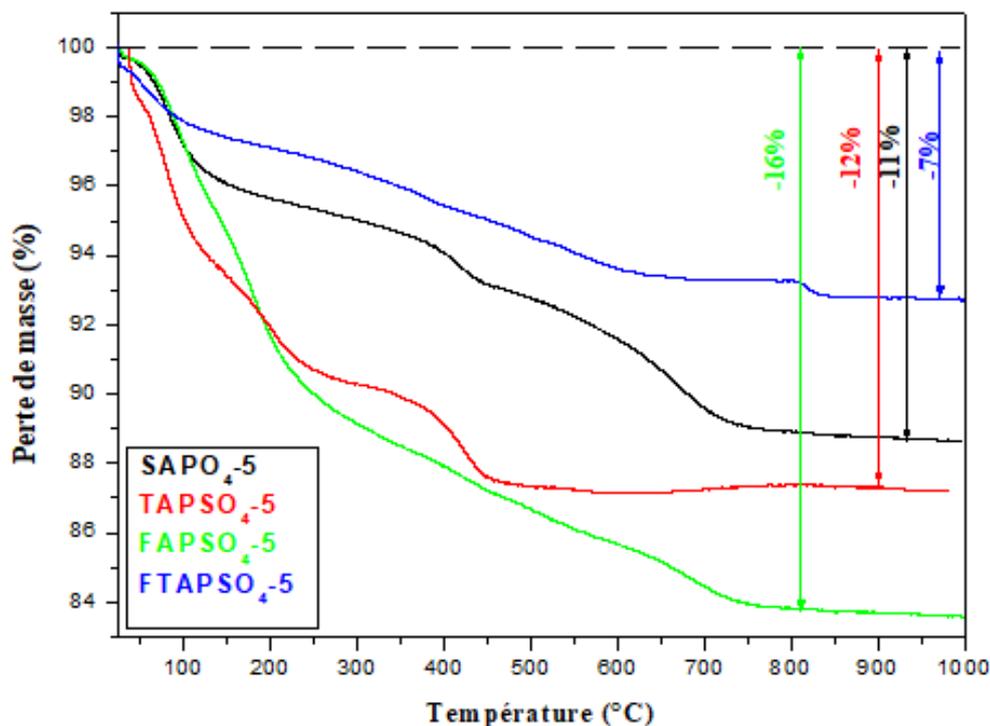


Figure II. 4: Courbes ATG des catalyseurs dopés.

Tout d'abord, nous pouvons noter sur les thermogrammes obtenus que les matériaux présentent une assez bonne stabilité thermique à haute température et une perte de masse qui ne dépasse pas 16%.

Lorsque la température augmente jusqu'à 200°C, les matériaux synthétisés perdent entre 3% et 9 % de masse en fonction du dopage, ce qui est principalement dû à l'élimination de l'eau et d'une partie de la matière organique occluse. L'évolution de la perte de masse jusqu'à 100°C (~5%) suggère que l'insertion des éléments métalliques dans la charpente du SAPO₄₋₅ n'a pas d'effet significatif sur l'hydrophilicité des matériaux préparés.

L'évolution des courbes de perte de masse entre 200°C et 550°C est principalement due à l'élimination totale de la matière organique : structurant organique, source d'aluminium, source de titane, etc. Les réactions se déroulent selon différents mécanismes qui dépendent de la nature du métal inséré [9].

Au-delà de 550°C (température de calcination utilisée), SAPO₄₋₅ est stable thermiquement alors que les autres matériaux montrent une légère perte de masse (2,5% - 6%) jusqu'à 850 °C. Celle-ci est probablement due à la désorption de petites molécules gazeuses (O₂, CO₂, N₂, etc.) [10] et/ou à la décomposition des résidus organiques restant piégés dans les micropores.

Ces différents phénomènes de perte de masse sont en accord avec les résultats de Auwal *et al.* [11] pour la dégradation thermique sous air d'échantillons à base de SAPO₄₋₅. Les catalyseurs dopés qui sont synthétisés dans ce travail sont donc stables jusqu'à 550°C sans modification notable de leur composition chimique

III.1.2 Diffraction des rayons X

Les catalyseurs obtenus après calcination ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ entre 8° et 90° avec un diffractomètre à poudre Philips X'PERT équipé d'une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,541$ nm). Cette technique a été utilisée pour identifier les phases cristallines (phases principales et impuretés) et analyser leur cristallinité. Pour ce faire, les diffractogrammes obtenus pour les matériaux calcinés ont été comparés aux diffractogrammes de référence de la base de données PDF2 du logiciel X'Pert High Score Plus.

Les diffractogrammes des catalyseurs SAPO₄₋₅, TAPSO₄₋₅, FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, sont présentés à la figure II.5. Ils sont tous similaires et toutes les raies peuvent être indexées

avec la structure hexagonale (*P6cc*) caractéristique des phases de type AFI comme SAPO₄₋₅ [3]. Il n'y a pas de raies caractéristiques d'impuretés cristallines comme des oxydes de silicium, de fer ou de titane. Dans la limite de détection de la DRX, les catalyseurs dopés présentent donc une grande pureté et les éléments Si, Fe et Ti sont insérés dans la charpente aluminophosphate. La faible largeur des pics montre la bonne cristallinité des échantillons (tableau II.4).

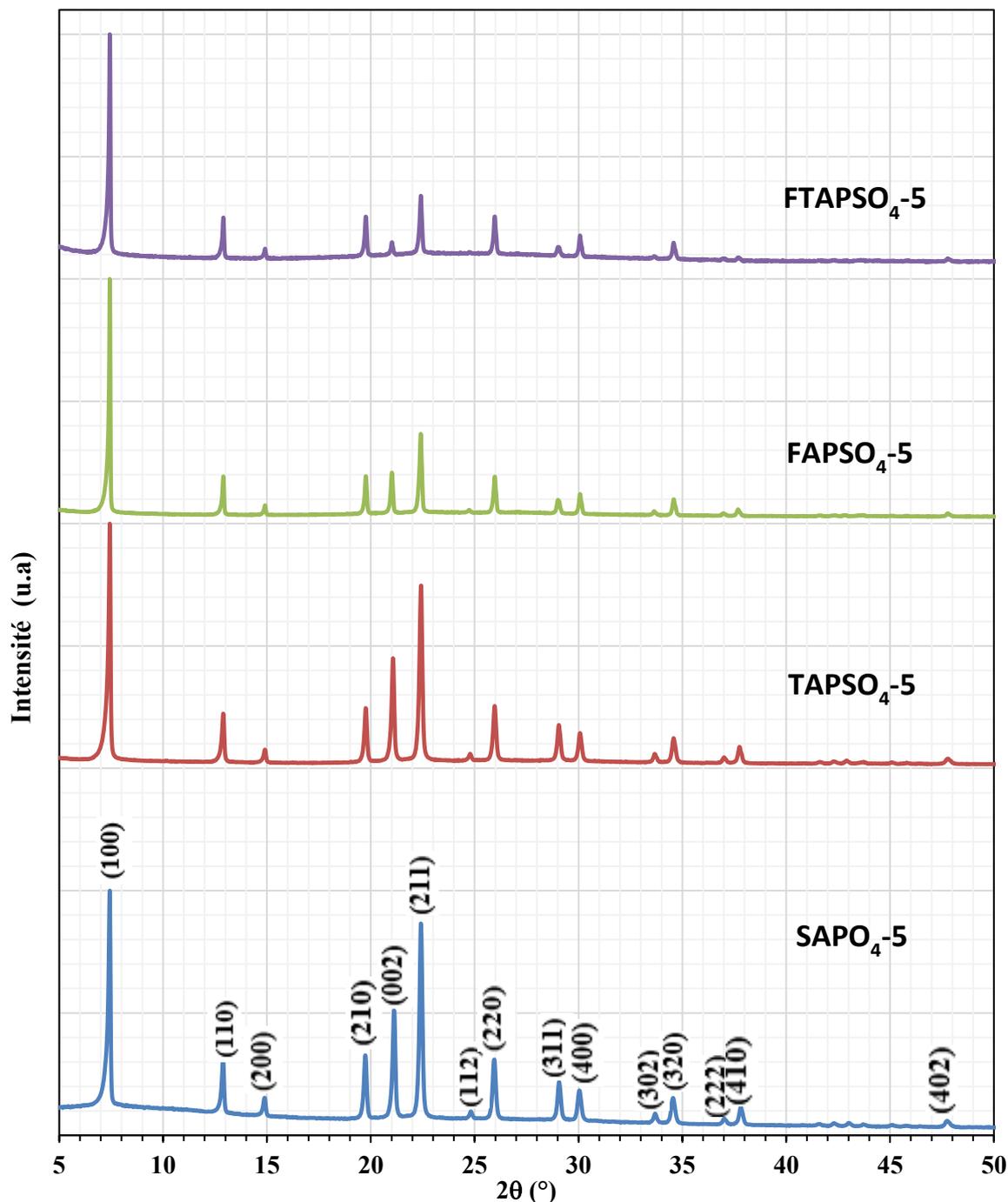


Figure II. 5: Diagrammes de diffraction de rayons X des catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés.

Les paramètres de maille ont été calculés pour évaluer de possibles variations en fonction du dopage. Ces paramètres sont obtenus à partir de la relation entre la distance inter-réticulaire d_{hkl} pour un plan (hkl) et les paramètres a et c de la maille hexagonale :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.1})$$

Le calcul a été effectué pour les six premières raies de diffraction : (100), (110), (200), (210), (002), (211). Les valeurs moyennes de a et c sont regroupées dans le tableau II.4.

Par ailleurs, le diamètre moyen des domaines cohérents a été estimé grâce à l'équation de Scherrer :

$$Dc = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Avec Dc : diamètre des domaines cohérents ou des cristallites,

K : constante de forme ($\approx 0,94$) exprimée en Angström,

λ : longueur d'onde de la source (pour le cuivre $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$),

θ : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg) exprimé en radian,

β : largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) exprimée en radian,

Le calcul de Dc a été effectué pour les six premières raies de chaque phase et les largeurs à mi-hauteur ont été évaluées à l'aide du logiciel X'PERT HighScore Plus.

Tableau II. 4: Paramètres de maille et taille moyenne des domaines cohérents des catalyseurs dopés.

| Catalyseur | a(Å) | c(Å) | c/a | α (°) | γ (°) | V (Å ³) | Dc (nm) |
|-----------------------|----------|---------|-------|--------------|--------------|---------------------|---------|
| SAPO ₄₋₅ | 13,77(6) | 8,44(1) | 0,613 | 90 | 120 | 1386(12) | 85 |
| TAPSO ₄₋₅ | 13,71(2) | 8,43(6) | 0,615 | 90 | 120 | 1372(14) | 90 |
| FAPSO ₄₋₅ | 13,72(1) | 8,48(9) | 0,618 | 90 | 120 | 1382(14) | 99 |
| FTAPSO ₄₋₅ | 13,74(1) | 8,42(2) | 0,613 | 90 | 120 | 1376(6) | 110 |

Les valeurs des paramètres de maille varient peu en fonction du dopage si on considère les incertitudes de mesure. L'insertion des métaux de transition dans la structure SAPO₄₋₅ a donc une faible influence sur les dimensions et le volume de la maille. Ces valeurs sont similaires aux paramètres de référence reportés pour la phase AFI [12] : $a = b = 13,77 \text{ \AA}$, $c = 8,37 \text{ \AA}$.

Le rapport c/a est presque constant pour tous les matériaux, ce qui reflète l'absence de distorsion significative du réseau liée au dopage.

La taille des domaines cohérents ou cristallites est comprise entre 85 et 110 nm. Il s'agit toutefois d'une évaluation approximative en raison de la simplicité de la relation de Scherrer qui néglige certains effets comme les contraintes. On peut donc considérer que la taille est d'environ 100 nm et varie peu d'un matériau à l'autre.

III.1.3 Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe

La spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe a été utilisée pour obtenir des informations sur la nature du fer dans les catalyseurs FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅. Les spectres Mössbauer ont été mesurés à température ambiante avec des vitesses variant entre -4 mm/s et +4 mm/s. Les spectres obtenus sont représentés à la figure II.6.

Les spectres des deux catalyseurs dopés avec du fer, FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, sont similaires et constitués d'un doublet légèrement asymétrique. Les spectres ont été ajustés en utilisant deux doublets : A, B pour FAPSO₄₋₅ et A', B' pour FTAPSO₄₋₅. Les paramètres Mössbauer : déplacement isomérique par rapport à α -Fe (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur à mi-hauteur (Γ) et contribution relative (A) sont regroupés dans le tableau II.5.

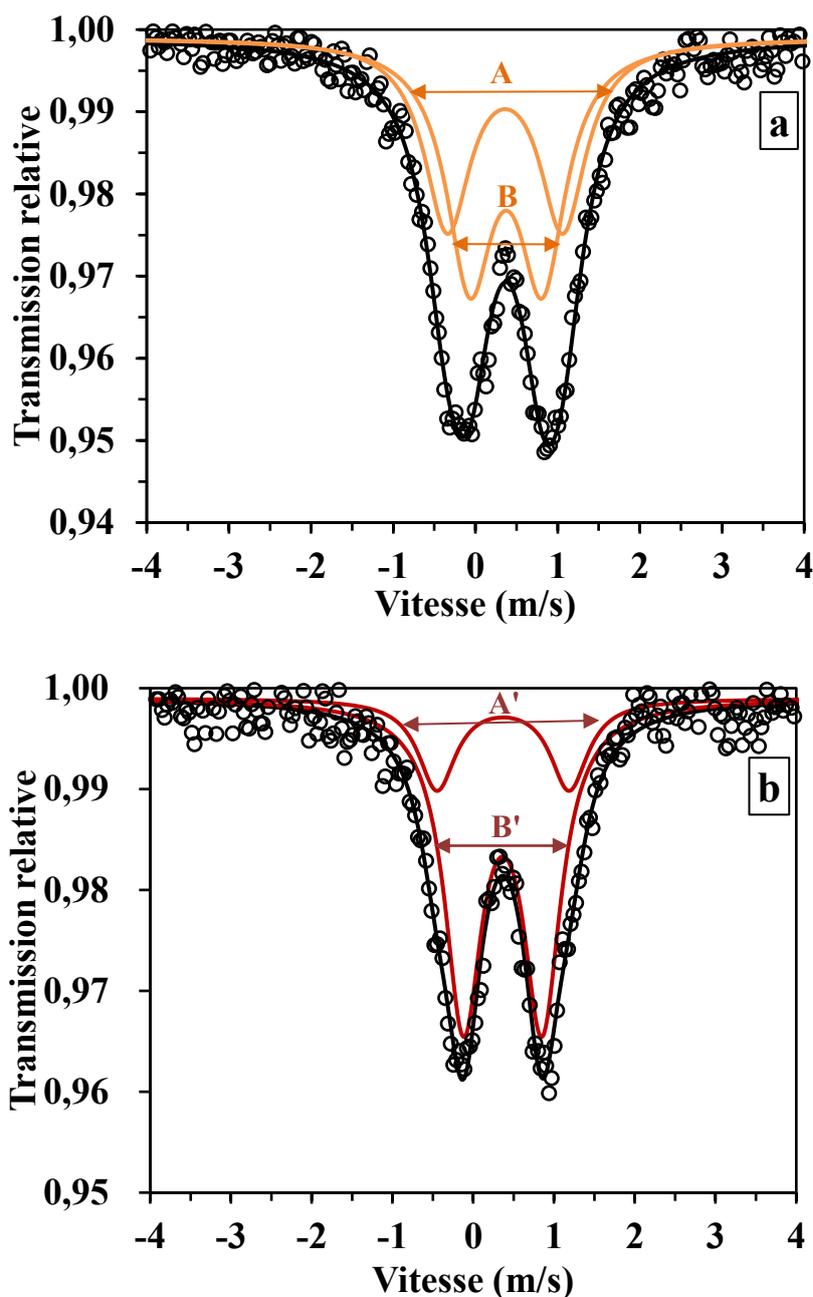


Figure II. 6: Spectres Mössbauer de FAPSO₄₋₅ (a) et FTAPSO₄₋₅ (b) reconstruits à partir de 2 doublets A/A' et B/B'.

Les valeurs des paramètres Mössbauer et l'absence de champ hyperfin sont caractéristiques de Fe³⁺ paramagnétique en environnement octaédrique [13,14]. En accord avec la DRX, ce résultat confirme l'absence d'oxyde de Fe(III) de type Fe₂O₃ qui aurait pu se former lors de la calcination sous air, mais la contribution d'hydroxydes de fer (amorphes) pourrait être envisagée. Toutefois, ces spectres reflètent principalement l'existence d'ions Fe³⁺ localisés dans la charpente de SAPO₄₋₅.

Tableau II. 5: Paramètres Mössbauer des catalyseurs dopés FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅.

| Catalyseur | Sous-spectres | δ mm/s | Δ mm/s | Γ mm/s | A (%) |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| FAPSO ₄₋₅ | A | 0,36(3) | 1,40(5) | 0,68(10) | 45(10) |
| | B | 0,37(2) | 0,88(4) | 0,68* | 55(13) |
| FTAPSO ₄₋₅ | A' | 0,37(4) | 1,64(6) | 0,56(12) | 22(14) |
| | B' | 0,37(1) | 0,97(2) | 0,56* | 78(9) |

Si les atomes de fer sont insérés dans la charpente silicoaluminophosphate par substitution isomorphe, leur coordination devrait être tétraédrique. D'après la littérature [13], l'existence de Fe³⁺ sur de tels sites nécessite une forte perturbation de la symétrie qui pourrait résulter de la présence d'atomes d'oxygène en positions interstitielles dans le réseau. Ces atomes d'oxygène seraient produits par la décomposition du structurant organique lors de la calcination. Les deux doublets utilisés pour reconstruire les spectres (A, B et A', B') ne peuvent être attribués à l'existence de deux sites cristallographiques distincts pour le fer dans la structure AFI. Ils reflètent probablement une distribution d'éclatements quadripolaires associée à la diversité des environnements autour du fer et/ou l'existence d'ions Fe(III) paramagnétiques dans des particules amorphes à l'extérieur des cristallites de FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅.

III.1.4 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

L'étude de la morphologie des cristaux et de leur surface a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope à effet de champ Hitachi S4800 à différents grossissements. Des analyses élémentaires ont été réalisées en utilisant un microanalyseur à rayons X de type Zeiss EVO HD 15. Les échantillons ont été préparés en dispersant la poudre sur un ruban adhésif en carbone. Celui-ci était déposé sur un porte-échantillon et métallisé en utilisant un métalliseur Quorum Technologies. La métallisation assure une bonne conduction permettant de réduire les effets de charge qui sont à l'origine de nombreux artefacts.

III.1.4.1 Catalyseur non dopé SAPO₄₋₅

Les micrographies MEB de SAPO₄₋₅ sont présentées à la figure II.7 pour différents grossissements.

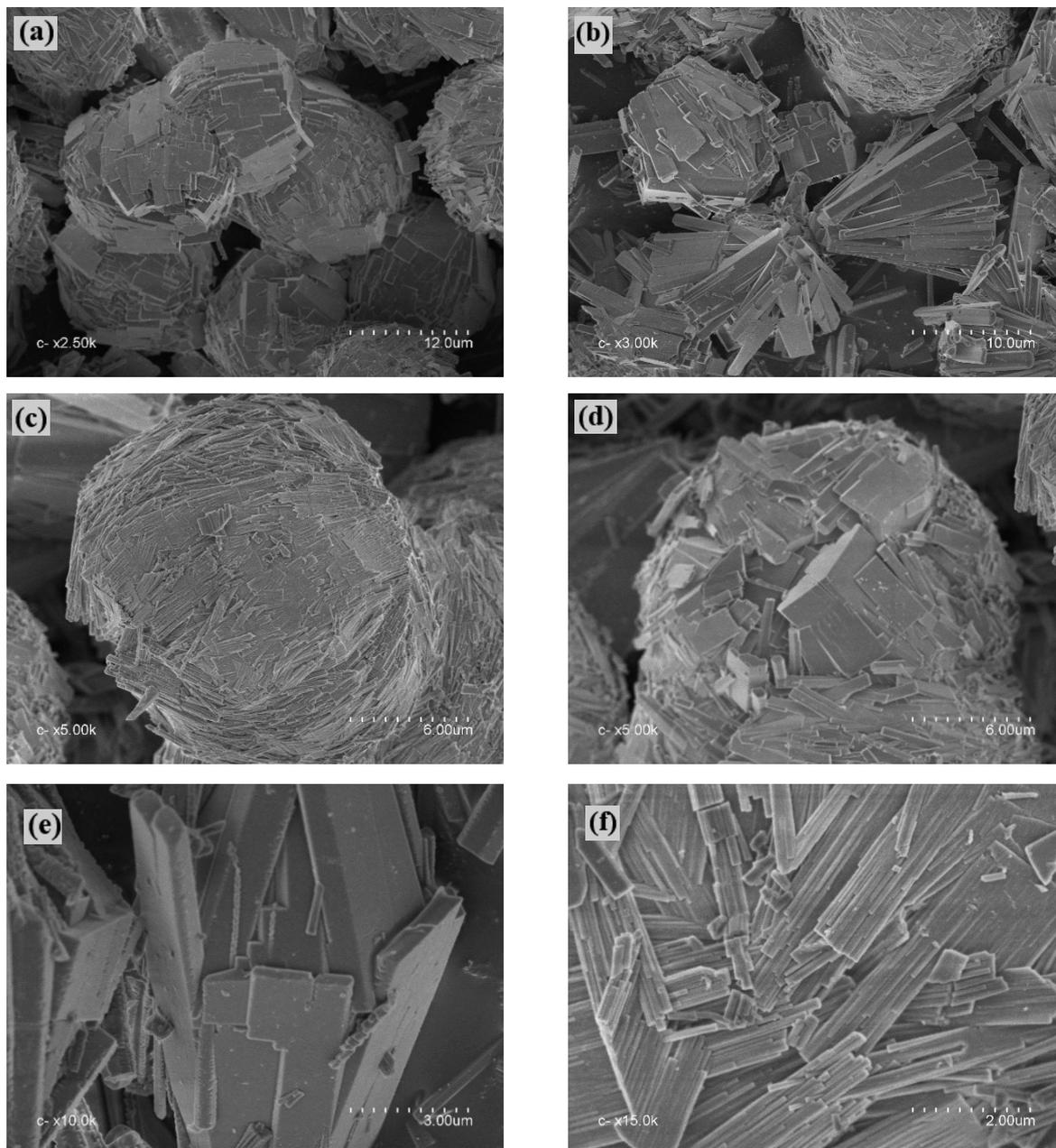


Figure II. 7: Micrographies MEB de SAPO₄₋₅ à différents grossissements.

Nous notons sur les clichés (II.7a) et (II.7b) une certaine homogénéité en contraste. Les cristaux ont la forme de plaques ou d'aiguilles et sont agglomérés en amas sphériques entrelacés (Figures II.7a et II.7c). On note également la présence d'agglomérations de lamelles en fagots (Figures II.7b et II.7e). Les sphères observées sur les clichés (II.7c) et (II.7d) semblent être formées par des cristaux de tailles et de formes différentes, principalement

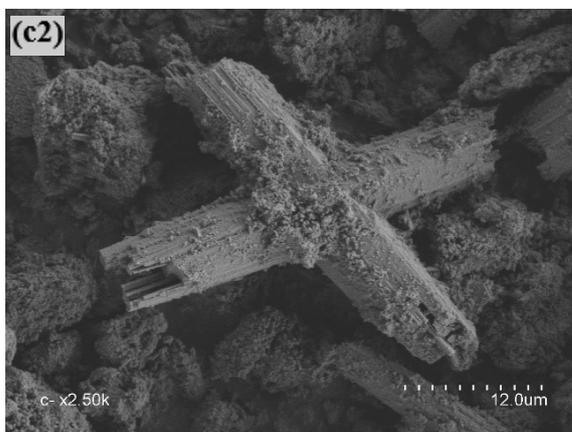
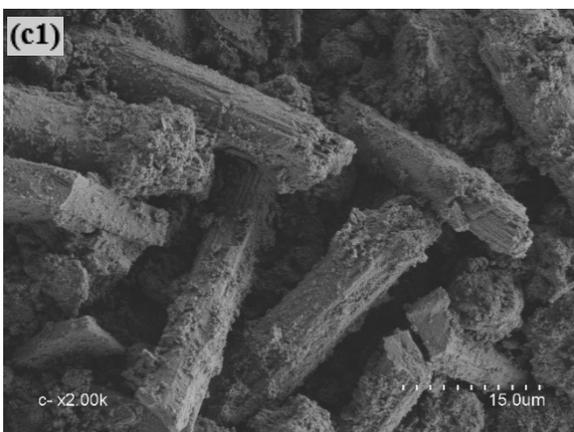
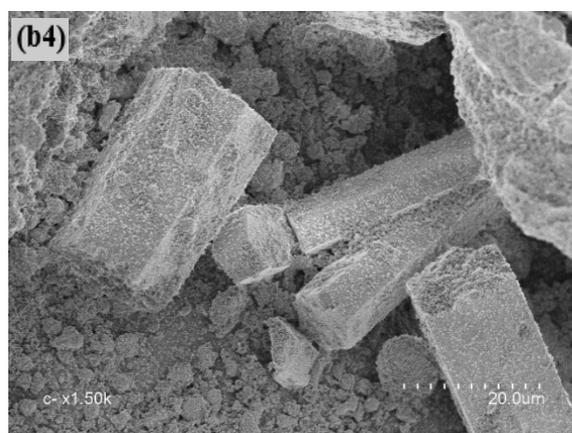
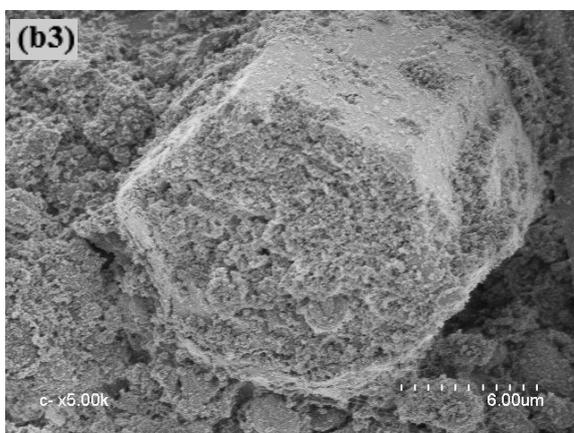
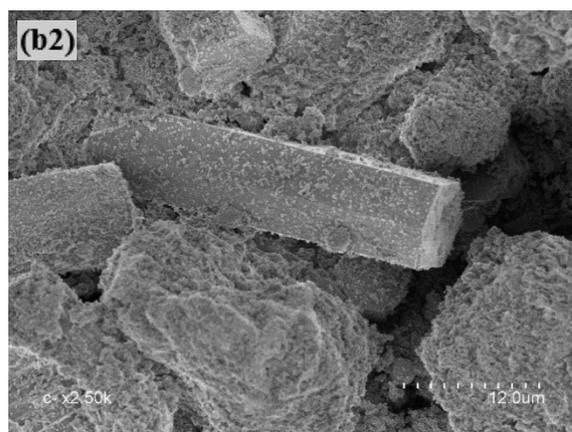
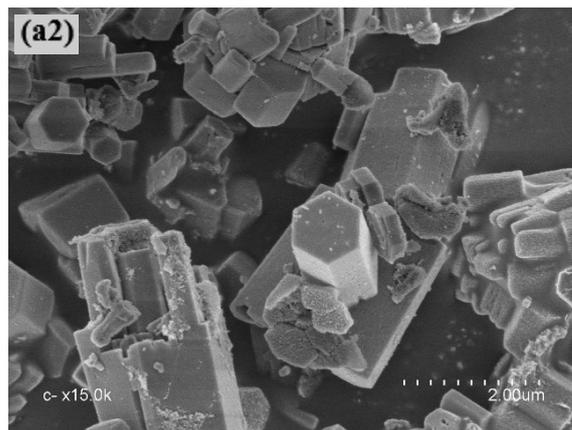
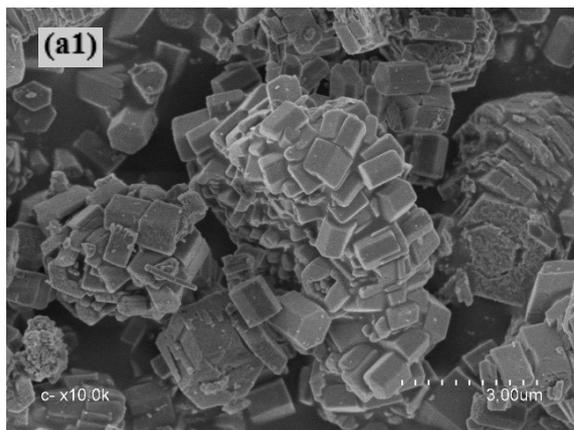
lamellaires ou parallélépipédiques. On note la présence de cristaux prismatiques à base hexagonale visibles dans la partie centrale de la micrographie (II.7d) qui sont caractéristiques de la structure hexagonale de SAPO₄₋₅ avec une croissance privilégiée suivant l'axe c. Les aiguilles pourraient aussi refléter ce type de croissance suivant l'axe c alors que les plaquettes reflèteraient des croissances suivant c et une arrête de la base hexagonale [15].

Le diamètre moyen des sphères est d'environ 20 µm. La longueur moyenne des lamelles varie entre 2 et 3 µm et le diamètre moyen des cercles circonscrits aux bases hexagonales est d'environ 1 µm. Les clichés (II.7e) et (II.7f) montrent un agrandissement des lamelles de différentes tailles et de fines aiguilles d'un diamètre moyen d'environ 0,5 µm, qui sont regroupées en fagots de longueurs variables. L'existence de cristallites de tailles et de formes très différentes reflète une cristallisation hétérogène du matériau et suggère que durant la cristallisation le processus de germination a été prépondérant sur la croissance.

III.1.4.2 Catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés au fer et/ou titane

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour les matériaux FAPSO₄₋₅, TAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ sont présentées à la figure II.8. Ces micrographies montrent que les catalyseurs dopés présentent des morphologies différentes en fonction des éléments insérés, même si la forme prismatique hexagonale typique de SAPO₄₋₅ est reconnaissable. Les cristaux sont de petite taille et s'agglomèrent sous différentes formes et selon différentes orientations, ce qui suggère une cristallisation hétérogène des particules où la germination l'emporte sur la croissance.

Pour TAPSO₄₋₅, les cristallites à base hexagonale prédominent mais montrent une croissance plus faible suivant l'axe c que pour SAPO₄₋₅. Ils s'agglomèrent en rosaces comme le montrent les deux clichés (II.8a1) et (II.8a2). Pour FAPSO₄₋₅, les clichés montrent que les cristallites de forme hexagonale sont orientées aléatoirement (Figures II.8b1-II.8b4). Le contraste de composition est bien observé, indiquant la présence de petites particules à la surface des cristallites. Comme le diffractogramme de FAPSO₄₋₅ ne montre pas d'impuretés cristallisées (cf. figure II.4), on en déduit que ces particules sont certainement amorphes et liées à la présence du fer puisqu'elles n'apparaissent ni pour SAPO₄₋₅, ni pour TAPSO₄₋₅. Leur quantité reste faible par rapport aux cristaux massifs. Les mêmes observations peuvent être faites pour FTAPSO₄₋₅ obtenu par co-dopage Fe-Ti de la structure SAPO₄₋₅ (Figures II.8c1-II.8c4), mais les cristaux présentent des morphologies différentes sous forme d'aiguilles agglomérées en fagots avec des orientations variées.



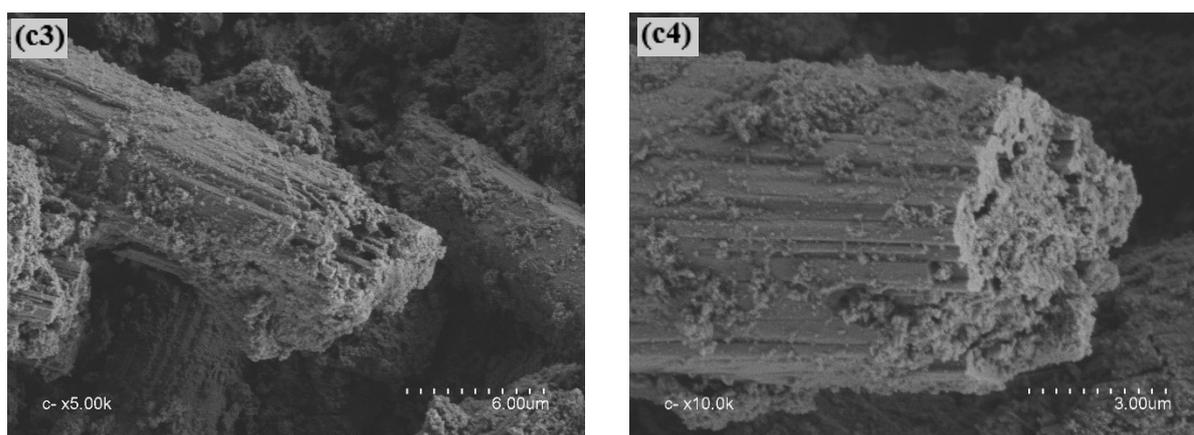


Figure II. 8: Micrographies MEB de TAPSO₄₋₅ (a1, a2), FAPSO₄₋₅ (b1-b4) et FTAPSO₄₋₅ (c1-c4).

Le dosage des éléments a été effectué par EDS (profondeur d'analyse de l'ordre du micromètre). Il confirme globalement la présence des différents cations attendus dans les catalyseurs : Al, P, Si, Ti et Fe. Les teneurs, exprimées en pourcentage atomique, pour les quatre catalyseurs SAPO₄₋₅, TAPSO₄₋₅, FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ sont regroupées dans le tableau II.6.

Tableau II. 6: Quantités atomiques (%) des éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs dopés.

| Catalyseur | Al | P | Si | Ti | Fe | Composition attendue |
|-----------------------|---------|---------|--------|--------|---------|---|
| SAPO ₄₋₅ | 52,0(9) | 44,5(9) | 3,5(7) | / | / | Si _{0,048} Al _{0,476} P _{0,476} O ₂ |
| TAPSO ₄₋₅ | 52,0(9) | 44,2(9) | 3,5(7) | 0,3(6) | / | Si _{0,049} Ti _{0,024} Al _{0,439} P _{0,488} O ₂ |
| FAPSO ₄₋₅ | 49,1(9) | 37,0(7) | 2,7(5) | / | 11,2(2) | Si _{0,048} Fe _{0,048} Al _{0,428} P _{0,476} O ₂ |
| FTAPSO ₄₋₅ | 40,2(8) | 34,6(7) | 4,2(8) | 5,0(1) | 16,0(3) | Si _{0,043} Fe _{0,087} Ti _{0,043} Al _{0,391} P _{0,435} O ₂ |

Les ordres de grandeur des quantités mesurées de Al, P et Si sont comparables aux valeurs attendues pour SAPO₄₋₅ et TAPSO₄₋₅, même si on note une différence significative et systématique du rapport [Al]/[P] (Tableau II.6). On note toutefois une valeur très faible de [Ti] pour TAPSO₄₋₅. Pour FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, les quantités de fer sont supérieures à celles attendues. L'existence du fer dans les petites particules à la surface des cristallites de

SAPO₄₋₅ dopés pourrait expliquer l'excès observé en raison de la profondeur d'analyse EDS. Les quantités de Si et Ti sont conformes pour ces deux catalyseurs dopés.

III.1.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour déterminer les états d'oxydation des cations et la composition chimique de surface (profondeur d'analyse de l'ordre de quelques nanomètres) des échantillons SAPO₄₋₅, TAPSO₄₋₅, FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅. Le spectromètre utilisé est un ESCALAB 250 de Thermo Electron. Les spectres des niveaux de cœur 2p des éléments Al, P, Si, Ti et Fe sont représentés à la figure II.9 et les valeurs des énergies de liaison sont indiquées dans le tableau II.7. Les valeurs de l'éclatement spin-orbite 2p_{1/2}-2p_{3/2} de Al, P et Si étant inférieures à 0,9 eV, on n'observe pas les deux sous-niveaux et les spectres 2p sont constitués d'un seul pic. Les énergies de liaison de chaque élément, évaluées au maximum d'intensité des pics, sont similaires pour tous les catalyseurs et caractéristiques des espèces Al³⁺, P⁵⁺ et Si⁴⁺ attendues dans SAPO₄₋₅ (cations en environnement tétraédrique) [16–21]. Les éclatements spin-orbite 2p_{1/2}-2p_{3/2} de Ti et Fe sont respectivement de 6 eV et 13 eV et les spectres des états 2p sont formés de deux pics attribués aux sous-niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2}. Les énergies de liaison sont caractéristiques de Ti⁴⁺ et Fe³⁺.

Les quantités relatives de Si⁴⁺, Al³⁺, P⁵⁺, Ti⁴⁺ et Fe³⁺ par rapport au nombre total de cations dans chaque matériau sont regroupées dans le tableau II.7. Les quantités relatives de Al et P sont similaires et toutes deux plus élevées que Si, comme observé par EDS et attendu par les synthèses. Il s'agit toutefois de tendances et on note une sur-stœchiométrie de Al par rapport à P, comme par EDS. Les quantités de fer dans FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ évaluées par XPS sont plus faibles que par EDS. Les profondeurs d'analyse de ces deux techniques (nanométrique pour XPS vs. micrométrique pour EDS) pourraient expliquer cette différence. Si les petites particules de surface sont principalement constituées de fer, alors l'évaluation EDS prend en compte toute la quantité de fer dans ces particules contrairement à la XPS qui ne mesure que les quantités en extrême surface. L'existence de ces particules ferriques pourrait être avantageuse pour les propriétés du catalyseur.

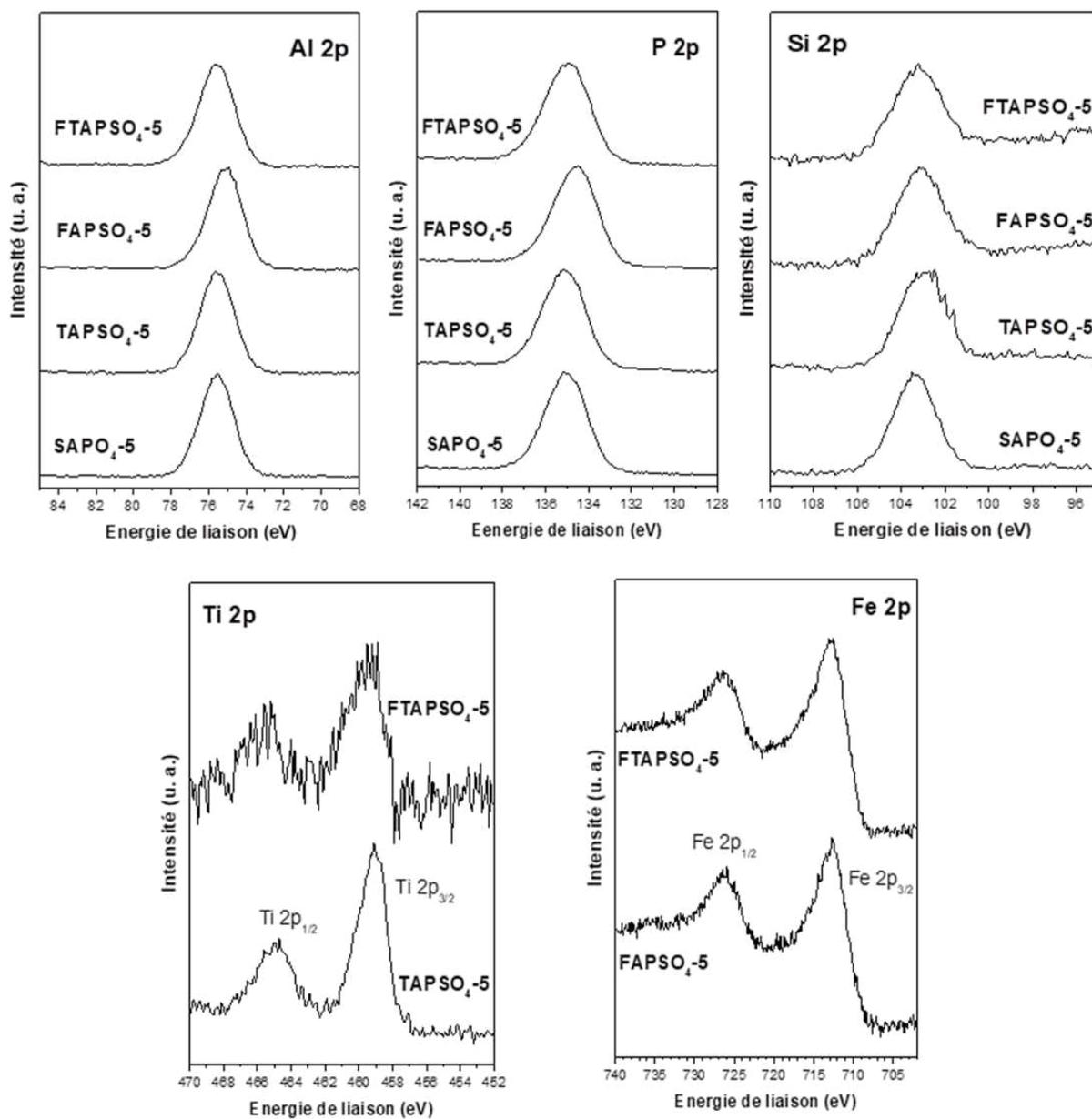


Figure II. 9: Spectres XPS des niveaux 2p de Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs dopés.

Tableau II. 7: Energies de liaison des niveaux 2p de Al, P et Si, et des niveaux 2p_{3/2} de Ti et Fe (incertitude de ~ 0,1 eV) pour les catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés. Pourcentages atomiques des cations (%at.) et rappel des compositions attendues.

| Catalyseurs : | SAPO ₄₋₅ | TAPSO ₄₋₅ | FAPSO ₄₋₅ | FTAPSO ₄₋₅ | |
|----------------------|---|---|---|---|--------|
| Al | Energie (eV) | 75,54 | 75,56 | 75,1 | 75,56 |
| | % at. | 45 | 49 | 52 | 48 |
| P | Energie (eV) | 135,01 | 135,09 | 134,57 | 134,94 |
| | % at. | 42 | 40 | 38 | 42 |
| Si | Energie (eV) | 103,38 | 103 | 103,13 | 103,25 |
| | % at. | 13 | 8 | 7 | 5 |
| Ti | Energie (eV) | / | 459,05 | / | 459,43 |
| | % at. | / | 2 | / | 2 |
| Fe | Energie (eV) | / | / | 712,56 | 712,72 |
| | % at. | / | / | 4 | 5 |
| Charge cationique | 3,97 | 3,87 | 3,86 | 3,97 | |
| Composition attendue | Si _{0,048} Al _{0,476} P _{0,476} O ₂ | Si _{0,049} Ti _{0,024} Al _{0,439} P _{0,488} O ₂ | Si _{0,048} Fe _{0,048} Al _{0,428} P _{0,476} O ₂ | Si _{0,043} Fe _{0,087} Ti _{0,043} Al _{0,391} P _{0,435} O ₂ | |

III.1.6 Analyse texturale

La caractérisation texturale des matériaux a été effectuée par adsorption et désorption de l'azote à -196°C en utilisant un analyseur de surface de type Tristar 3000 (Micromeritics, USA). Les mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et les échantillons calcinés ont été placés dans une cellule en Pyrex dégazée à pression réduite (< 10⁻⁴ torr) et à 300°C pendant 10 heures. Cette étape permet d'éliminer les molécules d'eau et d'éventuelles impuretés au sein des pores de l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption–désorption de N₂ des catalyseurs dopés au fer et/ou au titane sont présentées à la figure II.10. Ces isothermes révèlent que les quatre matériaux synthétisés présentent une texture microporeuse en accord avec l'isotherme de type I référencée dans la classification IUPAC [22]. En effet, aux faibles pressions relatives, on note une augmentation rapide du volume adsorbé de N₂, caractéristique d'une adsorption monocouche. Une très légère inclinaison du palier est observée, indiquant une adsorption

multicouche sur une surface externe. Aux pressions relatives plus élevées, des paliers d'adsorption sont observés pour SAPO₄₋₅ et TAPSO₄₋₅. Les isothermes obtenues présentent une hystérésis de type H4 pour SAPO₄₋₅ et TAPSO₄₋₅ et de type H3 pour FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, caractéristiques d'une condensation capillaire à travers l'espace intergranulaire. Les types H3 et H4 sont obtenus pour des solides divisés où les agrégats génèrent des pores en fente de taille non-uniforme (H3) ou uniforme (H4) [23].

Les propriétés texturales de ces matériaux ont été étudiées en utilisant, d'une part, le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour calculer la surface spécifique (S_{BET}) de l'adsorbant et, d'autre part, la méthode du t-plot pour déterminer la surface externe (S_{ext}) et ainsi estimer la surface microporeuse ($S_{\mu} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$) et le volume microporeux (V_{μ}). Les méthodes de calculs sont détaillées dans l'annexe et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau II.8.

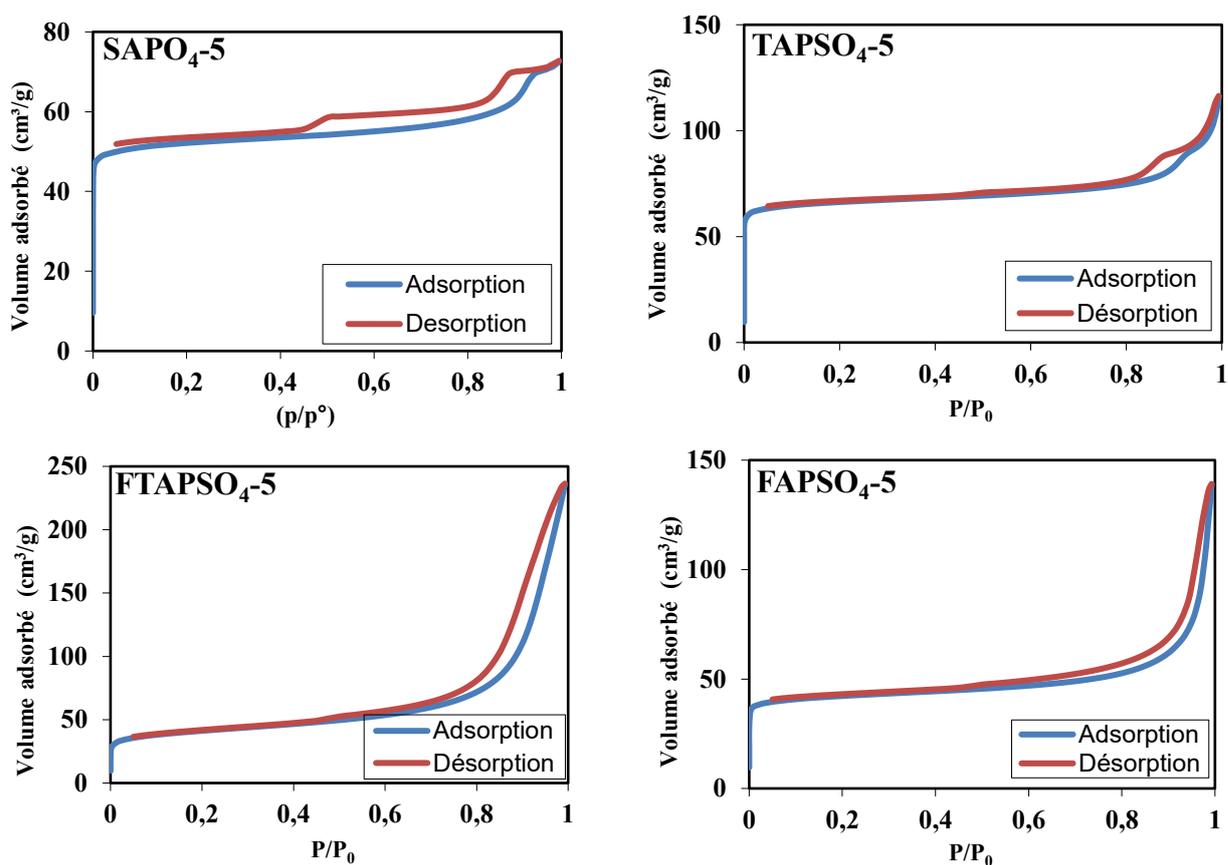


Figure II. 10: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour les catalyseurs dopés.

Tableau II. 8: Propriétés texturales des catalyseurs dopés : capacité d'adsorption C , surface spécifique S_{BET} , surface extérieure S_{ext} , surface microporeuse S_{μ} et volume des micropores V_{μ} .

| Catalyseur | C | S_{BET} (m ² /g) | S_{ext} (m ² /g) | S_{μ} (m ² /g) | V_{μ} (cm ³ /g) |
|-----------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| SAPO ₄₋₅ | 19030 | 209 | 14 | 195 | 0,075 |
| TAPSO ₄₋₅ | 21130 | 263 | 21 | 242 | 0,094 |
| FAPSO ₄₋₅ | 13000 | 164 | 24 | 140 | 0,055 |
| FTSAPO ₄₋₅ | 6790 | 149 | 63 | 86 | 0,036 |

D'après les résultats du tableau II.8, nous notons une augmentation de la surface spécifique et du volume des micropores, dans le cas où le titane est incorporé dans le SAPO₄₋₅, et une diminution lorsque le fer (avec ou sans titane) est introduit dans la charpente. Cette évolution pourrait être liée à la relation entre la surface spécifique et l'énergie d'adsorption des matériaux qui dépend (i) du taux d'insertion des espèces métalliques dans la charpente aluminophosphate, (ii) de leur nature et (iii) de leur distribution en surface [24]. Pour les catalyseurs dopés au fer, l'existence des petites particules à la surface des aluminophosphates pourrait aussi réduire l'accès aux canaux de diffusion.

Pour les catalyseurs contenant du fer, on peut prédire que FAPSO₄₋₅ qui a la surface spécifique la plus élevée et des petites particules en surface peut offrir plus de sites catalytiquement actifs et présenterait alors la meilleure efficacité.

III.1.7 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Les mesures de spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF Bruker alpha en mode de réflexion totale atténuée (attenuated total reflectance : ATR). Les spectres des catalyseurs dopés ont été mesurés dans la gamme 400-4000 cm⁻¹ et sont présentés à la figure II.11.

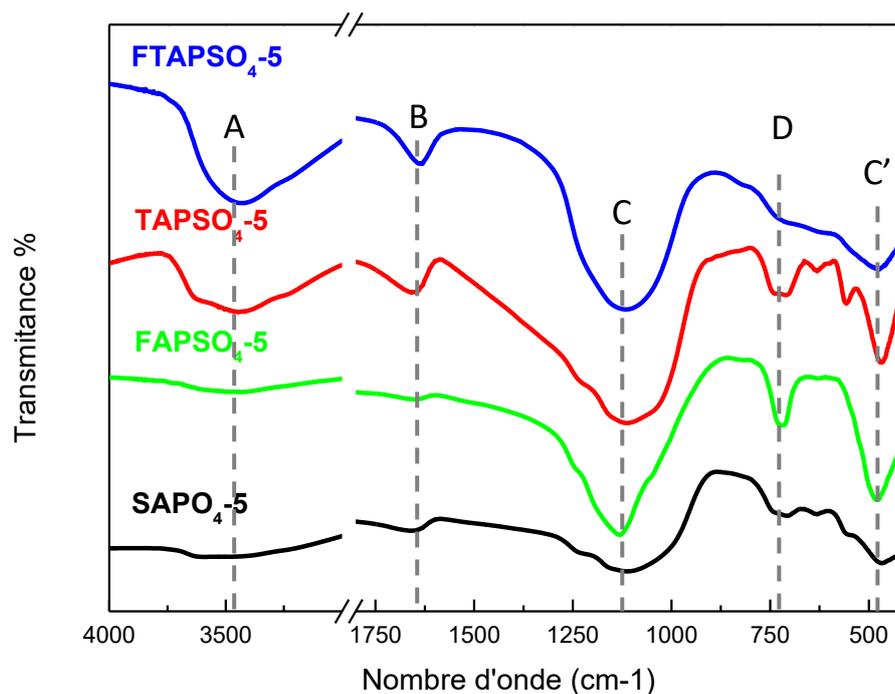


Figure II. 11: Spectres IR-ATR des catalyseurs dopés.

Les spectres IR des catalyseurs calcinés nous permettent de vérifier que la matière organique est totalement évacuée des solides après calcination. En effet, les deux bandes à 2800-3000 cm^{-1} et 1300-1400 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons C-H, sont inexistantes. Sur les spectres, la large bande d'absorption A observée à environ 3440-3610 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyles de surface qui peuvent être liés aux atomes de Ti, Fe, Al et P [25–27]. Une légère augmentation de l'intensité de cette bande est observée avec l'insertion de Ti et Fe dans la charpente du SAPO₄₋₅. Cependant, cette bande peut également être attribuée aux groupes silanol (SiOH) [28]. Une autre bande moins intense, B, observée à 1635-1660 cm^{-1} est attribuée aux modes d'élongation O-H [24] et à l'existence de molécules d'eau adsorbées [26]. La bande intense C à 1100-1128 cm^{-1} , présente dans tous les échantillons, est due aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons P-O et la bande C' observée à 475 cm^{-1} est attribuée aux déformations des liaisons O-P-O dans le tétraèdre PO₄³⁻ [29–31]. Tous les catalyseurs préparés présentent une bande d'absorption D à environ 711 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons Al-O et P-O, et éventuellement des liaisons Me-O pour les échantillons MeSAPO₄₋₅ [29][32,33].

III.1.8 Spectrophotométrie ultraviolet-visible en réflexion diffuse

III.1.8.1 Spectres d'absorbance

La spectrométrie UV-visible permet d'évaluer l'absorbance des molécules ou des particules en fonction de l'énergie des photons, ici entre 200 nm (~6,2 eV) et 800 nm (~1,5 eV). Dans cette gamme d'énergie, l'absorption des photons provoque des transitions électroniques entre les niveaux occupés (bande de valence pour les solides) et les niveaux vides (bande de conduction). Pour les particules solides, cette technique est utilisée en réflexion diffuse (diffuse reflectance spectroscopy : DRS) et les pics d'absorption correspondent généralement aux transitions entre des états de forte densité électronique. Pour les zéolithes, on obtient alors différents types d'information, par exemple, sur l'environnement des métaux de transition, sur la présence d'impuretés (oxydes) ou sur les propriétés optiques. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau Jasco V-650 avec une sphère intégrée. Les spectres obtenus en mode absorbance des catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés au fer et/ou titane sont présentés à la figure II.12.

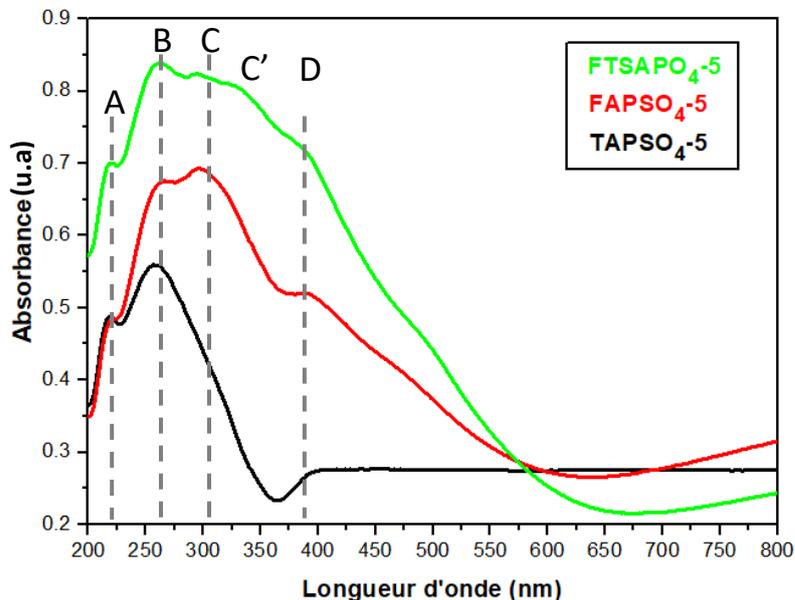


Figure II. 12: Spectres UV-visible des catalyseurs dopés.

Les trois spectres présentent trois bandes communes : A à 220 nm, B à 260 nm et C à 300 nm (épaulement pour TAPSO₄₋₅). La bande A peut être attribuée aux transitions entre le haut de la bande de valence ayant un caractère O 2p et les états vides Al 3s et 3p de la bande de conduction. Ces états reflètent les caractères liants et antiliants des interactions entre les orbitales de valence hybrides des tétraèdres AlO₄. Le pic d'absorbance peut s'interpréter comme un transfert électronique de O²⁻ vers Al³⁺ par absorption de photons [34,35].

L'origine des autres pics est plus incertaine, elle est discutée ici à partir de l'analyse bibliographique. Le pic B a été observé précédemment pour des échantillons AlPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ et attribué par Zalnjanichi *et al.* [34] à l'existence de molécules du structurant organique piégées dans les canaux. Ces auteurs montrent aussi que l'hydratation des échantillons provoque l'apparition d'autres structures entre 250 et 300 nm, ce qui pourrait correspondre ici au pic C. L'existence de plusieurs bandes A, B et C traduirait des modifications de structures électronique associées à l'existence de différents environnements pour Al³⁺ (changement de coordinance, de longueurs et angles de liaisons Al-O, de charge, etc.).

La présence des dopants, bien qu'en faible quantité, pourrait aussi contribuer aux pics d'absorption. Pour les catalyseurs contenant du titane (TAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅), la bande B à 260 nm correspond au transfert de charge de O²⁻ vers Ti⁴⁺, ce qui confirmerait l'incorporation du titane dans la charpente du SAPO₄₋₅ [25][36,37]. De plus, il n'y a pas de pics d'absorption entre 300 nm et 350 nm, confirmant l'absence de TiO₂ anatase [27] en accord avec la DRX. Pour les catalyseurs contenant du fer, les transferts de charge entre O²⁻ et Fe³⁺ pourraient aussi contribuer aux bandes A et B [38–40]. De plus, les transitions intra-atomiques d-d de Fe³⁺ en coordination tétraédrique pourraient contribuer aux bandes C, C' et D de FTAPSO₄₋₅ [41]. Ces attributions confirmeraient l'introduction du Fe³⁺ dans la charpente de FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅. Enfin, les spectres des catalyseurs dopés au fer montrent un épaulement à 470 nm qui pourrait être dû à la présence de Fe (III) octaédriques dans la phase AFI ou dans les particules extérieures observées par MEB. Il pourrait s'agir de d'oxydes ou d'hydroxydes de fer provenant de la migration des atomes de fer lors de la calcination à l'air sous haute température [41].

III.1.8.2 Détermination du gap optique

La détermination du gap optique à partir des spectres de réflectance diffuse est détaillée en annexe.

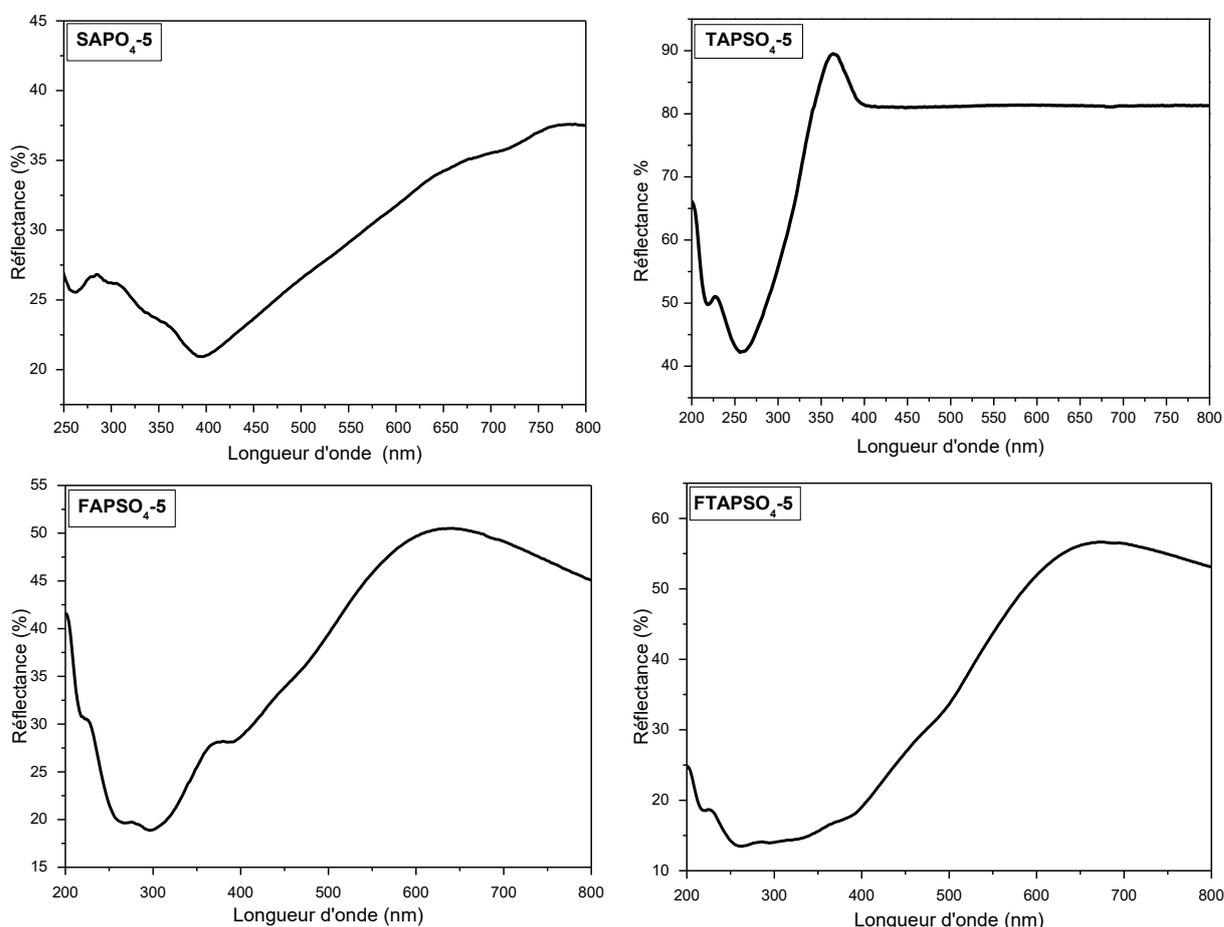


Figure II. 13: Spectres de réflectance diffuse des catalyseurs dopés

Les spectres de réflectance des catalyseurs dopés (obtenus à partir des courbes de la figure II.12) et des trois transformations permettant d'évaluer le gap optique intermédiaire E_g' , le coefficient n et le gap optique E_g sont représentés respectivement sur les figures II.13, II.14, II.15 et II.16. Les valeurs obtenues de E_g' , n et E_g sont regroupées dans le tableau II.9.

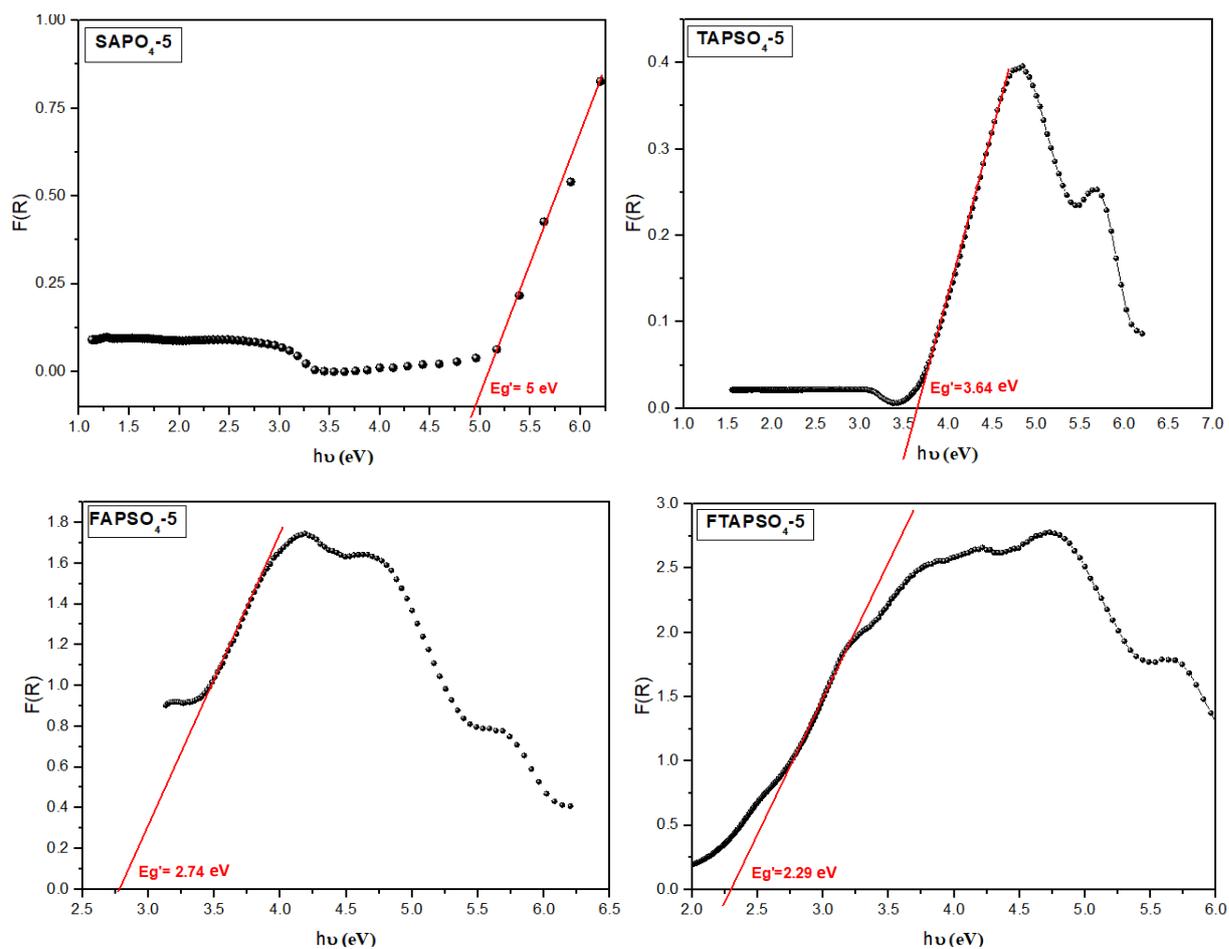


Figure II. 14: Détermination de l'énergie du gap intermédiaire E_g' des catalyseurs dopés.

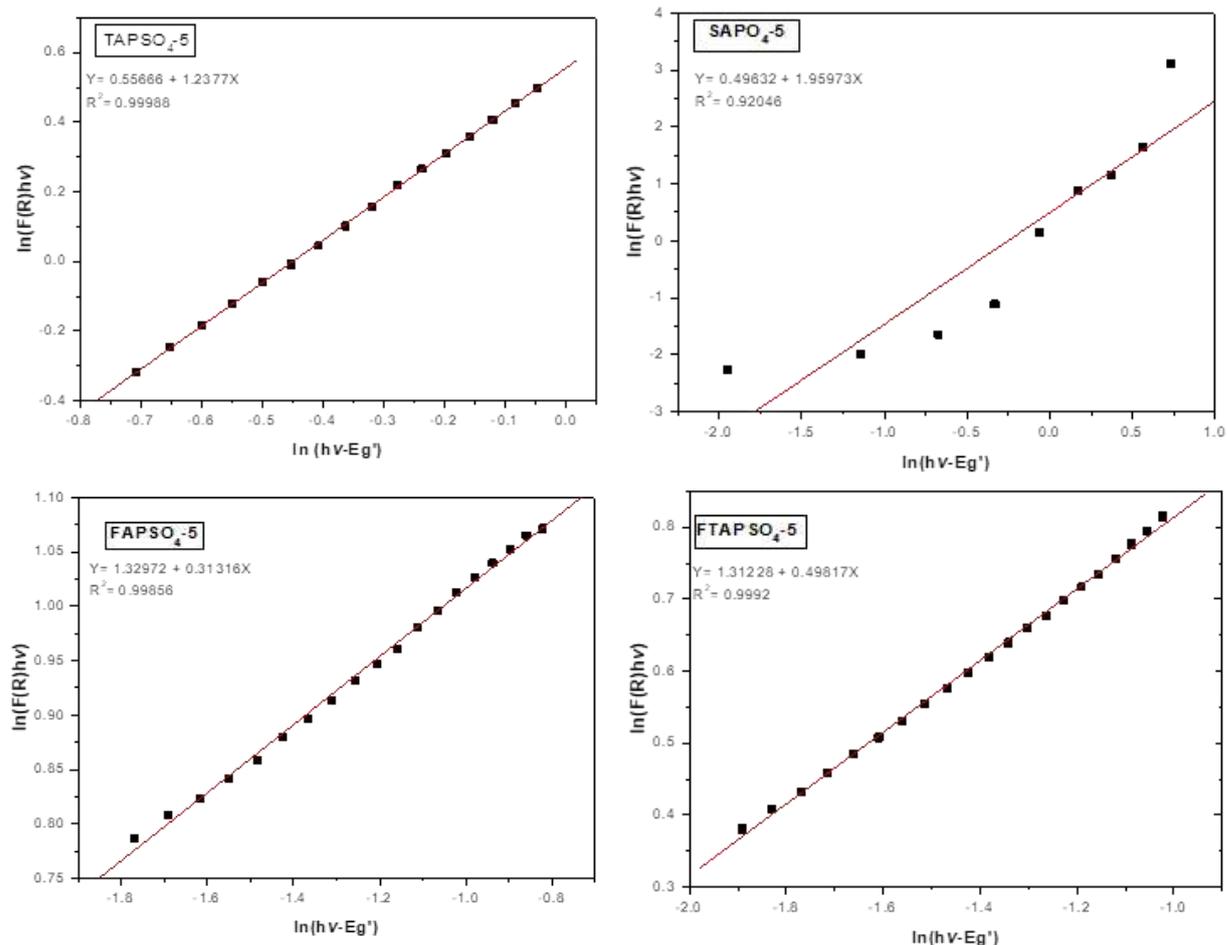


Figure II. 15 : Détermination du coefficient n pour les catalyseurs dopés.

Tableau II. 9: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E_g' , du coefficient n et de l'énergie du gap E_g des catalyseurs dopés.

| Catalyseur | E_g' (eV) | n | E_g (eV) |
|-----------------------|-------------|------|------------|
| SAPO ₄₋₅ | 5,00 | 1,95 | 3,50 |
| TAPSO ₄₋₅ | 3,64 | 1,23 | 4,05 |
| FAPSO ₄₋₅ | 2,74 | 0,31 | 2,08 |
| FTAPSO ₄₋₅ | 2,29 | 0,49 | 1,65 |

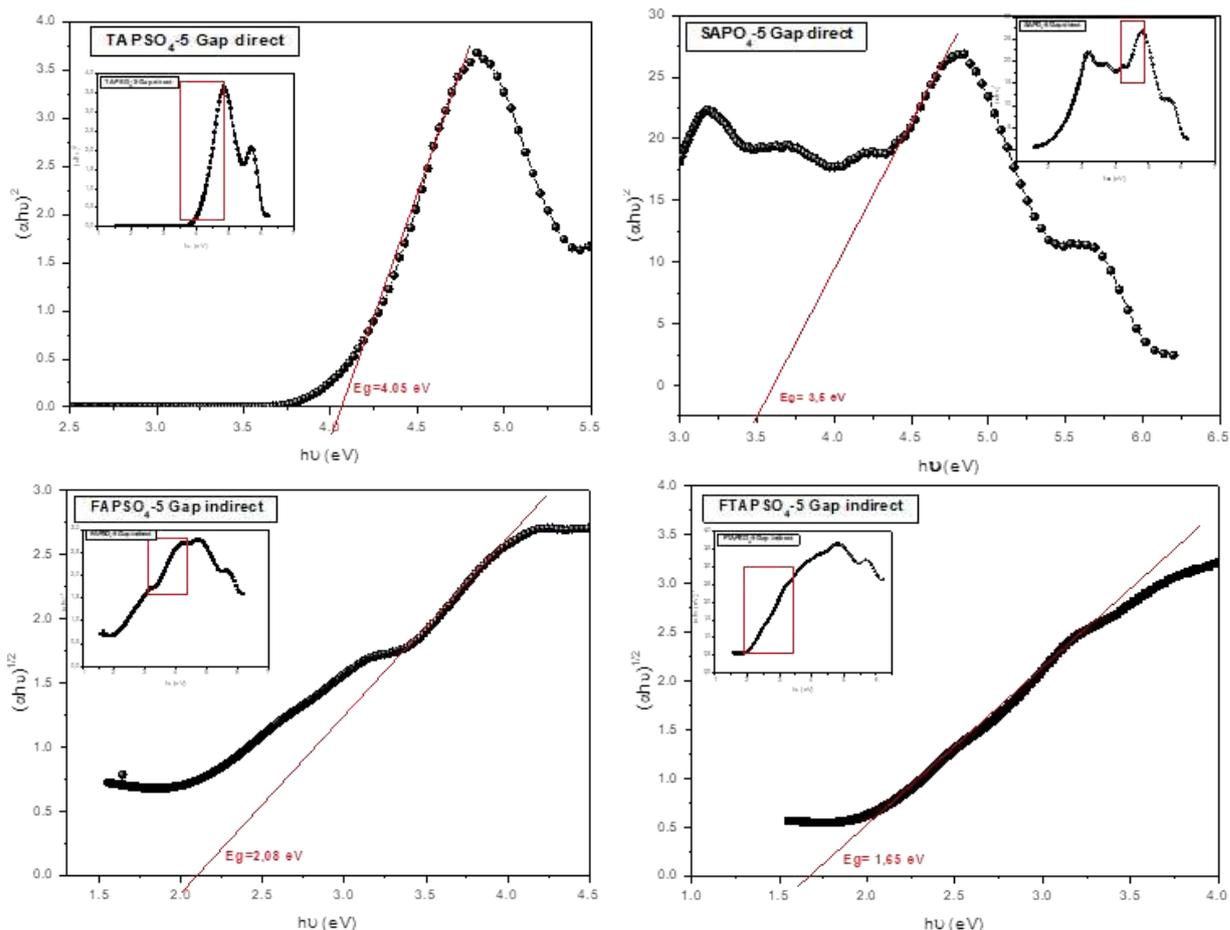


Figure II. 16 : Détermination de l'énergie du gap E_g des catalyseurs dopés.

L'analyse des spectres et les valeurs des paramètres montrent que SAPO₄₋₅ et TAPSO₄₋₅ présentent un gap direct alors que FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ ont un gap indirect. Les valeurs des gaps des différents matériaux sont inférieures à celle de AlPO₄₋₅ (valeur théorique : $E_g = 5,5$ eV) [42]. Ces résultats suggèrent l'existence de bandes d'énergie dans le gap de AlPO₄₋₅ dues aux dopants et/ou à des impuretés, comme discuté pour l'analyse de l'absorbance. Les valeurs du gap des catalyseurs dopés au fer sont les plus faibles, ce qui suggère une meilleure efficacité photocatalytique sous rayonnement visible.

III.2 Caractérisation des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane

III.2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des catalyseurs à base de SAPO₄₋₅ imprégnés à l'oxyde de titane : xTiO₂/SAPO₄₋₅, où $x = m(\text{TiO}_2)/m(\text{SAPO}_{4-5})$ est fixé lors de la synthèse, sont présentés à la figure II.17.

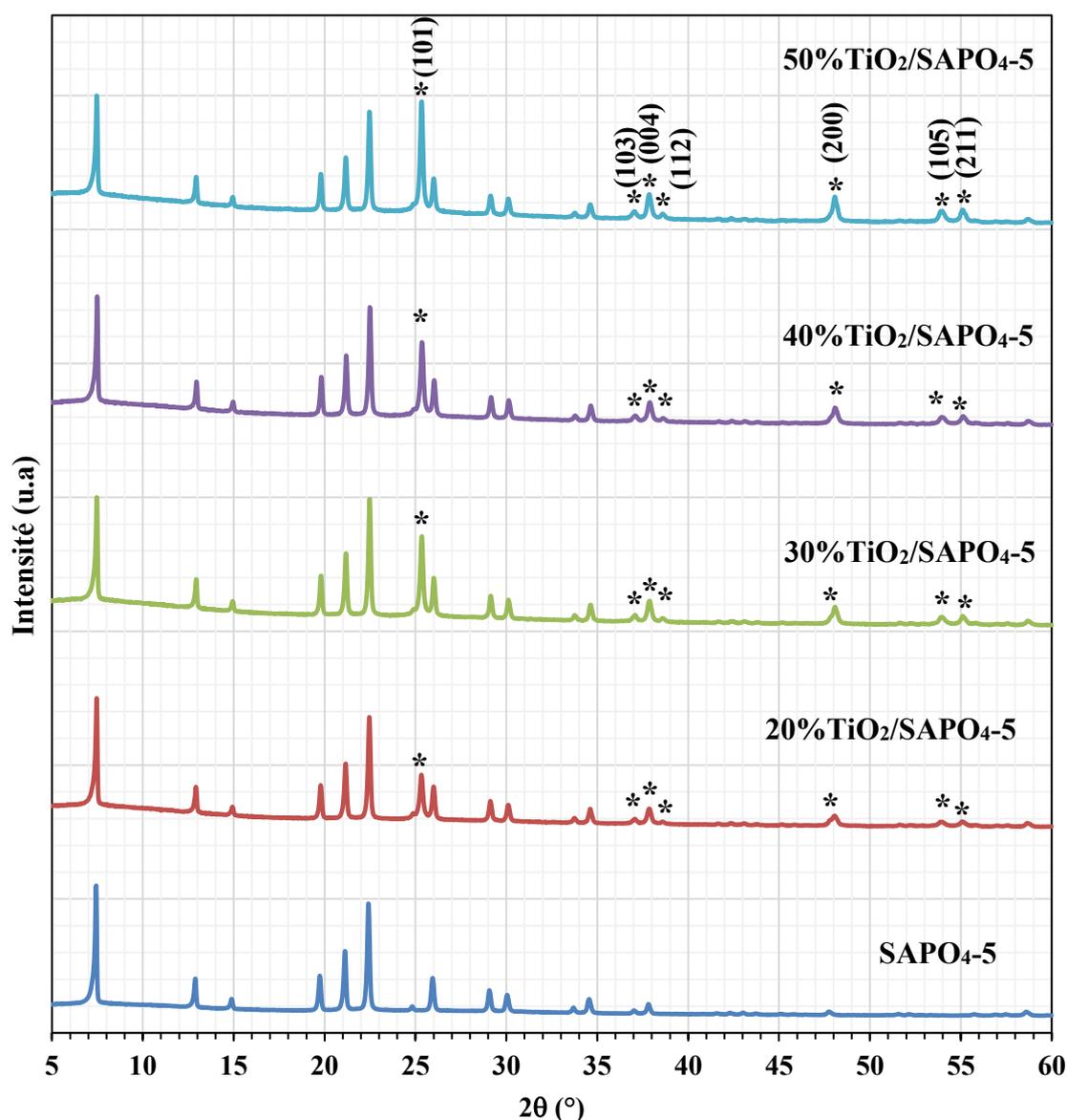


Figure II. 17 : Diffractogrammes X des catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés à l'oxyde de titane.

Sur ces diagrammes, les pics de diffraction n'appartenant pas à la phase SAPO₄₋₅ ont été repérés par des astérisques (*). Les angles de Bragg correspondant à ces pics : $2\theta = 25,3^\circ, 37,0^\circ, 37,8^\circ, 38,5^\circ, 48,0^\circ, 53,8^\circ$ et $55,0^\circ$ peuvent être indexés respectivement par les plans (101), (103), (004), (112), (200), (105) et (211) de la phase TiO₂ anatase [43].

L'intensité de ces pics augmente avec le taux d'imprégnation comme le montre l'évolution de l'intensité relative du pic principal (101) par rapport à l'intensité du pic (100) de SAPO₄₋₅ ($2\theta = 7,4^\circ$) à la figure II.18. On observe une augmentation linéaire reflétant celle de la quantité de TiO₂, sauf pour l'échantillon 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ dont l'intensité est proche de celle de l'échantillon 40%TiO₂/SAPO₄₋₅.

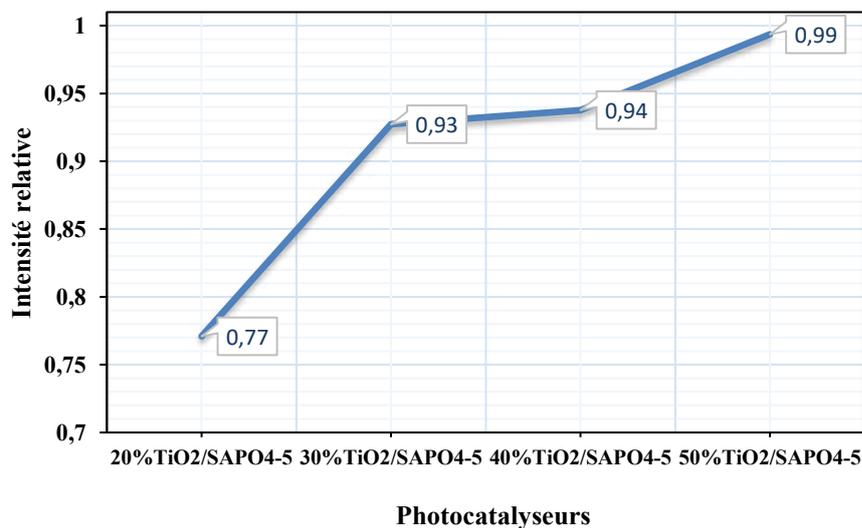


Figure II. 18: Evolution de l'intensité relative du pic (101) de TiO₂ en fonction du taux d'imprégnation.

Les valeurs des paramètres de maille des phases AFI et TiO₂ sont dans le tableau II.10.

Tableau II. 10: Paramètres de maille et tailles moyennes des domaines cohérents des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane.

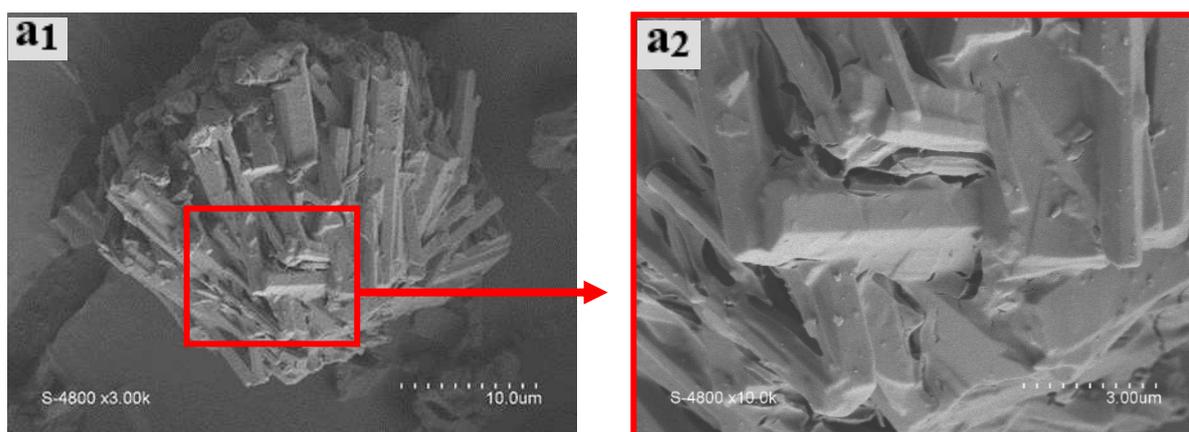
| Catalyseur | Phase | a (Å) | c(Å) | c/a | α (°) | γ (°) | V (Å ³) | Dc (nm) |
|--|----------------|----------|---------|------|--------------|--------------|---------------------|---------|
| 20%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,70(1) | 8,39(1) | 0,61 | 90 | 120 | 1364 | 73 |
| | <i>Anatase</i> | 3,77(2) | 9,51(3) | 2,52 | 90 | 90 | 135 | 56 |
| 30%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,68(1) | 8,38(1) | 0,61 | 90 | 120 | 1358 | 83 |
| | <i>Anatase</i> | 3,78(1) | 9,49(2) | 2,51 | 90 | 90 | 136 | 52 |
| 40%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,66(2) | 8,38(1) | 0,61 | 90 | 120 | 1354 | 72 |
| | <i>Anatase</i> | 3,79(1) | 9,52(2) | 2,51 | 90 | 90 | 137 | 50 |
| 50%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,71(5) | 8,28(1) | 0,60 | 90 | 120 | 1348 | 83 |
| | <i>Anatase</i> | 3,79(2) | 9,48(2) | 2,50 | 90 | 90 | 136 | 49 |

Pour tous les échantillons, les paramètres de maille de TiO₂ sont similaires aux paramètres publiés : $a = b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,53 \text{ \AA}$ (ICCD PDF2 71-1167) [44]. La taille des domaines cohérents, entre 49 et 56 nm, est en accord avec de précédents résultats [43]. Elle est légèrement inférieure à celle de la phase AFI. Les paramètres de maille de cette dernière phase varient peu en fonction du taux d'imprégnation de TiO₂ et sont similaires aux paramètres des phases dopées (cf. Tableau II.4).

III.2.2 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

La qualité de l'imprégnation de l'oxyde de titane sur le SAPO₄₋₅ a pu être vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique a permis de contrôler l'homogénéité de la répartition de l'oxyde à la surface du support et de suivre l'évolution morphologique des matériaux étudiés en fonction du taux d'imprégnation.

Les micrographies MEB sont présentées à la figure II.19. Nous pouvons noter que l'ajout de TiO₂ ne semble pas avoir d'effet sur la morphologie des cristaux de SAPO₄₋₅ bien visibles à faible taux d'imprégnation (clichés II.19a1-a4). On observe une bonne imprégnation de ces cristaux qui sont recouverts d'une couche de dioxyde de titane dont l'épaisseur augmente avec le taux d'imprégnation respectivement de ~600 nm, ~1200 nm et ~1900 nm pour 30%TiO₂/SAPO₄₋₅, 40%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 50%TiO₂/SAPO₄₋₅.



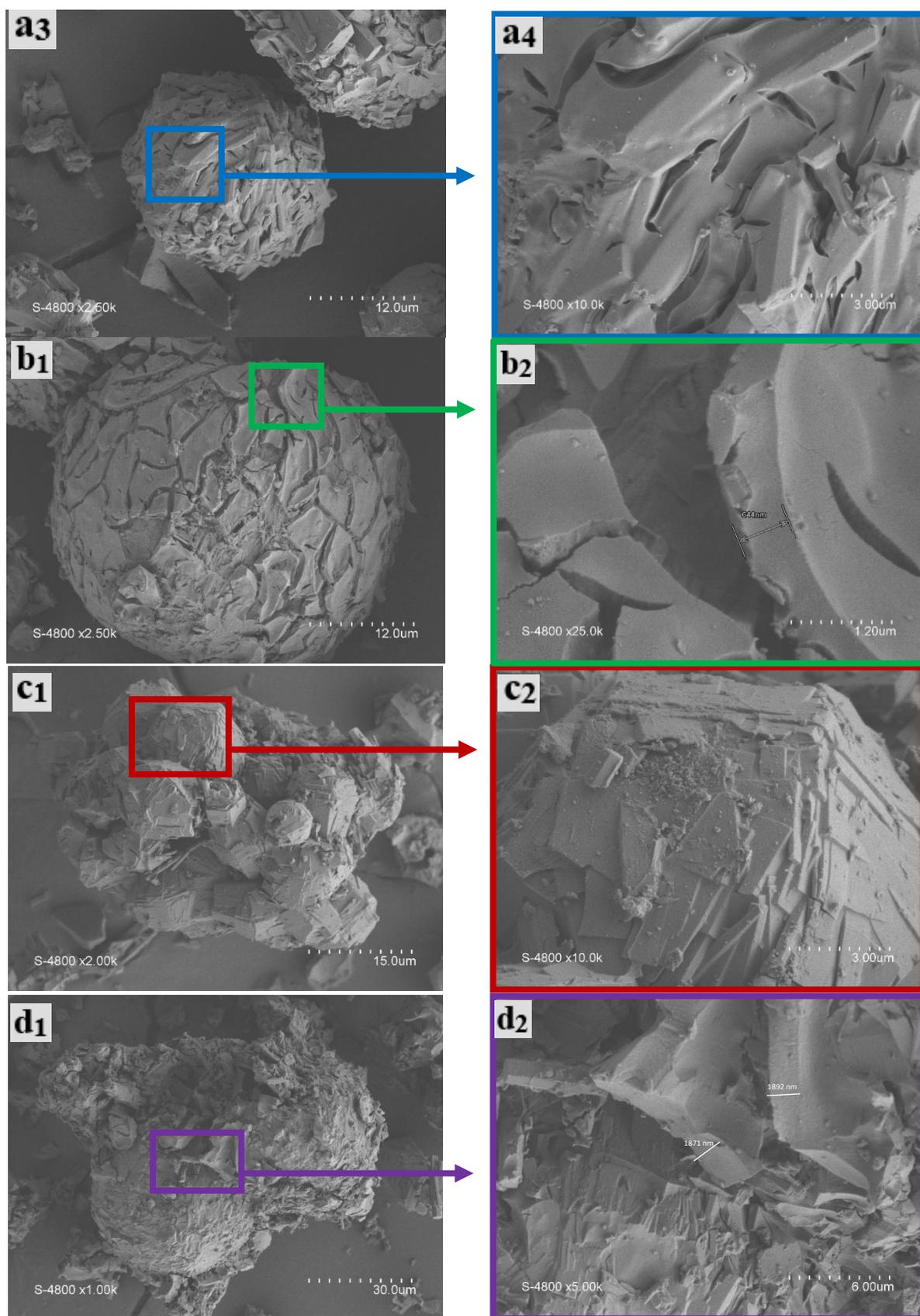


Figure II. 19: Micrographies MEB obtenues pour les catalyseurs (a) 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ (b) 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ (c) 40%TiO₂/SAPO₄₋₅ (d) 50%TiO₂/SAPO₄₋₅.

L'analyse EDS a permis d'estimer la composition des différents catalyseurs. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II.11.

Tableau II. 11: Teneurs en éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs imprégnés.

| Catalyseur | Ti | Al | P | Si | Composition attendue |
|--|---------|---------|---------|--------|--|
| 30%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 29,8(6) | 35,8(7) | 30,6(6) | 3,7(1) | Ti _{0,186} /Si _{0,039} Al _{0,388} P _{0,388} O ₂ |
| 40%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 53,3(9) | 21,2(4) | 23,9(5) | 1,6(1) | Ti _{0,234} /Si _{0,036} Al _{0,365} P _{0,365} O ₂ |
| 50%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 96,4(9) | 2,4(1) | 0,9(1) | 0,2(1) | Ti _{0,276} /Si _{0,034} Al _{0,345} P _{0,345} O ₂ |

Ce tableau montre que les teneurs en Al, P et Si diminuent fortement quand la teneur attendue en TiO₂ augmente. Les ratios [Al]/[P] et [Al]/[Si] sont du même ordre de grandeur que les valeurs attendues par la synthèse pour 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 40%TiO₂/SAPO₄₋₅, les différences observées pourraient être attribuées à des substitutions préférentielles de Si. Pour 50%TiO₂/SAPO₄₋₅, les concentrations sont très faibles et donc peu précises. La concentration en Ti augmente pour atteindre environ 100% pour l'échantillon 50%TiO₂/SAPO₄₋₅. Ces résultats reflètent un recouvrement complet des cristallites SAPO₄₋₅ par TiO₂ et une augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO₂ en accord avec les observations MEB. Ainsi pour l'échantillon 50%TiO₂/SAPO₄₋₅ l'épaisseur est d'environ 2 μm, ce qui correspond à la profondeur d'analyse de l'EDS et justifie ainsi que seul Ti soit détecté.

III.2.3 Analyse texturale

Les isothermes obtenues pour les catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés avec différents taux de TiO₂ sont présentés à la figure II.20. Ces isothermes ont une allure de type I caractérisant la texture microporeuse des solides. La légère inclinaison des paliers prouve la présence d'une adsorption multicouche montrant la présence d'une faible surface externe (S_{ext}) probablement due à la présence de TiO₂. Une hystérésis de type H₄ caractérisant une condensation capillaire à travers l'espace intergranulaire est observée.

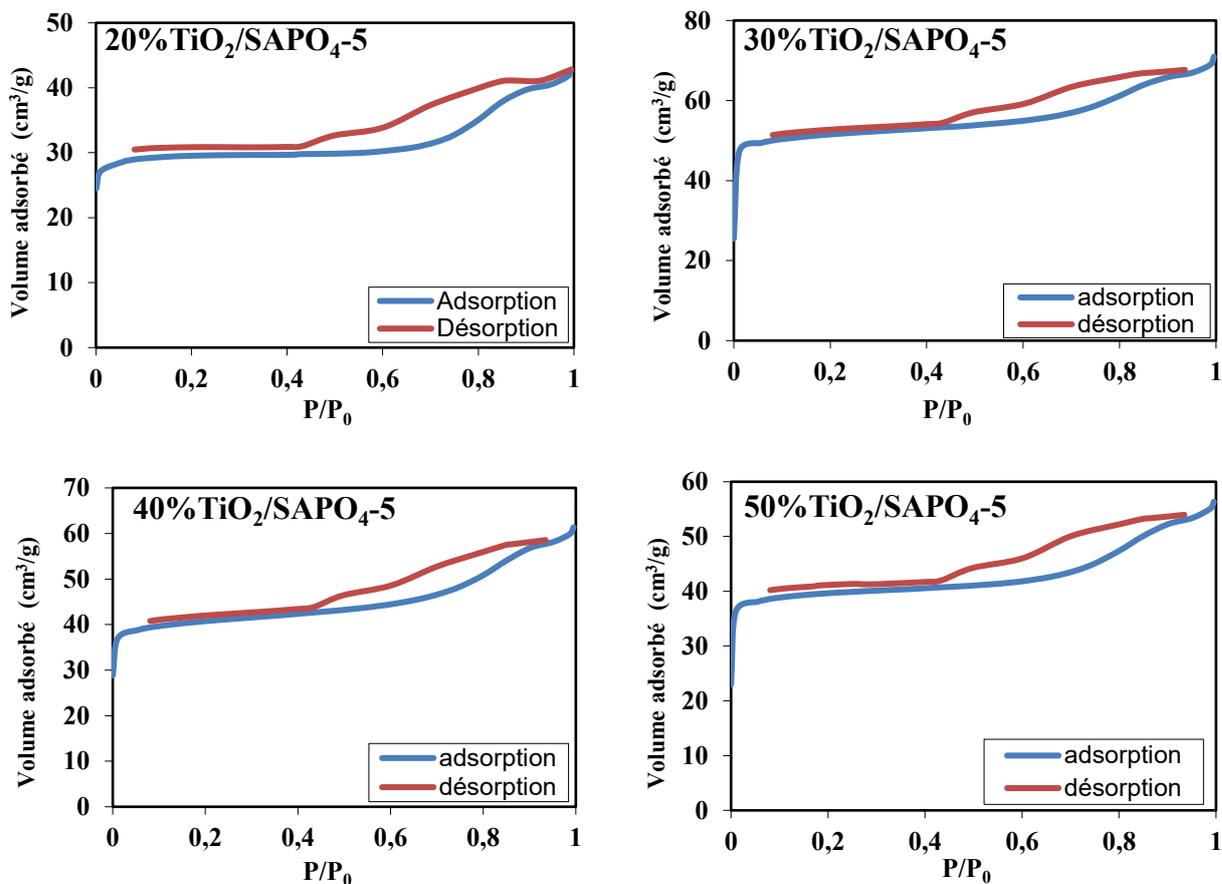


Figure II. 20: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour les catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅.

Comme pour les catalyseurs dopés (cf. III.1.6), le modèle BET a été utilisé pour calculer la surface spécifique (S_{BET}) et la méthode du t-plot pour déterminer la surface externe (S_{ext}). Les propriétés texturales sont résumées dans le tableau II.12.

Les résultats obtenus montrent que l'imprégnation des cristallites de SAPO₄₋₅ par TiO₂ mène à une diminution de la surface spécifique qui passe de 209 m²/g pour le SAPO₄₋₅ non imprégné à 118 m²/g pour l'échantillon 20%TiO₂/SAPO₄₋₅. La surface extérieure varie peu car le recouvrement suit la morphologie des cristallites de SAPO₄₋₅ (cf. figure II.19(a)). Cette diminution pourrait s'expliquer par une faible diffusion de N₂ dans les canaux de SAPO₄₋₅ obstrués par la couche de TiO₂. La surface BET augmente ensuite pour l'échantillon 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ avec une valeur de 204 m²/g proche de celle de SAPO₄₋₅. On interprète cette augmentation par la facturation de la couche TiO₂, observée par MEB (cf. figure II.19(b)) qui facilite la diffusion de N₂. Pour les deux teneurs les plus élevées, les valeurs observées (~160 m²/g) sont entre ces valeurs limites.

Tableau II. 12: Propriétés texturales de catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane : capacité C , surface spécifique S_{BET} , surface extérieure S_{ext} , surface microporeuse S_{μ} , volume poreux total V_t et volume des micropores V_{μ} .

| Catalyseur | C | S_{BET} (m ² /g) | S_{ext} (m ² /g) | S_{μ} (m ² /g) | V_t (cm ³ /g) | V_{μ} (cm ³ /g) |
|--|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| SAPO ₄₋₅ | 19030 | 209 | 14 | 195 | 0,113 | 0,075 |
| 20%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 18500 | 118 | 15 | 103 | 0,066 | 0,038 |
| 30%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 35500 | 204 | 25 | 179 | 0,110 | 0,068 |
| 40%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 30330 | 159 | 23 | 141 | 0,095 | 0,053 |
| 50%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 55600 | 156 | 20 | 136 | 0,087 | 0,051 |

III.2.4 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Les spectres IR obtenus pour les catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane sont représentés à la figure II.21.

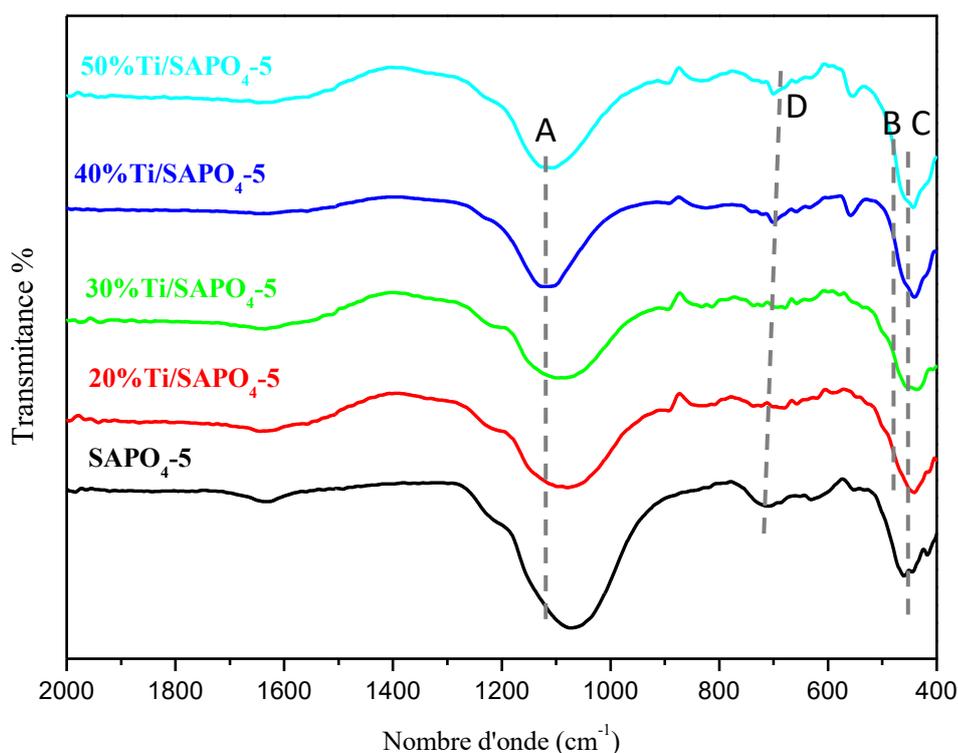


Figure II. 21: Spectres IR-ATR des catalyseurs imprégnés TiO₂/SAPO₄₋₅.

Pour tous les matériaux, on note l'absence des deux bandes caractéristiques des liaisons C-H à 2800-3000 cm⁻¹ et 1300-1400 cm⁻¹, ce qui confirme la calcination des matériaux. La bande intense et large, A, à ~1100 cm⁻¹ est due aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons P-O, alors que les modes de déformations des liaisons O-P-O dans le tétraèdre PO₄³⁻ contribuent à la bande B observée à 475 cm⁻¹ [29–31]. Les spectres IR des catalyseurs imprégnés présentent un épaulement C situé aux alentours 440-460 cm⁻¹ correspondant à des modes de vibrations des liaisons Ti-O caractéristiques de TiO₂ anatase [45,46]. Avec l'augmentation du taux d'imprégnation, on observe une diminution de l'intensité de la bande B qui est compensée par l'augmentation de la bande C, ainsi qu'une diminution de la largeur de la bande A. Enfin, la bande D située à 711 cm⁻¹ pour SAPO₄₋₅ est décalée à 703 cm⁻¹ pour les catalyseurs 40%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 50%TiO₂/SAPO₄₋₅. Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons T-O-T (T = Ti, Si, Al et P) [47] et cette diminution traduit la contribution croissante des atomes de masse plus élevée, ici Ti, en fonction du taux d'imprégnation.

III.2.5 Spectrophotométrie UV-visible en réflexion diffuse

III.2.5.1 Spectres d'absorbance

Les spectres UV-visible en réflexion diffuse (UV-Vis DRS) en mode absorbance des catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅ sont représentés à la figure II.22. Ces spectres sont similaires pour les différents taux d'imprégnation et présentent deux bandes d'absorption bien distinctes A et B. La bande A se trouve dans le domaine de l'ultraviolet entre 300 et 350 nm et correspond aux transitions entre le haut de la bande de valence de caractère O 2p et le bas de la bande de conduction principalement de caractère Ti 3d. Ces états peuvent être assimilés aux états moléculaires liants et antiliants de l'octaèdre TiO₆ (t_{2g}/e_g). La bande d'absorption B, large et moins intense, apparaît dans le domaine du visible (400-650 nm). Son origine n'est pas certaine mais pourrait être due à des transitions intra-atomiques d-d caractéristiques des complexes de métaux de transition. L'existence de ces transitions indique que les catalyseurs imprégnés TiO₂ peuvent être activés avec de la lumière visible [48].

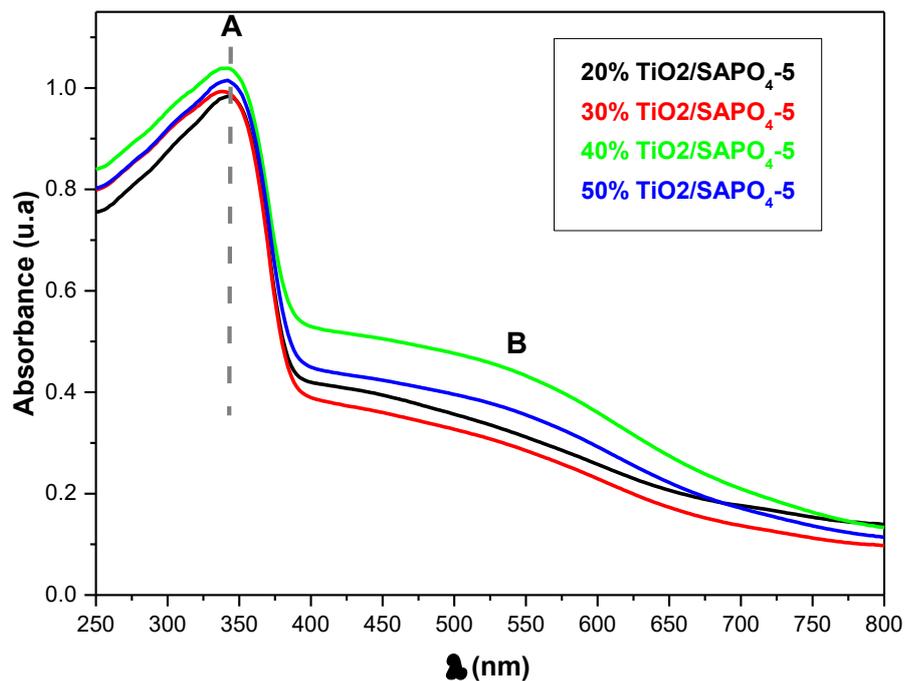


Figure II. 22: Spectres UV-Visible des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane.

III.2.5.2 Détermination du gap optique

Les valeurs du gap optique E_g des différents matériaux imprégnés à l'oxyde de titane ont été déterminées avec la méthode décrite précédemment (cf. III.1.8.2) à partir des courbes de réflectance déduites des spectres UV-Visibles de la figure II.22. Les valeurs du gap optique intermédiaire E_g' , du coefficient n et de E_g sont regroupées dans le tableau II.13. Les variations du gap en fonction de la teneur en TiO₂ ne sont pas significatives (incertitudes $\sim 0,1$ eV) et la valeur moyenne $E_g \approx 3,1(1)$ eV (transition indirecte) est similaire à la valeur publiée pour des particules de TiO₂ anatase : 3,18(4) eV [49]. Ces valeurs de gap sont indépendantes du taux d'imprégnation puisque TiO₂ recouvre complètement les cristallites SAPO₄₋₅ qui, de plus, ont un gap d'énergie plus élevée.

Tableau II. 13: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E_g' , du coefficient n et de l'énergie du gap E_g des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de titane. Les incertitudes liées aux interpolations linéaires sont de quelques %.

| Catalyseur | E_g' (eV) | n | E_g (eV) |
|---|-------------|------|------------|
| 20%TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 1,57 | 0,69 | 3,09 |
| 30% TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 1,67 | 0,69 | 3,11 |
| 40% TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 1,62 | 0,84 | 3,04 |
| 50% TiO ₂ /SAPO ₄₋₅ | 1,77 | 0,79 | 3,05 |

III.3 Caractérisation des catalyseurs imprégnés à l'oxyde de fer

III.3.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés au fer sont présentés à la figure II.23. Ces diagrammes montrent la présence de deux phases : la phase AFI du SAPO₄₋₅ et une seconde phase caractérisée par la présence de nouvelles réflexions, indiquées par un astérisque (*). Les angles de Bragg correspondant à ces pics : $2\theta = 24,2^\circ$, $33,1^\circ$, $35,6^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$, $54,0^\circ$, $62,4^\circ$ et $64,0^\circ$ peuvent être attribués respectivement aux indices de Miller (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) et (300) de la phase hématite de l'oxyde de fer : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [50].

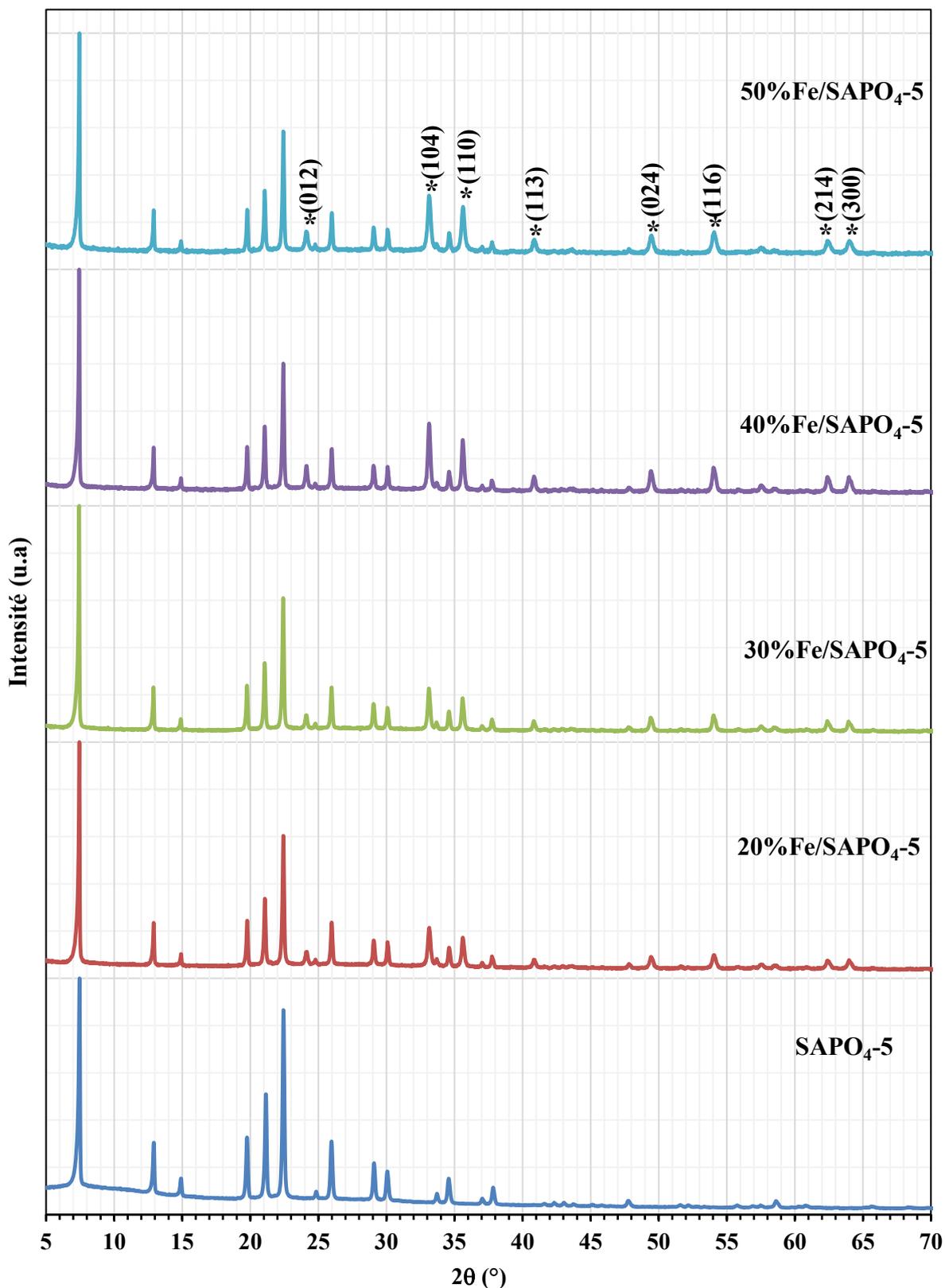


Figure II. 23: Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés à l'oxyde de fer.

L'intensité des pics de α -Fe₂O₃ augmente avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Cette évolution est mise en évidence à la figure II.24 pour les pics (104) et (110) qui montre que l'augmentation de la quantité de α -Fe₂O₃ n'est pas linéaire en fonction du taux d'imprégnation.

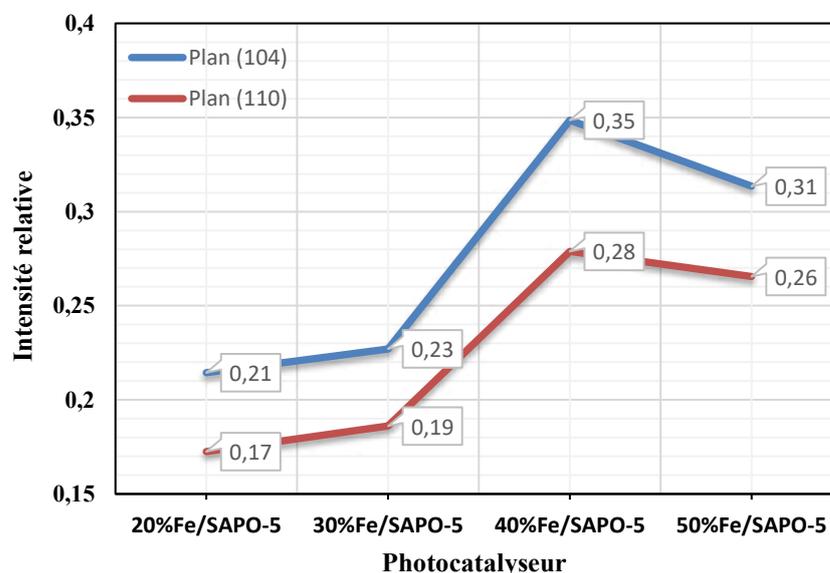


Figure II. 24 : Evolution de l'intensité relative des pics (104) et (110) de α -Fe₂O₃ par rapport au pic (100) du SAPO₄₋₅ en fonction du taux d'imprégnation.

Les valeurs des paramètres de maille et de la taille des domaines cohérents des deux phases SAPO₄₋₅ et α -Fe₂O₃ sont regroupées dans le tableau II.14.

Tableau II. 14: Paramètres de maille et tailles des domaines cohérents des catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅.

| Catalyseur | Phase | a (Å) | c(Å) | c/a | α (°) | γ (°) | V (Å ³) | Dc (nm) |
|---------------------------|-----------------|----------|----------|-------|--------------|--------------|---------------------|---------|
| 20%Fe/SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,71(1) | 8,43(1) | 0,614 | 90 | 120 | 1372 | 112 |
| | <i>Hématite</i> | 5,03(1) | 13,81(2) | 2,745 | 90 | 90 | 303 | 65 |
| 30%Fe/SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,73(1) | 8,42(1) | 0,614 | 90 | 120 | 1376 | 112 |
| | <i>Hématite</i> | 5,04(1) | 13,80(1) | 2,738 | 90 | 90 | 304 | 74 |
| 40%Fe/SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,72(1) | 8,43(1) | 0,614 | 90 | 120 | 1374 | 98 |
| | <i>Hématite</i> | 5,04(1) | 13,81(2) | 2,740 | 90 | 90 | 304 | 71 |
| 50%Fe/SAPO ₄₋₅ | <i>AFI</i> | 13,71(1) | 8,43(1) | 0,614 | 90 | 120 | 1372 | 112 |
| | <i>Hématite</i> | 5,03(1) | 13,80(1) | 2,743 | 90 | 90 | 302 | 45 |

Pour tous les échantillons, les paramètres de maille de α -Fe₂O₃ sont identiques aux paramètres publiés : $a = b = 5,03 \text{ \AA}$, $c = 13,77 \text{ \AA}$ [51]. La taille des domaines cohérents entre 44 et 77 nm est similaire aux résultats publiés pour ce type de matériaux [52] et légèrement inférieure à celle de la phase AFI. Les paramètres de maille de la phase SAPO₄₋₅ varient peu en fonction du taux d'imprégnation.

III.3.2 Spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe

Les spectres Mössbauer obtenus pour les catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅ à différents taux d'imprégnation ont été enregistrés à température ambiante avec des vitesses entre -12 et +12 mm/s. Ces spectres sont représentés à la figure II.25.

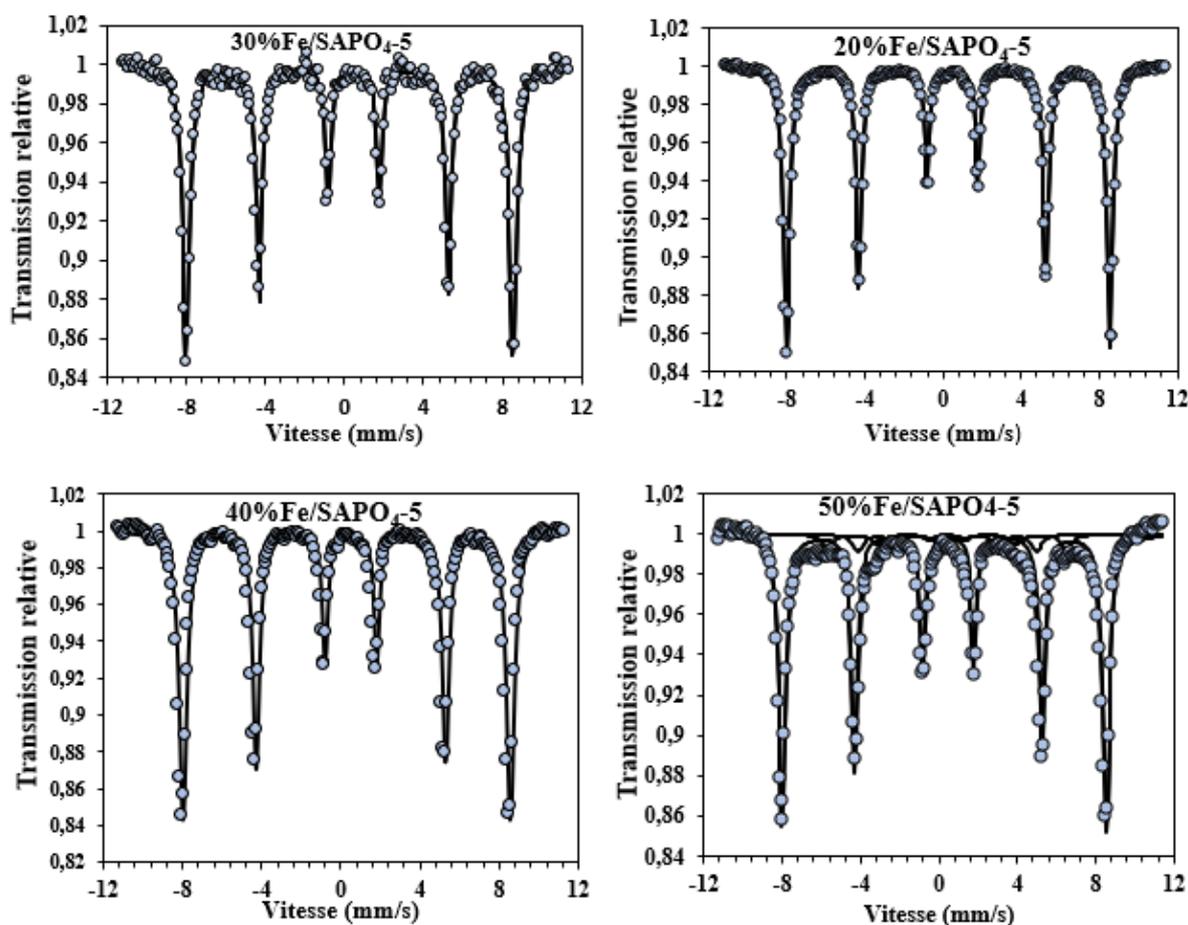


Figure II. 25 : Spectres Mössbauer des catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅ avec différents taux d'imprégnation du fer.

Tous les spectres expérimentaux ont été ajustés par un sextet. Les paramètres Mössbauer : déplacement isomérique (δ), interaction quadripolaire (2ε), champ magnétique hyperfin (H) et largeur à mi-hauteur (Γ) sont regroupés dans le tableau II.15.

Tableau II. 15: Paramètre Mössbauer (^{57}Fe , température ambiante) des catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅ avec différents taux d'imprégnation. *valeurs imposées à être identiques.

| Catalyseur | δ (mm/s) | 2ε (mm/s) | Γ (mm/s) | H(T) | A(%) |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------|-------|
| 20%Fe/SAPO₄₋₅ | 0,372(5) | -0,22(1) | 0,31(3) | 51,39(4) | 100 |
| 30%Fe/SAPO₄₋₅ | 0,372(4) | -0,21(1) | 0,30(1) | 51,38(3) | 100 |
| 40%Fe/SAPO₄₋₅ | 0,374(5) | -0,21(1) | 0,32(3) | 51,36(4) | 100 |
| | 0,373(5) | -0,22(1) | 0,32(4) | 51,34(5) | 76(2) |
| | 0,413(8) | 0,00 | 0,59(18) | 38(1) | 6(2) |
| 50%Fe/SAPO₄₋₅ | 0,413* | 0,00 | 0,59* | 28(1) | 7(3) |
| | 0,413* | 0,00 | 0,59* | 43(2) | 5(3) |
| | 0,413* | 0,00 | 0,59* | 48(2) | 6(2) |

Tous les spectres présentent un sextet correspondant aux six transitions nucléaires permises entre les états de moments nucléaires $I = 1/2$ et $3/2$ du ^{57}Fe dans une phase magnétique [14]. Les valeurs des paramètres Mössbauer, et en particulier le champ magnétique hyperfin (51,3 T), sont caractéristiques de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [53]. Ces résultats confirment la présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observée par DRX comme seule phase contenant du fer sauf pour 50%Fe/SAPO₄₋₅. Dans ce dernier cas le spectre n'a pu être ajusté par un seul sextet et nous présentons dans le tableau II.15 un résultat satisfaisant obtenu avec 5 sextets. La contribution de l'hématite est majoritaire (76%) et les autres contributions (24%) reflètent l'existence de phases ferriques magnétiques qui n'ont pas été identifiées. La présence de fer dans la charpente de SAPO₄₋₅ peut difficilement être mise en évidence à partir des spectres Mössbauer.

III.3.3 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour analyser la morphologie des particules des catalyseurs avec différents taux d'imprégnation du fer, en particulier la répartition des espèces $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à la surface des particules de SAPO₄₋₅. Les

micrographies obtenues sont présentées à la figure II.26 pour les échantillons 20%Fe/SAPO₄₋₅ et 30%Fe/SAPO₄₋₅ et à la figure II.27 pour les échantillons 40%Fe/SAPO₄₋₅ et 50%Fe/SAPO₄₋₅.

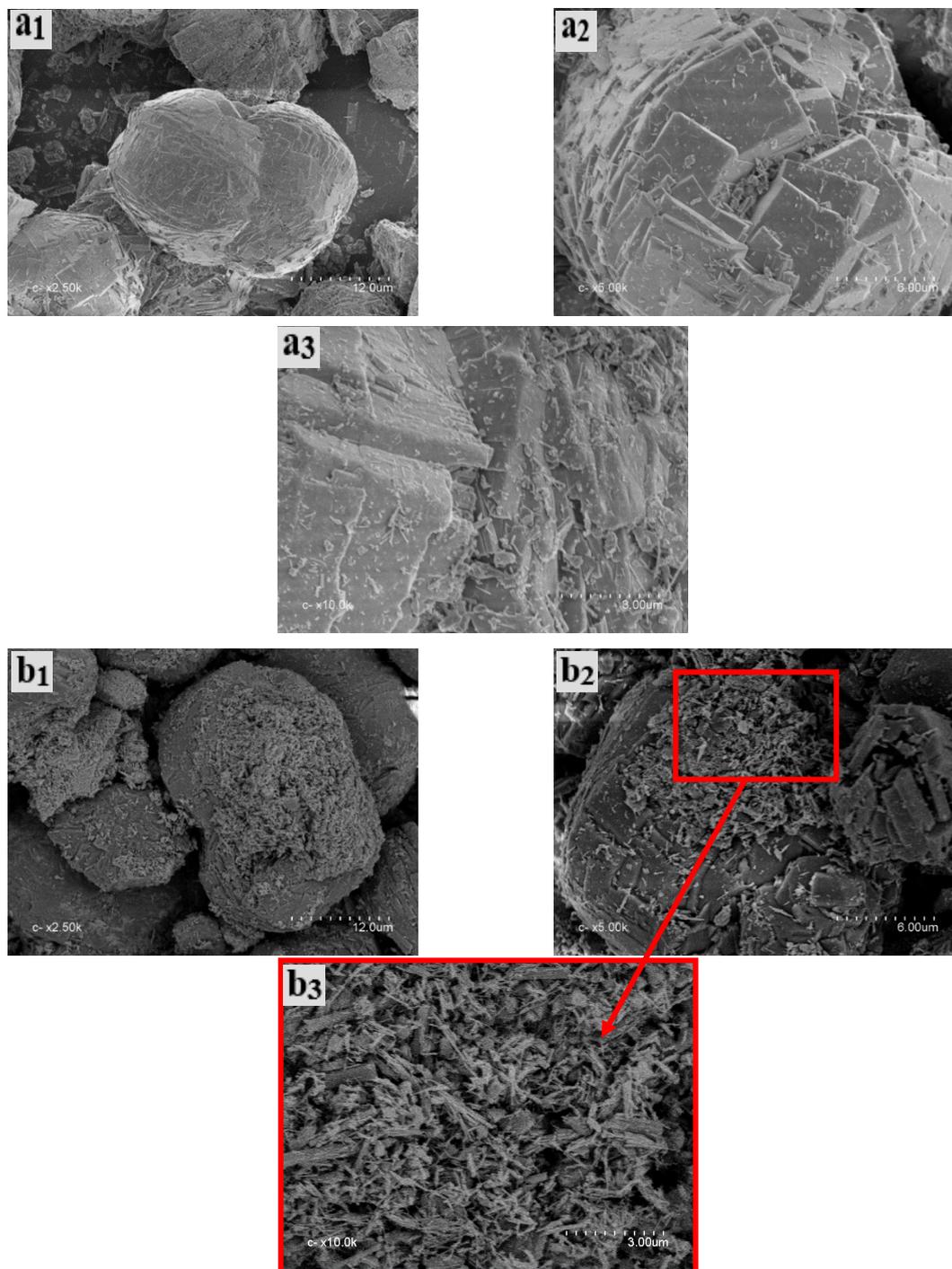


Figure II. 26: Micrographies MEB des catalyseurs 20%Fe/SAPO₄₋₅ (a) et 30%Fe/SAPO₄₋₅ (b).

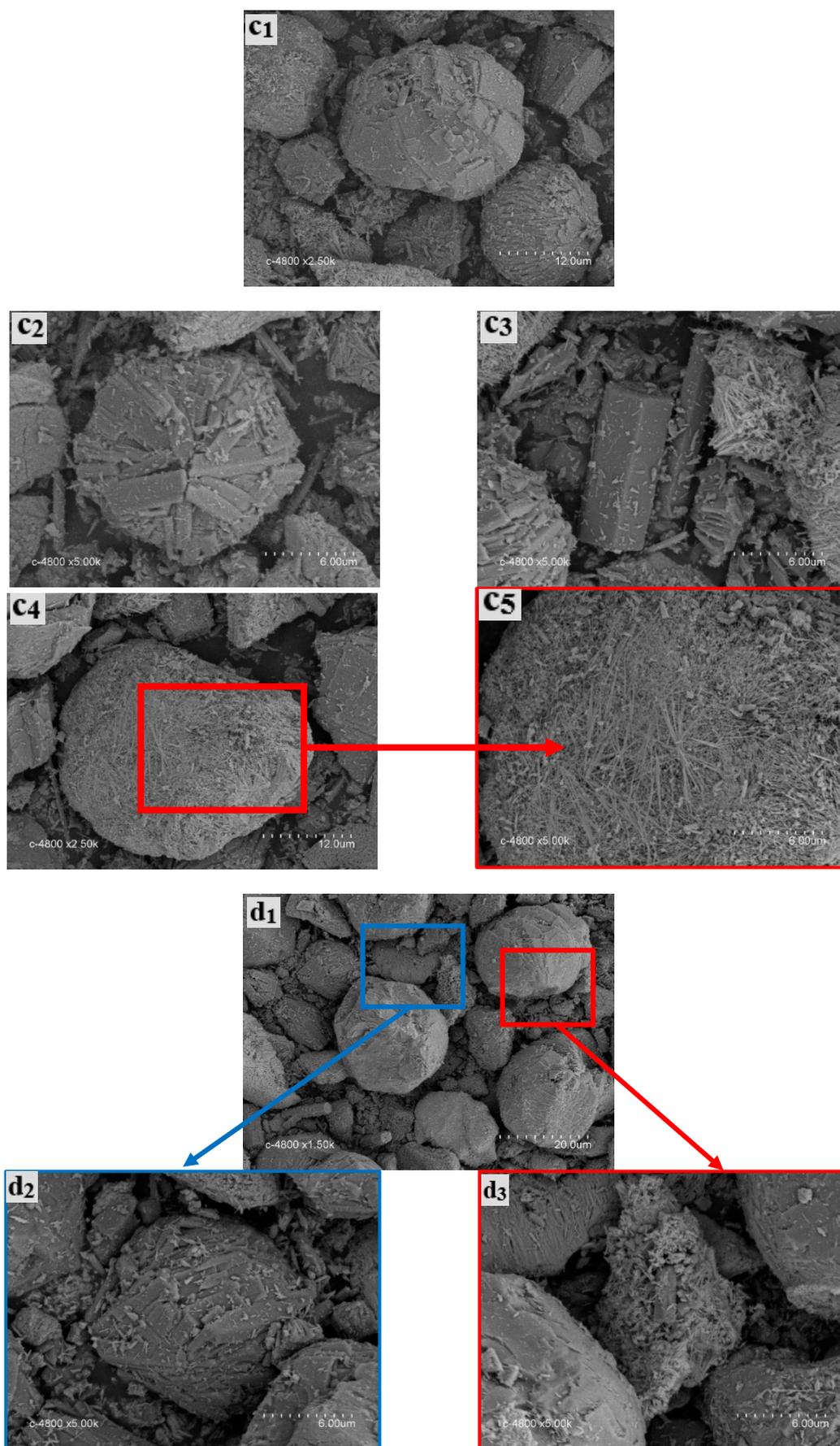


Figure II. 27: Micrographies MEB de 40%Fe/SAPO₄₋₅ (c) et 50%Fe/SAPO₄₋₅ (d)

Sur les micrographies MEB obtenues pour les différents échantillons Fe/SAPO₄₋₅ imprégnés nous constatons que la morphologie des particules est similaire à celle de SAPO₄₋₅. Cependant ces particules micrométriques sont partiellement recouvertes de particules plus fines (Figures II.26a et II.27) ou d'aiguilles (Figure II.26b) pouvant être attribuées à α -Fe₂O₃ qui a été mis en évidence par DRX et spectroscopie Mössbauer. La quantité de particules ferriques augmente avec le taux d'imprégnation mais le recouvrement reste partiel même pour l'échantillon 50%Fe/SAPO₄₋₅. Ces particules sont dispersées et réparties de manière hétérogène à la surface des cristallites de SAPO₄₋₅. Ce résultat est très différent de l'imprégnation par TiO₂ qui recouvrait complètement les particules par une couche d'oxyde de titane et non par des nanoparticules, modifiant alors la morphologie initiale des cristallites de SAPO₄₋₅ sauf pour les faibles teneurs en TiO₂ comme l'échantillon 20%TiO₂/SAPO₄₋₅.

L'analyse EDS réalisée sur les catalyseurs imprégnés par le fer a permis d'estimer la composition. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.16.

Tableau II. 16 : Teneurs (%) en éléments Al, P, Si, Ti et Fe des catalyseurs imprégnés par le fer mesurées par EDS et compositions attendues par la synthèse.

| Catalyseur | Fe | Al | P | Si | Composition attendue |
|----------------------------|---------|---------|---------|--------|--|
| 20%Fe/ SAPO ₄₋₅ | 34,3(7) | 35,3(7) | 28,2(6) | 2,2(4) | Fe _{0,18} /Si _{0,039} Al _{0,391} P _{0,391} O ₂ |
| 30%Fe/ SAPO ₄₋₅ | 38,6(8) | 33,2(7) | 26,1(5) | 2,1(4) | Fe _{0,248} /Si _{0,036} Al _{0,358} P _{0,358} O ₂ |
| 40%Fe/ SAPO ₄₋₅ | 42,1(8) | 30,6(6) | 25,0(5) | 2,3(5) | Fe _{0,305} /Si _{0,033} Al _{0,331} P _{0,331} O ₂ |
| 50%Fe/ SAPO ₄₋₅ | 44,4(9) | 30,0(6) | 23,4(5) | 2,2(4) | Fe _{0,354} /Si _{0,031} Al _{0,307} P _{0,307} O ₂ |

Le tableau II.16 montre que les quantités de Al, P et Si suivent les tendances observées pour les catalyseurs dopés et imprégnés TiO₂ : ordre de grandeur correct des ratios [Al]/[P] et [Al]/[Si] avec toutefois une surévaluation de [Al]/[P] par rapport aux compositions attendues. Mais contrairement à l'imprégnation par TiO₂ ces quantités diminuent faiblement en fonction de la teneur théorique en fer. De même la quantité de fer augmente plus faiblement (+10%) que celle attendue théoriquement ($\times 2$). Nous attribuons cette différence au recouvrement partiel de la surface des cristallites de SAPO₄₋₅ et donc à une contribution importante de ces

crystallites dans les évaluations EDS. Ainsi les imprégnations par TiO₂ et le fer conduisent à des types de particules très différentes : agrégats de SAPO₄₋₅ recouverts par une couche plus ou moins homogène et fissurée de TiO₂ pour TiO₂/SAPO₄₋₅ et dispersion hétérogène et partielle de petites particules de α-Fe₂O₃ pour Fe/SAPO₄₋₅.

III.3.4 Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption du N₂ obtenues pour les catalyseurs imprégnés sont présentées à la figure II.28. Les courbes isothermes ont des allures similaires à celle de FAPSO₄₋₅ et sont principalement de type I, caractéristique d'une texture microporeuse avec une hystérésis de désorption par rapport à l'adsorption, de type H3.

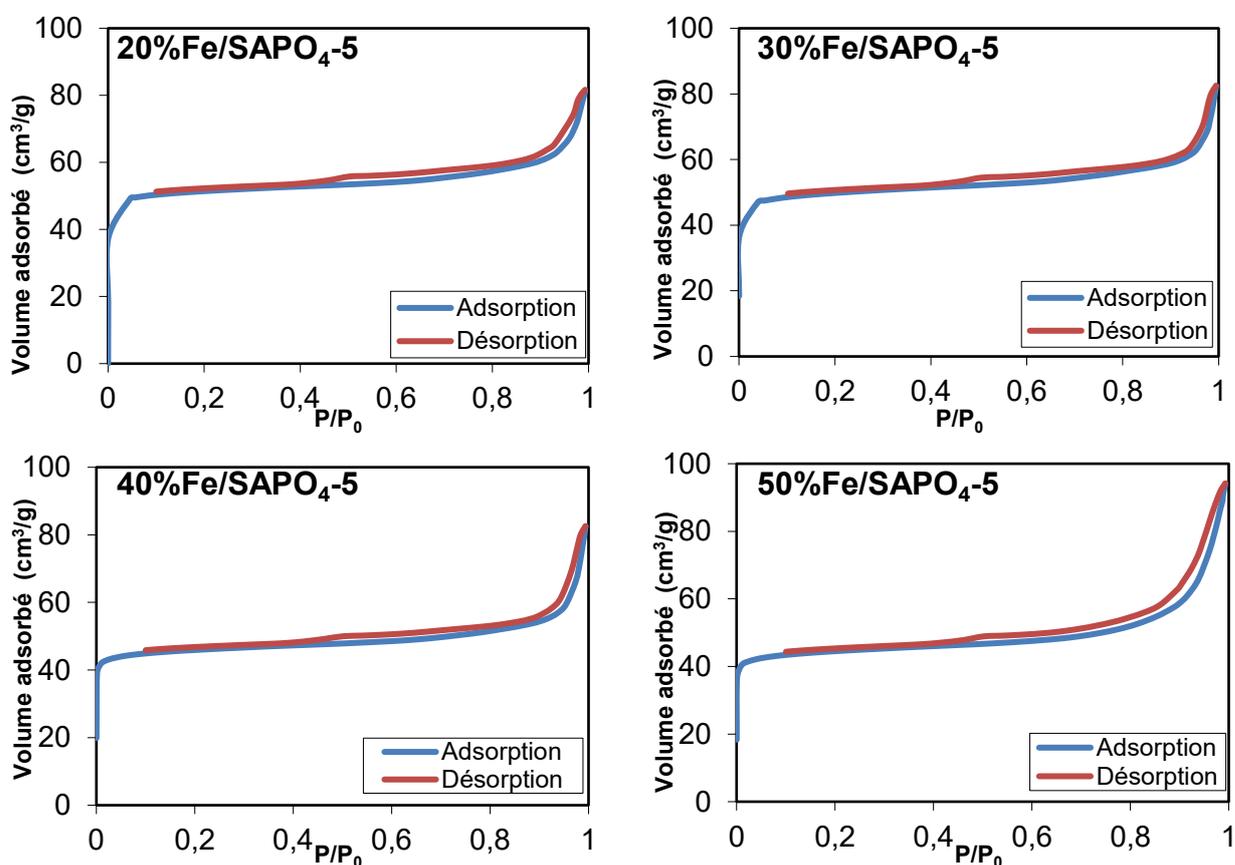


Figure II.28: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour les catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅.

Le modèle BET a été utilisée pour calculer la surface spécifique (S_{BET}) et la méthode du t-plot pour déterminer la surface externe (S_{ext}). Les propriétés texturales sont regroupées dans le tableau II.17

Tableau II. 17 : Propriétés texturales des catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅ : capacité C, surface spécifique, S_{BET} , surface extérieure S_{ext} , surface microporeuse S_{μ} , volume poreux total V_t et volume microporeux V_{μ} .

| Catalyseur | C | S_{BET} (m ² /g) | S_{Ext} (m ² /g) | S_{μ} (m ² /g) | V_t (cm ³ /g) | V_{μ} (cm ³ /g) |
|---------------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| SAPO ₄₋₅ | 19030 | 209 | 14 | 195 | 0,113 | 0,075 |
| 20%Fe/SAPO ₄₋₅ | 10751 | 204 | 16 | 188 | 0,126 | 0,072 |
| 30%Fe/SAPO ₄₋₅ | 5576 | 195 | 17 | 178 | 0,128 | 0,069 |
| 40%Fe/SAPO ₄₋₅ | 5901 | 184 | 15 | 169 | 0,128 | 0,067 |
| 50%Fe/SAPO ₄₋₅ | 6126 | 177 | 16 | 161 | 0,146 | 0,061 |

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du taux d'imprégnation conduit à une faible diminution de la surface spécifique de 209 m²/g pour SAPO₄₋₅ non imprégné à 177 m²/g pour 50%Fe/SAPO₄₋₅ alors que la surface extérieure varie peu. Cette diminution pourrait être associée à l'augmentation du recouvrement qui reste toutefois partiel et constitué d'une dispersion de particules (cf. résultats MEB) n'empêchant pas la diffusion de N₂ dans les canaux des cristallites de SAPO₄₋₅. Ces résultats diffèrent de l'imprégnation avec TiO₂ qui montre de plus fortes variations de la surface spécifique.

III.3.5 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Les spectres IR obtenus pour les catalyseurs imprégnés au fer sont présentés à la figure II.29.

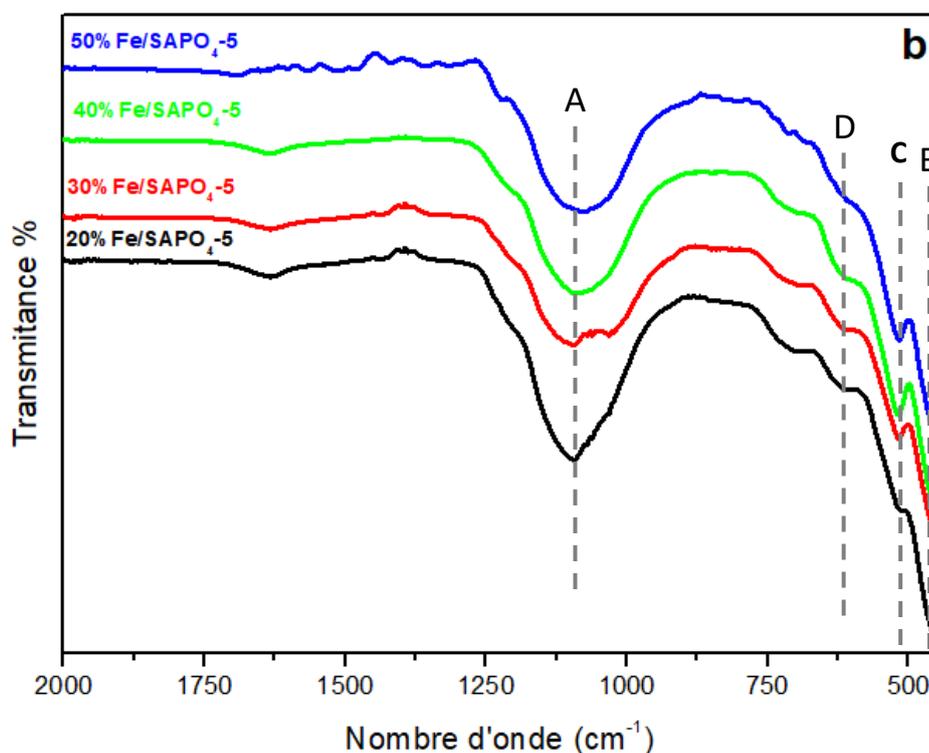


Figure II. 29: Spectres IR-ATR des catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅

Pour tous les échantillons, on note l'absence des deux bandes caractéristiques des liaisons C-H à 2800-3000 cm⁻¹ et 1300-1400 cm⁻¹, ce qui confirme la calcination des matériaux. La bande intense et large A à ~1100 cm⁻¹ est due aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons P-O, alors que les modes de déformation des liaisons O-P-O des tétraèdres PO₄³⁻ contribuent à la bande B observée à 475 cm⁻¹ [29–31]. Les bandes C et D situées respectivement à 520 cm⁻¹ et 630 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'hématite [54]. L'intensité de ces bandes augmente avec le taux d'imprégnation en particulier entre 20%-30%Fe/SAPO₄₋₅ et 40%-50%Fe/SAPO₄₋₅, ce qui suggère une nette augmentation de la quantité de α-Fe₂O₃ entre ces deux séries, comme suggéré par DRX.

Ces résultats montrent que nos catalyseurs contiennent à la fois des sites acides et redox, favorables aux réactions catalytiques et photocatalytiques.

III.3.6 Spectrophotométrie UV-visible en réflexion diffuse

III.3.6.1 Spectres d'absorbance

Les spectres DRS en mode absorbance des catalyseurs Fe/SAPO₄₋₅ sont présentés à la figure II.30.

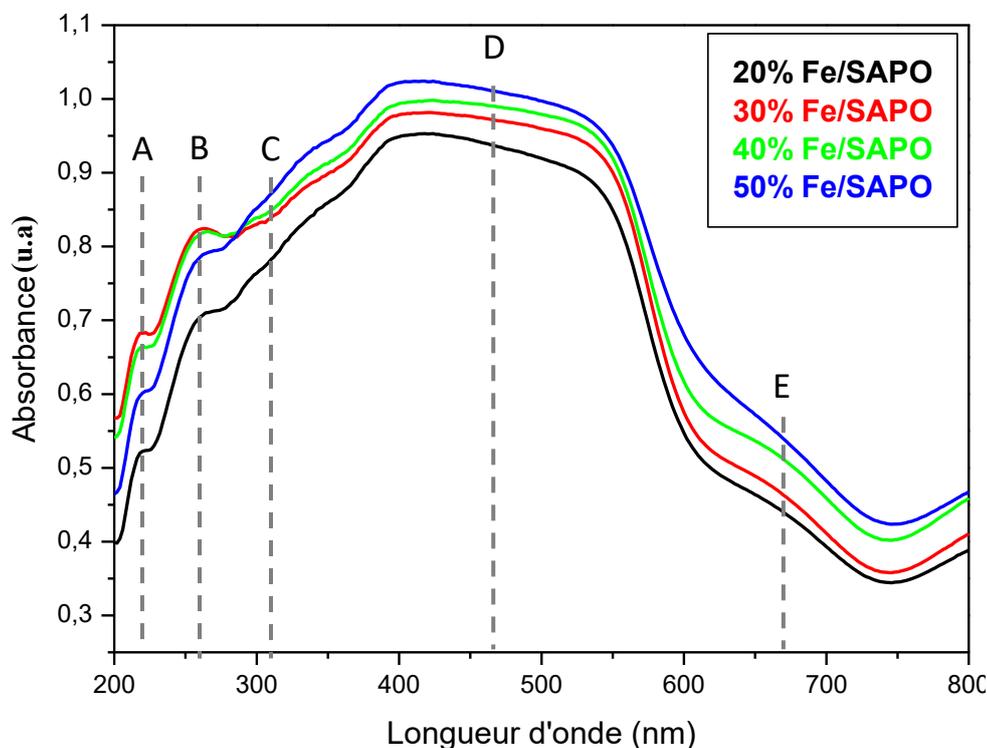


Figure II. 30: Spectres UV-Visible des catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅.

Les spectres des échantillons Fe/SAPO₄₋₅ sont similaires pour les différents taux d'imprégnation. On observe trois bandes A (220 nm), B (260 nm), C (310 nm) aux mêmes longueurs d'onde que les SAPO₄₋₅ dopés. La bande A a pour origine le transfert électronique des ligands O²⁻ (états O 2p de la bande de valence) vers Al³⁺ (états Al 3s de la bande de conduction). Les bandes B et C seraient liées à la présence d'impuretés (cf. III.1.8) alors que les transferts électroniques des ligands O²⁻ (états O 2p de la bande de valence) vers Fe³⁺ (états Fe 3d de la bande de conduction) pourraient contribuer aux bandes A et B [55]. La bande C peut aussi être attribuée à des oligomères de Fe_xO_y [55-56] et les pics D et E sont attribués aux transitions intra-atomiques Fe 3d - 3d dans α-Fe₂O₃ [10].

III.3.6.2 Détermination du gap optique

L'énergie du gap optique E_g des différents catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅ a été évaluée suivant la méthode décrite précédemment (cf. III.1.8.2) à partir des courbes de réflectance issues de la figure II.30. Les valeurs du gap optique intermédiaire E_g' du coefficient n et de E_g sont regroupées dans le tableau II.18. Pour tous les échantillons, on obtient $E_g = 1,9(1)$ eV avec une transition indirecte, ce qui correspond aux valeurs généralement reportées pour l'hématite ($\approx 2.0(1)$ eV) [57]. Cette valeur est indépendante du taux d'imprégnation puisqu'elle a pour origine les particules de α -Fe₂O₃ présents en surface des cristallites de Fe/SAPO₄₋₅.

Tableau II. 18: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E_g' , du coefficient n et de l'énergie de gap E_g des catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅. Les incertitudes liées aux interpolations linéaires sont de quelques %.

| Catalyseur | E_g' (eV) | n | E_g (eV) |
|----------------------------|-------------|------|------------|
| 20%Fe/SAPO ₄₋₅ | 1,38 | 0,75 | 1,87 |
| 30% Fe/SAPO ₄₋₅ | 1.49 | 0.62 | 1,88 |
| 40% Fe/SAPO ₄₋₅ | 1,44 | 0,62 | 1,86 |
| 50% Fe/SAPO ₄₋₅ | 1,52 | 0,62 | 1,82 |

IV Conclusion

Dans ce chapitre ont été décrites les synthèses et les caractérisations des trois séries de silicoaluminophosphates de structure AFI sélectionnées au chapitre précédent : SAPO₄₋₅ dopés au fer et/ou titane (TAPSO₄₋₅, FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅), imprégnés à partir de l'oxyde de titane (TiO₂/ SAPO₄₋₅) et du fer (Fe/ SAPO₄₋₅). La phase SAPO₄₋₅ et les phases dopées ont été synthétisées à partir d'un hydrogel contenant tous les éléments des phases recherchées sous forme d'oxydes en quantités stœchiométriques et d'un structurant organique, chauffés à une température de 200°C pendant un jour. Les matériaux obtenus sous forme de poudre ont ensuite été calcinés à 550°C pendant 4 h pour libérer les impuretés insérées dans les pores. Les matériaux imprégnés ont été obtenus à partir du SAPO₄₋₅ et d'un mélange solvant/sel métallique. Après évaporation du solvant, les poudres ont été séchées puis calcinées à 500°C pendant 3 h. Ces méthodes de synthèse sont assez économes en énergie, ne nécessitent pas un appareillage complexe et pourraient être adaptés à un pilote industriel.

Les caractéristiques structurales et texturales, ainsi que les propriétés d'absorption optique, ont été déterminées pour chaque famille de matériaux. Pour les SAPO₄₋₅ dopés, l'ATG et la DRX ont confirmé que la calcination à 550°C avait libéré la majorité des espèces occluses. Aucune modification significative de la structure AFI, qui serait liée à cette calcination ou au dopage, n'a été observé. La spectrométrie Mössbauer a confirmé l'existence des cations Fe³⁺, mais avec plusieurs environnements. Les cristallites de SAPO₄₋₅ présentent des morphologies variées (MEB) sous la forme d'agrégats de plaquettes et d'aiguilles, ainsi que de cristaux à base hexagonale que l'on retrouve pour TAPSO₄₋₅. Les catalyseurs FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ sont constitués de cristallites de SAPO₄₋₅ moins bien définies et surtout de petites particules. Les compositions cationiques déterminées par EDS et XPS montrent un accord correct avec les valeurs théoriques, mais on note quelques anomalies comme l'excès de Al par rapport à P, la faible quantité de Ti dans TAPSO₄₋₅ et l'excès de fer dans FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅ qu'il serait intéressant d'analyser. La structure microporeuse a été confirmée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, révélant une surface BET assez élevée entre 150 et 260 m².g⁻¹ en fonction du dopage. Les spectres IR ont confirmé l'efficacité de la calcination et la présence des métaux dans la charpente des SAPO₄₋₅ alors que les mesures UV-Vis ont montré de fortes variations du gap optique entre 1,6 et 4 eV en fonction du dopage.

Les diffractogrammes des SAPO₄₋₅ imprégnés ont montré l'existence de deux phases cristallines : SAPO₄₋₅ et TiO₂ anatase pour TiO₂/SAPO₄₋₅, SAPO₄₋₅ et α-Fe₂O₃ pour

Fe/SAPO₄₋₅. On note une augmentation de la quantité d'oxyde en fonction du taux d'imprégnation, qui est par ailleurs plus marquée pour TiO₂/SAPO₄₋₅. La phase hématite est confirmée par spectrométrie Mössbauer. Les morphologies (MEB) sont très différentes puisque les cristallites SAPO₄₋₅ sont recouverts d'une couche de TiO₂ dont l'épaisseur augmente jusqu'à 2 µm en fonction du taux d'imprégnation, alors que pour Fe/SAPO₄₋₅ on observe des petites particules d'hématites supportées sur les cristallites de SAPO₄₋₅. Les concentrations atomiques (EDS) confirment ces résultats avec, en particulier, de fortes variations de [Ti] atteignant 96% pour l'échantillon 50%TiO₂/SAPO₄₋₅. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote confirment la microporosité pour les deux familles avec de plus fortes variations de surface BET en fonction du taux d'imprégnation pour TiO₂/SAPO₄₋₅ : 120-200 m².g⁻¹ que pour Fe/SAPO₄₋₅ : 180-200 m².g⁻¹, en accord avec les observations MEB. Enfin les spectres UV-Vis sont indépendants des taux d'imprégnation. Les gaps optiques de TiO₂/SAPO₄₋₅ et Fe/SAPO₄₋₅ ont respectivement pour valeurs 3.1 eV et 1.9 eV en accord avec les valeurs de TiO₂ anatase et α-Fe₂O₃, ce qui montre que ce sont les espèces supportées qui fixent les propriétés d'absorption autour du gap. Ainsi, TiO₂/SAPO₄₋₅ et Fe/SAPO₄₋₅ sont respectivement actifs dans l'UV et le visible, ce qui définit leurs domaines de photocatalyse.

Ces résultats montrent que les caractéristiques des SAPO₄₋₅ dopés, et donc les propriétés catalytiques, varient fortement en fonction du type de dopage alors que ces propriétés sont directement liées aux espèces supportées pour les SAPO₄₋₅ imprégnés. Ces différences vont définir les applications possibles de ces matériaux que nous avons tenté de valoriser dans deux réactions de photocatalyse : la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau (chapitre III) et la réaction de photodégradation du diclofénac (chapitre IV).

Références bibliographiques

- [1] R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drennan, *Solid State Ionics*. 131 (2000) 211
- [2] J.H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J.G. Van Ommen, J.A. Lercher, *Catal. Today*. 29 (1996) 349
- [3] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U. S. Patent 4,310,440*. 1982.
- [4] B. M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T. R. Cannan, E.M. Flanigen, U.S. Patent, 5,550,871 (1984)
- [5] C.A. Messina, B.M. Lok, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4,544,143 (1985)
- [6] S. T Wilson, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4,567,029 (1986)
- [7] M. Flanigen, B.N. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure Appl. Chem*. 58 (1986).
- [8] H. Hentit., Thèse de doctorat en sciences, Université de Mostaganem, 2008.
- [9] S. Moulai, R. Ghezini, A. Hasnaoui, *Res. Chem. Intermed*. 45 (2019) 1653
- [10] E. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater*. 114 (2008) 1
- [11] I.A. Auwal, S. Mintova, T.C. Ling, F. Khoerunnisa, K.L. Wong, E.P. Ng, *Microporous Mesoporous Mater*. 308 (2020) 110514.
- [12] B.Y. James, W.R. Jr, J.J. Pluth, J. V Smith, *J. Acta Cryst. C* 43 (1987) 1469
- [13] A. Bruckner, U. Lohse, H. Mehner, *Microporous Mesoporous Mater*. 20 (1998) 207
- [14] W. Kunding, *Nucl. Instrum. Methods*, 75 (1969) 336
- [15] B. Gao, P. Tian, M. Li, M. Yang, Y. Qiao, L. Wang, S. Xu, Z. Liu, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain*. 00 (2015) 1
- [16] B. Liu, P. Jiang, P. Zhang, H. Zhao, J. Huang, *Comptes Rendus - Chim*. 20 (2017) 540
- [17] S. Siliveri, S. Chirra, S. Goskula, S.R. Gujjula, V. Narayanan, *Mater. Today Proc*. 45 (2021) 3778
- [18] D. Chandra, N. Kishor Mal, M. Mukherjee, A. Bhaumik, *J. Solid State Chem*. 179 (2006) 1802
- [19] N. Venkatathri, V.N. Shetty, *Catal. Commun*. 7 (2006) 1015
- [20] K. Leng, C. Zhang, X. Li, C. Hou, Y. Sun, *React. Kinet. Mech. Catal*. 120 (2016) 345
- [21] P. Wenqin, Q.I.U. Shilun, K.A.N. Qiubin, W.U. Zhiyun, P. Shaoyi, *Stud. Surf. Sci. Catal*. 49 (1989) 281
- [22] I. Union, O.F. Pure, *A. Chemistry, Pure Appl. Chem*. 57 (1985) 603
- [23] E. Weiland, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (ParisVI), 2017
- [24] H. Hentit, A. Boudjemaa, A. Bouchama, J.C. Jumas, K. Bachari, M.S. Ouali, *Mater. Res. Bull*. 106 (2018) 418
- [25] B. Notari, *Adv. Catal*. 41 (1996) 253

- [26] A. V Vijayasankar, N. Nagaraju, *Comptes Rendus - Chim.* 14 (2011) 1109
- [27] G. Liu, Z. Wang, M. Jia, X. Zou, X. Zhu, W. Zhang, D. Jiang, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16953
- [28] A. Tuel, *Zeolites.* 15 (1995) 228.
- [29] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3352
- [30] Y.S. Kim, W.G. Choi, B.K. Ryu, *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 408
- [31] S.T. Reis, *J. Non. Cryst. Solids.* 304 (2002) 188
- [32] M.M. El-Desoky, A. Al-Hajry, M. Tokunaga, T. Nishida, M.Y. Hassaan, *Hyperfine Interact.* 156/157 (2004) 547
- [33] A.K. Paul, M. Prabu, G. Madras, S. Natarajan, *J. Chem. Sci.* 122 (2010) 771
- [34] M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 947
- [35] M.A. Zanjanchi, A. Ghanadzadeh, F. Khadem-Nahvi, *J. Incl. Phenom.* 42 (2002) 295
- [36] A. Tuel, Y. Ben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1667
- [37] E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, *J. Mol. Catal. A Chem.* 204–205 (2003) 483
- [38] J.W. Park, H. Chon, *J. Catal.* 133 (1992) 159
- [39] D. Goidfaib, M. Bernardo, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344
- [40] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (1996) 486
- [41] L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 123
- [42] K. Persson, *Materials Data on AlPO₄ (SG:82) by Materials Project, United States.* (2014).
- [43] D. Reyes-Coronado, GRodriguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology.* 19 (2008) 10
- [44] M. Horn, C. P. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, *Zeitschrift Für Krist.* 136 (1972) 273
- [45] S. Haya., *Thèse de doctorat, Université de Anaba, 2009.*
- [46] F. Hanini, *Thèse de doctorat, Université de Khenchela, 2014.*
- [47] S. Siliveri, S. Chirra, C. Tyagi, A. Gandamall, A.K. Adepu, S. Goskula, S.R. Gujjula, N. Venkatathri, *Chem. Sel.* 4 (2019) 9135
- [48] S. Bellatreche, A. Hasnaoui, B. Boukoussa, J. Garcia-Aguilar, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amoros, A. Bengueddach, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 8039
- [49] L.H. Lalasri, A.H. Yuwono, F. Firdiyono, *Appl. Mech. Mater.* 391 (2013) 34

- [50] M. Zainuri, Mater. Sci. Eng. 196 (2017) 012008
- [51] V.A. Sadykov, L.A. Isupova, S. V Tsybulya, S. V Cherepanova, G.S. Litvak, E.B. Burgina, G.N. Kustova, V.N. Kolomiichuk, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, A. V Golovin, E.G. Avvakumov, J. Solid State Chem. 202 (1996) 191
- [52] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, Results. Phys. 7 (2017) 3007
- [53] P.G. Manning, K.R. Lum, Can. Mineral. 21 (1983) 121
- [54] H. Laversin, Thèse de doctorat, Université du Littoral: Côte d'Opale, 2015.
- [55] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, J. Catal. 260 (2008) 205
- [56] S.H.I. Xiaoyan, L.I.U. Fudong, S. Wenpo, H.E. Hong, Chinese J. Catal. 33 (2012) 454
- [57] J. Li, D. Chu, Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy. Elsevier Ltd., 2018.

Chapitre III

**Production photocatalytique de
l'hydrogène**

I Introduction

Les recherches actuelles visent à la mise au point d'alternatives écologiques aux combustibles fossiles pour aider à la préservation de l'environnement et assurer un avenir durable. Parmi les ressources renouvelables, l'hydrogène est une source d'énergie prometteuse, grâce à sa densité énergétique élevée et à ses propriétés non polluantes [1–3]. Parmi les technologies propres, la photocatalyse hétérogène s'avère particulièrement efficace pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau.

Depuis les travaux de Fujitsima et Honda qui ont montré qu'il était possible de produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant le TiO_2 comme catalyseur [4], le dioxyde de titane a longtemps été le matériau le plus utilisé en raison de sa stabilité, de son efficacité et de sa non-toxicité [5–7]. Il s'est avéré également être un catalyseur actif pour la production d'hydrogène à partir de solutions eau-méthanol [8].

Les photocatalyseurs sont actifs, soit sous rayonnement ultraviolet (UV), soit en lumière visible. Le dioxyde de titane TiO_2 ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) [9] a été le premier photocatalyseur actif sous UV. Comme les UV représentent environ 4% du rayonnement solaire et afin d'exploiter au maximum le rayonnement visible (45%), les chercheurs ont apporté des modifications au TiO_2 afin d'élargir son spectre d'absorption vers la lumière visible pour une valeur optimale du gap optique (E_g) variant entre 1,1 et 1,7 eV [10]. Ces modifications ont été réalisées en combinant le TiO_2 avec d'autres semiconducteurs, par dopage ou par imprégnation afin d'obtenir de nouveaux matériaux tels que les nanocomposites d'oxyde de graphène-titane (GO-TiO_2) [11], les nanocomposites Pt-N- TiO_2 -graphène [12], $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ [13], les nano-hybrides de carbone/titane (CNHs/TiO_2) [14], Ce^{3+} - TiO_2 [15], TiO_2 co-dopé au Rh et Nb [16], TiO_2 dopé à l'hydrogène [17] ou Ti^{3+} dans TiO_2 anatase [18]. Plusieurs semiconducteurs ont également été utilisés pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau, tels que VO_2 [8], CdS [19], Fe_2O_3 [20] et les aluminophosphates contenant des métaux de transition [21].

Parmi ces photocatalyseurs, l'oxyde de fer Fe_2O_3 présente un grand intérêt en raison de sa bande interdite qui lui permet d'absorber 60% de l'énergie solaire, de sa stabilité chimique, de son faible coût et de son faible impact environnemental [22–25]. Néanmoins, les particules constituant les catalyseurs à base de complexes de métaux de transition ont tendance à fusionner, à s'agglomérer et même à se déformer au cours des réactions en raison de leur énergie de surface élevée. La sélectivité et l'activité de ces catalyseurs se détériorent au cours du temps,

ce qui réduit les possibilités de réutilisation. Le défi actuel est donc d'améliorer les propriétés de sélectivité, durabilité, stabilité et durée de vie (recyclabilité). Comme décrit dans les deux chapitres précédents, la solution envisagée est d'associer les métaux de transition à un matériau microporeux qui aurait lui-même de bonnes performances catalytiques : comme matériau hôte (dopage) ou support. Il serait ainsi possible d'obtenir des catalyseurs hybrides et multifonctionnels qui combinent l'activité et la sélectivité du métal de transition avec la stabilité et les possibilités de récupération du matériau microporeux. Les aluminophosphates répondent bien à ces exigences [21] [26, 27].

Les silicoaluminophosphates microporeux dans la phase AFI (SAPO₄₋₅) sont obtenus à partir de méthodes de synthèse simples et reproductibles. Ces matériaux sont particulièrement intéressants en catalyse en raison de leur surface spécifique élevée et de leur sélectivité. En effet, leur microporosité leur permet d'interagir non seulement avec les atomes de surface, mais aussi les atomes situés dans les pores [27]. Le dopage de SAPO₄₋₅ avec Ti⁴⁺ permet de modifier les propriétés optoélectroniques du matériau. En outre, la présence d'espèces ferriques dans la charpente de SAPO₄₋₅ ou TAPSO₄₋₅ améliore les propriétés redox des catalyseurs et peut déplacer l'absorption vers le domaine visible [25]. Enfin, il a été montré que la présence de Fe dans les photocatalyseurs augmente significativement leur activité en éliminant les recombinaisons rapides des porteurs de charge photo-générés [28].

Dans ce chapitre, nous présentons une évaluation des performances catalytiques des trois séries de matériaux décrits dans le chapitre II pour la réaction de photoréduction de l'eau en hydrogène. Toutes les expériences ont été réalisées sous pression atmosphérique à une température de 50°C choisie sur la base de travaux antérieurs [29]. Après la description du dispositif expérimental, sont abordés les effets de différents paramètres expérimentaux sur l'activité des photocatalyseurs : source de lumière, nature des capteurs de trous, etc. La caractérisation photoélectrochimique (PEC) des catalyseurs les plus performants est ensuite détaillée qui démontre la production exclusive d'hydrogène en lumière visible. Enfin, une analyse et une modélisation des mécanismes réactionnels est proposée.

II Production de l'hydrogène à partir de l'eau en présence des catalyseurs préparés

II.1 Montage expérimental

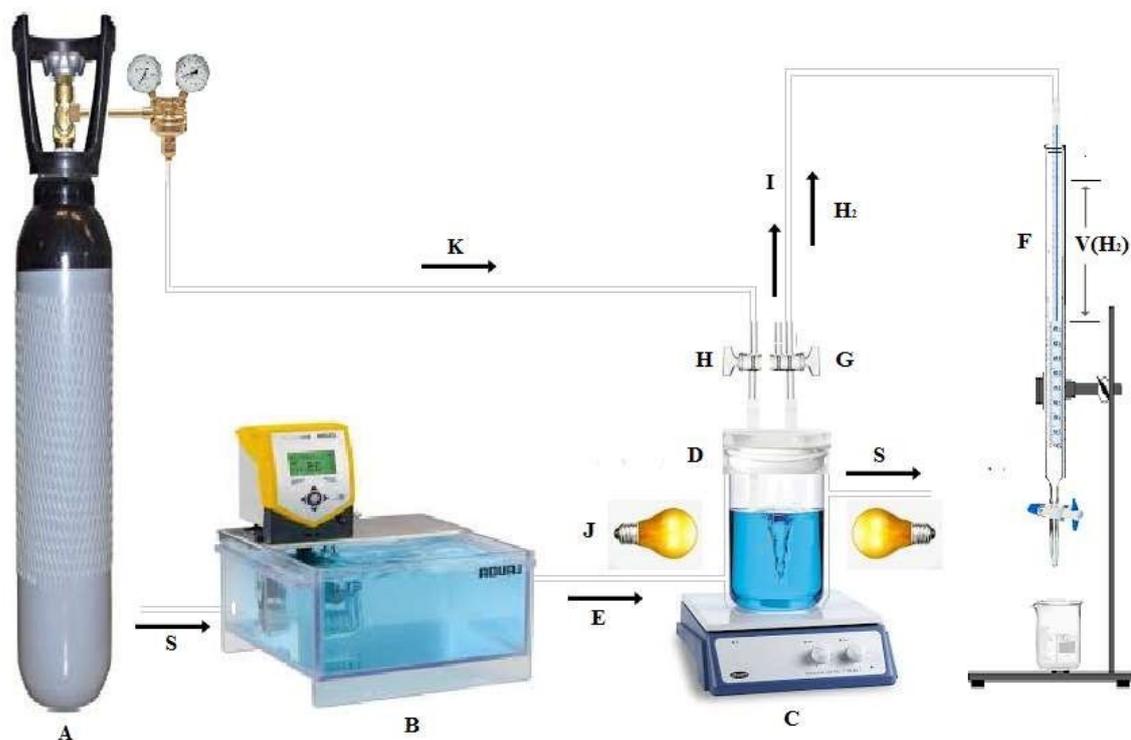
Les tests photocatalytiques ont été réalisés à l'aide du montage présenté sur la figure III.1. Ce montage se compose d'un réacteur à double paroi en Pyrex d'une capacité de 600 ml, dont la température est maintenue constante à 50°C à l'aide d'un bain thermostaté. Le réacteur, qui contient 200 ml d'une solution composée de l'électrolyte¹ (Na₂SO₄), le capteur de trous et le catalyseur sous forme de poudre de masse fixée, est soumis à une agitation magnétique constante (210 rpm) pour assurer une bonne dispersion de la poudre dans la solution.

Le réacteur est hermétiquement fermé par un bouchon à deux vannes, permettant au réacteur de communiquer soit avec l'atmosphère du dégazage à l'azote, soit avec un système de deux burettes graduées pour mesurer les volumes d'hydrogène.

Après stabilisation de la température, le mélange réactionnel est irradié par trois lampes de tungstène (Osram) de 200 W, chacune fournissant un flux total de 29 mW.cm⁻² (3,1×10¹⁹ photons.s⁻¹). Les lampes sont disposées symétriquement autour du réacteur afin de maintenir la même intensité lumineuse. Avant le test, la solution est dégazée avec de l'azote gazeux à un débit de 10 ml.min⁻¹, pendant 30 min, pour éliminer l'oxygène dissous. Ce dégazage est nécessaire pour assurer la production exclusive de l'hydrogène.

Des tests à blanc ont été réalisés en l'absence de catalyseur sous illumination dans les mêmes conditions expérimentales. Les volumes obtenus sont soustraits des volumes obtenus en présence du catalyseur. Le volume d'hydrogène libéré est mesuré en lisant la différence de hauteur (Δh), sur le système à deux burettes graduées, due à la solubilité de H₂ dans l'eau (15 ml.l⁻¹) à 25 °C.

¹ On entend par électrolyte une solution, conductrice de courant électrique, formée d'un soluté (sel, acide ou base) et d'un solvant polaire (l'eau dans notre cas)



- | | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| (A) Bouteille d'azote | (G) Vanne à trois voies |
| (B) Bain thermostaté | (H) Vanne à deux voies |
| (C) Agitateur magnétique | (I) Vanne de sortie d'air |
| (D) Réacteur à double paroi en Pyrex | (J) Lampes en tungstène |
| (E) Entrée d'eau | (K) Vanne d'entrée |
| (F) Burettes concentriques | (S) Sortie d'eau |

Figure III. 1 : Montage expérimental pour produire l'hydrogène par photoréduction de l'eau [30].

II.2 Réactivité photocatalytique

Dans ce travail, tous les catalyseurs synthésés (voir chapitre II) ont été testés avec le procédé photocatalytique décrit ci-dessus pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau. Les tests de production d'hydrogène ont été réalisés, dans un premier temps, à l'obscurité en présence des catalyseurs. Dans ce cas, on n'observe pas de production d'hydrogène, ce qui indique que cette réaction est purement photocatalytique. Les tests photocatalytiques ont été réalisés sous lumière visible pour les catalyseurs dopés et imprégnés au fer et sous lumière ultraviolette pour les catalyseurs dopés et imprégnés au titane.

Les tests préliminaires ont montré que les matériaux SAPO₄₋₅ et TiO₂/SAPO₄₋₅ n'ont aucune activité pour la réduction photocatalytique de l'eau en hydrogène alors que les

photocatalyseurs FAPSO_{4-5} , TAPSO_{4-5} , FTAPSO_{4-5} et $\text{Fe}/\text{SAPO}_{4-5}$ présentent des performances intéressantes. Une série de tests plus poussés a donc été réalisée sur ces catalyseurs dans le but de déterminer les différents paramètres physico-chimiques pour optimiser le rendement en production d'hydrogène.

II.2.1 Réactivité photocatalytique des catalyseurs dopés

II.2.1.1 Effet du type de source lumineuse

La réaction photocatalytique est fortement influencée par le type de lumière incidente [31]. L'effet de l'illumination sur l'activité photocatalytique des catalyseurs FAPSO_{4-5} et FTAPSO_{4-5} qui absorbent dans le domaine du visible a été étudié en utilisant deux types de sources ayant des spectres différents : une source constituée de trois lampes à diodes électroluminescentes (LED, 12 W) et une source de trois lampes à filament de tungstène (200 W). Les résultats sont présentés à la figure III.2. On note que les quantités d'hydrogène produites avec les catalyseurs FAPSO_{4-5} et FTAPSO_{4-5} passent, respectivement, de 2,5 et 1 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, en utilisant les lampes LED (12 W), à 11 et 9,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, avec les lampes à filament de tungstène (200 W). L'augmentation de l'efficacité de la production d'hydrogène dans ce dernier cas nous a conduits à utiliser les lampes tungstène pour toutes les expériences réalisées sous lumière visible.

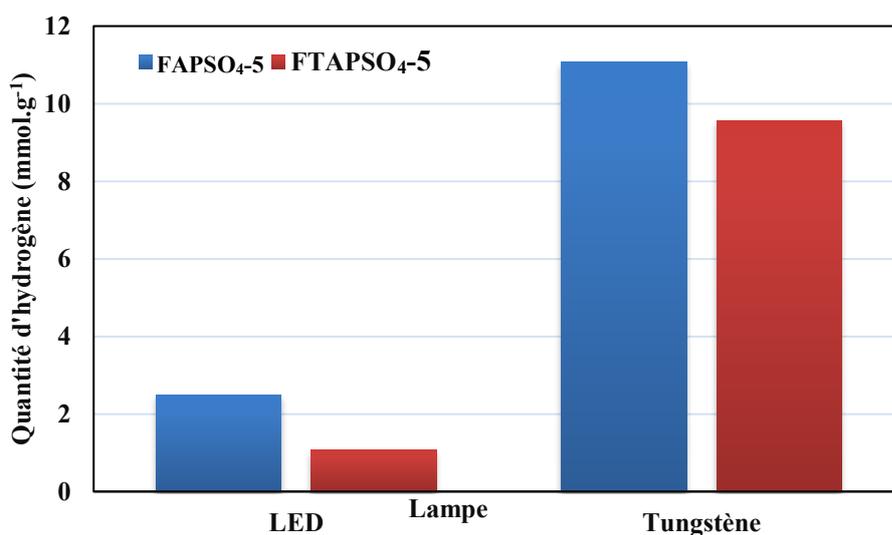


Figure III. 2: Effet du type de source de lumière visible sur la production d'hydrogène en présence de FAPSO_{4-5} et FTAPSO_{4-5} : après 1 h de réaction, avec un électrolyte à base de Na_2SO_4 (0,5 M), un capteur de trous Na_2SO_3 (0,025M) et $T = 50$ °C.

Pour le catalyseur TAPSO₄₋₅, et vu que son domaine d'absorption est dans l'ultraviolet, des tests ont été réalisés en utilisant deux sources de lumière UV de longueurs d'onde 254 et 365 nm. Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.3. Nous notons que les meilleures performances photocatalytiques du TAPSO₄₋₅ sont obtenues sous UV proche du visible à une longueur d'onde de 365 nm. Le taux de production de l'hydrogène est alors de 22 mmol.g⁻¹, ce qui est en accord avec les travaux de Bozena *et al.* [32] qui ont montré que l'activité photocatalytique en présence de catalyseurs à base de TiO₂ était meilleure sous UVA.

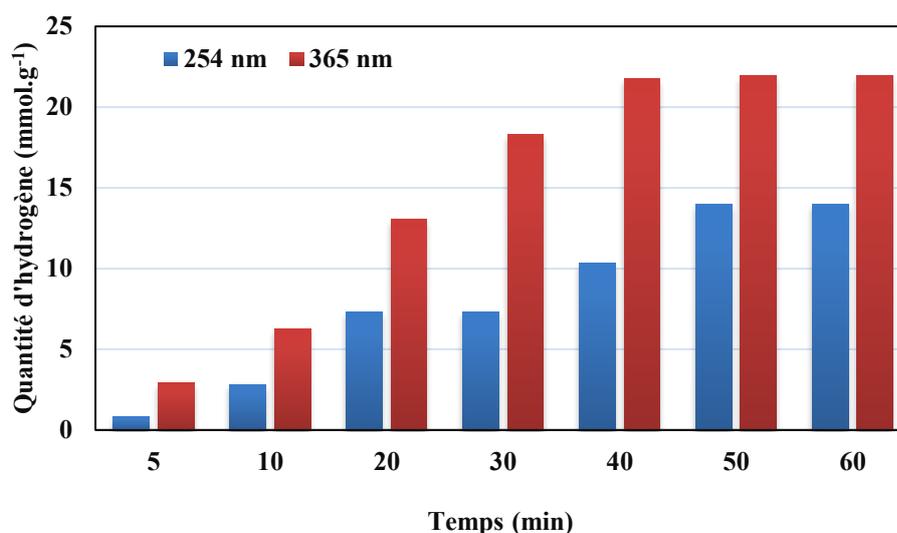


Figure III. 3 : Effet de la source de lumière UV sur l'évolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour TAPSO₄₋₅ avec un électrolyte à base de Na₂SO₄ (0,5 M) et l'acide benzoïque (0,025 M) comme capteur de trous, T = 50 °C

II.2.1.2 Effet de la nature du capteur de trous

Un capteur de trous est une substance utilisée pour augmenter la vitesse d'une réaction photocatalytique en réduisant le taux de recombinaison des paires (e⁻/h⁺) photogénérées, permettant exclusivement la production d'hydrogène et protégeant les photocatalyseurs contre la photocorrosion [29] [33]. Sa nature a un effet significatif sur la réaction photocatalytique.

Dans cette étude, le méthanol, le sulfate de sodium Na₂SO₃ et l'acide benzoïque ont été utilisés comme capteurs de trous. Les effets sur la production d'hydrogène sont présentés à la Figure III.4 en présence des catalyseurs FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, sous lumière visible, et à la figure 5 en présence du catalyseur TAPSO₄₋₅, sous lumière UV.

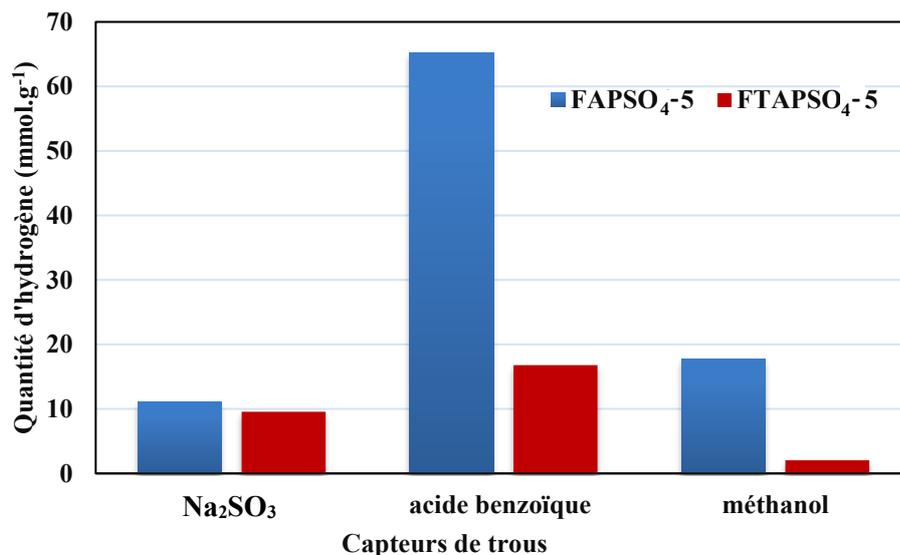


Figure III. 4 : Effet des capteurs de trous sur la production d'hydrogène en présence de FAPSO₄-5 et FTAPSO₄-5 (50 mg) dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5 M).

Les résultats montrent qu'une bonne réactivité est obtenue en présence de l'acide benzoïque. Dans le cas du FAPSO₄-5 (figure III.4), la quantité d'hydrogène produite augmente de 11 mmol.g⁻¹ en présence de Na₂SO₃, à 17 mmol.g⁻¹ en présence du méthanol et 65 mmol.g⁻¹ en présence de l'acide benzoïque. Comme le montre la figure III.4, on observe le même comportement pour le photocatalyseur FTAPSO₄-5. Il en est de même pour TAPSO₄-5 qui présente une meilleure efficacité en présence de l'acide benzoïque (Figure III.5).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Ghiat *et al.* [29]. Ils peuvent s'expliquer par la présence des groupements fonctionnels COOH [34]. L'efficacité de l'acide benzoïque, en tant que capteur de trous, a été démontrée dans des études précédentes [29][35]. Elle est probablement due à la dissociation partielle de l'acide benzoïque qui favorise, d'une part, l'augmentation du nombre de donneurs d'électrons pour piéger les trous photogénérés et, d'autre part, la production de protons dans la solution pour effectuer la réaction de réduction des protons pour la production d'hydrogène [36]

Le pH de la solution joue aussi un rôle important dans le processus photocatalytique. En effet, il affecte la surface du photocatalyseur et la charge de la charpente, alors que la formation de benzoates avec les concentrations employées ici diminue la valeur du pH de la solution aqueuse à 3,2. Il a été rapporté que des valeurs de pH proches de 3 sont optimales pour promouvoir le transfert de charge des ligands vers les atomes de métaux de transition (Fe ou Ti), améliorant ainsi le piégeage des trous [37][38].

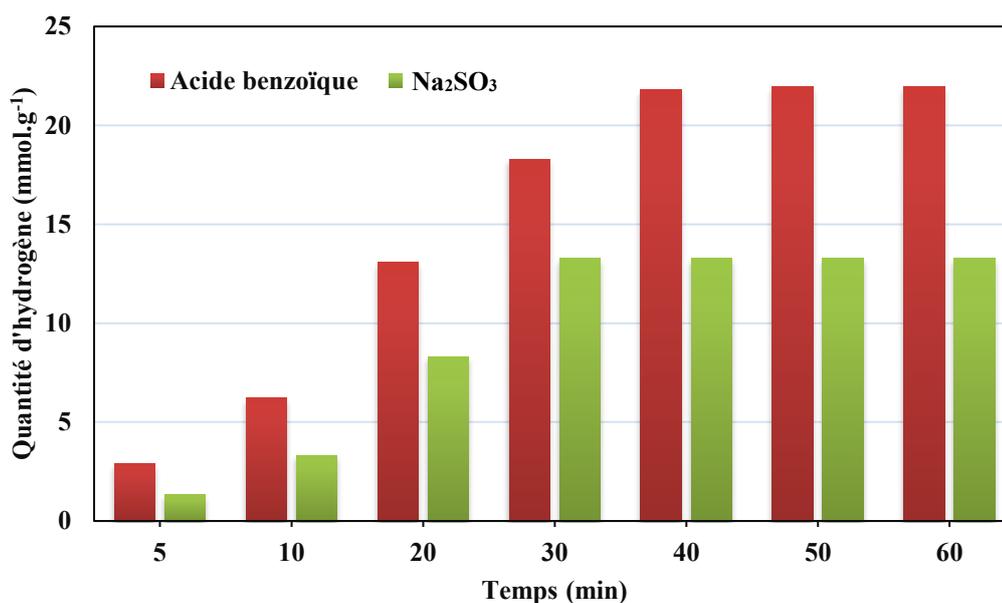


Figure III. 5 : Effet du capteur de trous sur l'évolution de la production d'hydrogène en présence du catalyseur TAPSO₄-5 (50 mg) dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5 M) sous UV.

II.2.1.3 Effet de l'électrolyte

La sélection du milieu réactionnel approprié (électrolyte) permet d'améliorer l'activité du photocatalyseur. Dans ce travail, deux milieux réactionnels ont été explorés : un milieu neutre en utilisant Na₂SO₄ comme électrolyte et un milieu basique avec KOH. La réaction de production de l'hydrogène a été menée en présence de 50 mg du catalyseur FAPSO₄-5 sous lumière visible et en présence de l'acide benzoïque (0.025 M) comme capteur de trous. Le pH de la solution est ainsi égal à 3,2 en présence de Na₂SO₄ et 12,4 en présence de KOH. Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.6.

Ces résultats montrent que l'activité photocatalytique est meilleure en utilisant l'électrolyte Na₂SO₄, avec une quantité d'hydrogène produite de 65 mmol.g⁻¹, alors qu'elle est négligeable en présence de l'électrolyte basique (KOH), avec une quantité de d'hydrogène environ dix fois plus faible (6,8 mmol.g⁻¹). Ce résultat confirme qu'un milieu acide à pH proche de 3 est plus favorable pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau. L'électrolyte Na₂SO₄, a ainsi été sélectionné.

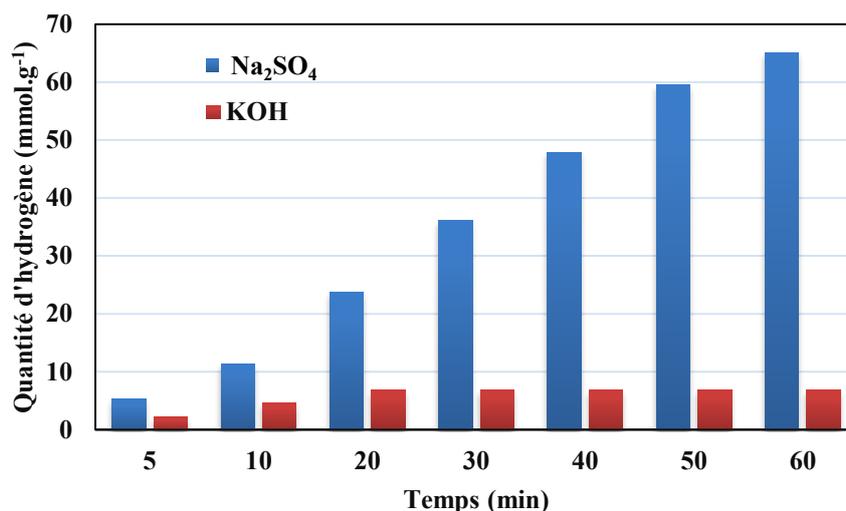


Figure III. 6 : Effet de l'électrolyte sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de FAPSO₄₋₅ (50 mg) avec les électrolytes Na₂SO₄ (0,5 M) et KOH (0,5 M) sous lumière visible

II.2.1.4 Performances des catalyseurs

Les performances photocatalytiques des catalyseurs dopés au fer (FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅) sous rayonnement visible (lampes à filament de tungstène) et du catalyseur TAPSO₄₋₅ sous lumière UV (365 nm) sont présentées à la figure III.7. Les expériences ont été effectuées avec l'électrolyte : Na₂SO₄ (0,5 M) et le capteur de trous : acide benzoïque (0,025 M) tous deux sélectionnés dans les tests précédents.

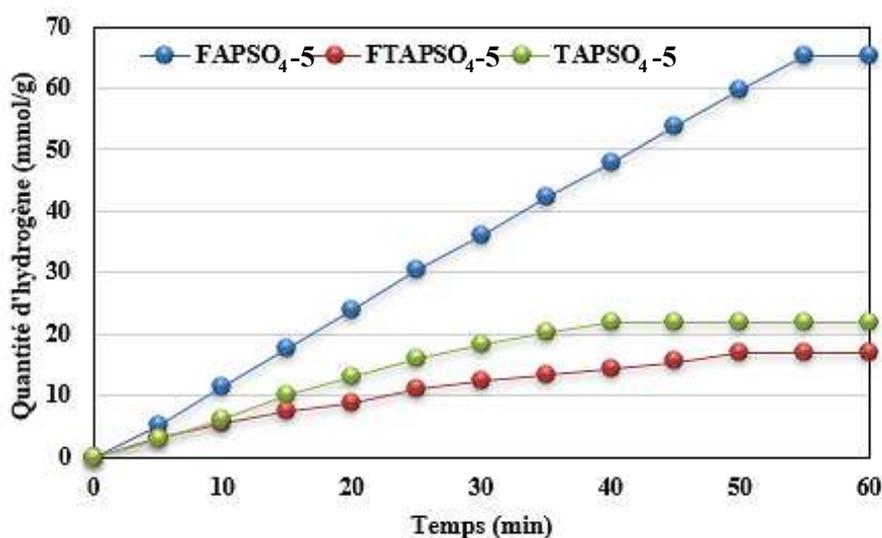


Figure III. 7 : Evolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps pour les catalyseurs dopés dans les conditions optimales: 50 mg de catalyseur, Na₂SO₄ (0,5 M), acide benzoïque (0,025M), pH = 3,2, en lumière visible (FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅) et UV (TAPSO₄₋₅).

La figure III.7 montre que FAPSO₄₋₅ présente la meilleure activité photocatalytique avec une quantité maximale d'hydrogène de 65 mmol.g⁻¹ tandis que FTAPSO₄₋₅ et TAPSO₄₋₅ produisent 16,8 et 21 mmol.g⁻¹ respectivement sous lumière visible et UV.

Le rendement élevé du FAPSO₄₋₅ peut être lié à sa capacité d'absorber une plus grande fraction de lumière dans la région du visible [39]. Ainsi, pour une énergie de gap (E_g) faible et une forte densité électronique des bords des bandes de valence et de conduction, le nombre d'électrons atteignant la bande de conduction (CB) augmente, et par conséquent le nombre de trous dans la bande de valence (VB) augmente également. Dans ce cas, une photoactivité plus élevée est obtenue en améliorant les séparations (e^-/h^+) à la surface du catalyseur, ce qui facilite les transferts de charge, et en réduisant les recombinaisons (e^-/h^+) avec un capteur de trous.

II.2.1.5 Etude de la stabilité

La stabilité et la capacité de recyclage ont été étudiées pour le photocatalyseur FAPSO₄₋₅ qui présente la meilleure efficacité pour la production d'hydrogène. Cinq cycles photocatalytiques successifs ont été réalisés. Il convient de noter qu'après chaque cycle, on renouvelle la quantité d'acide benzoïque. La régénération du photocatalyseur est obtenue en faisant barboter de l'azote gazeux (N₂) dans la solution, ce qui permet de restaurer l'activité initiale des sites photocatalytiques. Les résultats sont présentés sur la Figure III.8.

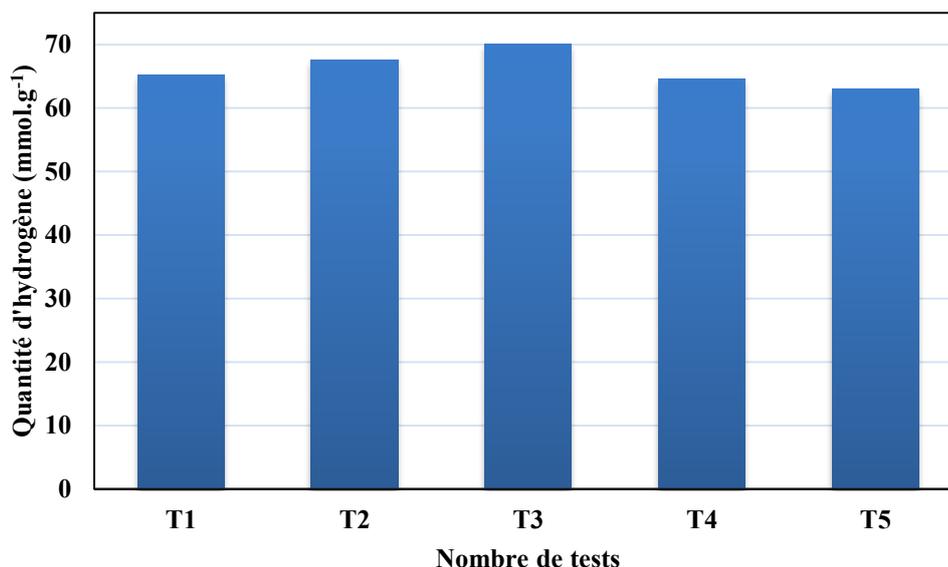


Figure III. 8 : Etude de la stabilité du photocatalyseur FAPSO₄₋₅ (50 mg) : après 1 h de réaction en lumière visible dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5M) et l'acide benzoïque comme capteur de trous (0,025 M), pH=3,2.

Les résultats obtenus montrent que le FAPSO₄₋₅ présente une très bonne stabilité et une bonne efficacité pour la production d'hydrogène. En effet, l'activité photocatalytique est stable et importante pour les cinq cycles réalisés : la quantité d'hydrogène atteint 65 mmol.g⁻¹ au premier cycle, puis augmente jusqu'à 70 mmol.g⁻¹ au troisième cycle et diminue ensuite à 63 mmol.g⁻¹ pour le cinquième cycle. Les faibles variations de l'activité peuvent être attribuées à la consommation des électrons photogénérés à chaque cycle mais la diminution globale est peu significative (< 10%). Cette étude nous a donc permis de confirmer la stabilité, la robustesse et la haute activité du photocatalyseur FAPSO₄₋₅ dans le milieu réactionnel (Na₂SO₄).

II.2.2 Réactivité photocatalytique des catalyseurs imprégnés

La production de l'hydrogène par photoréduction de l'eau a été étudiée en présence des photocatalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés avec différents taux d'oxyde de fer (50 mg). Les expériences ont été réalisées en présence de l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5M) sous lumière visible (3 lampes de tungstène). Deux capteurs de trous ont été testés : Na₂SO₃ (0,025M) et l'acide benzoïque (0,025M). Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.9.

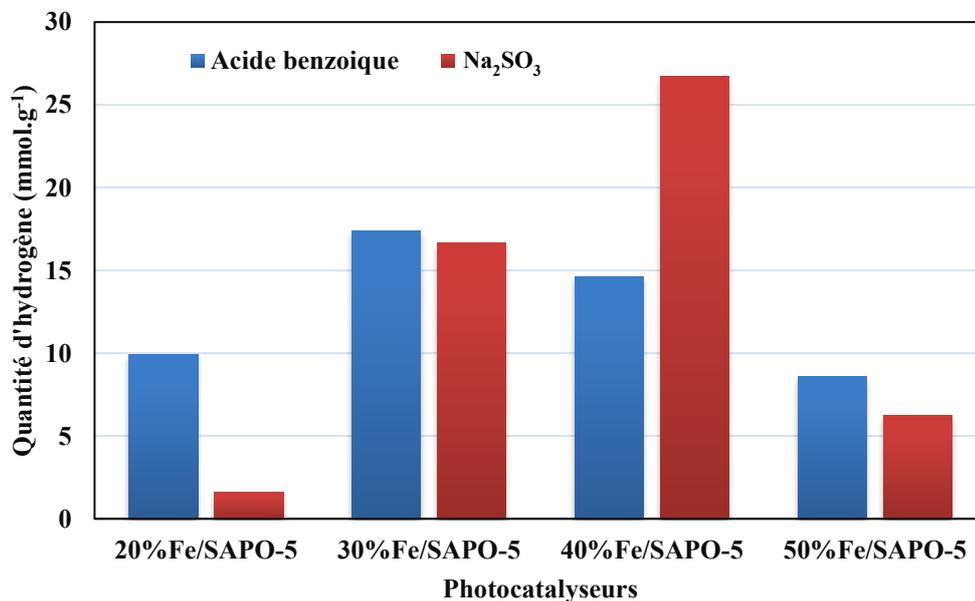


Figure III. 9 : Effet des photocatalyseurs imprégnés par différents taux de fer sur la production d'hydrogène : 50 mg de catalyseur dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5 M), capteurs de trous Na₂SO₃ (0,025 M) et acide benzoïque (0,025 M), après 1 h de réaction en lumière visible.

La figure III.9 montre que l'activité photocatalytique en présence du capteur de trous Na_2SO_3 augmente avec celle du taux d'oxyde de fer entre 20% et 40% : la quantité d'hydrogène passe de $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ en présence du 20%Fe/SAPO₄₋₅ à 27 mmol.g^{-1} avec 40 %Fe/SAPO₄₋₅. Par contre, l'activité photocatalytique en présence de l'acide benzoïque comme capteur de trous augmente de $9,9 \text{ mmol.g}^{-1}$ (20%Fe/SAPO₄₋₅) à 17 mmol.g^{-1} (30%Fe/SAPO₄₋₅) puis diminue progressivement. On note une baisse d'activité avec les deux capteurs de trous pour 50%Fe/SAPO₄₋₅.

Ces résultats indiquent que le catalyseur 40%Fe/SAPO₄₋₅ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO}_{4.5}$), en présence de Na_2SO_3 comme capteur de trous, présente la meilleure activité de photoréduction de l'eau ($\sim 27 \text{ mmol.g}^{-1}$) par rapport aux autres catalyseurs, mais aussi par rapport aux résultats publiés antérieurement pour l'hématite pure [25]. La meilleure activité observée pour 30%Fe/SAPO₄₋₅, et surtout pour 40%Fe/SAPO₄₋₅, peut être corrélées à la morphologie des particules observées par MEB qui montre une meilleure dispersion et une plus grande quantité de petites particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cf. chapitre II). Pour l'échantillon 50%Fe/SAPO₄₋₅, la spectroscopie Mössbauer suggère la présence d'impuretés ferriques, sans doute de type hydroxyde de fer, diminuant ainsi la quantité d'hématite et l'activité de ce catalyseur.

II.2.2.1 Etude de stabilité du catalyseur 40%Fe/SAPO₄₋₅

Le recyclage d'un catalyseur est très important économiquement et pour l'environnement [40]. La recyclabilité du catalyseur 40% Fe/SAPO₄₋₅, sélectionné car il présente les meilleure performances, a été évaluée en répétant les tests catalytiques plusieurs fois. Après chaque test nous procédons au renouvellement de la quantité du capteur de trous Na_2SO_3 et au dégazage de la solution pendant 30 min. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure III.10.

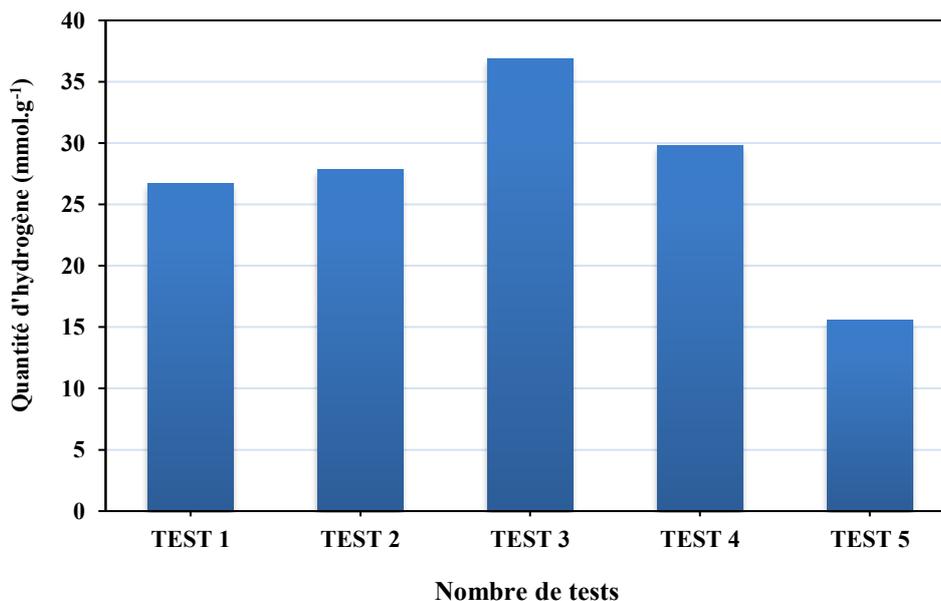


Figure III. 10 : Etude de stabilité de photocatalyseur 40%Fe/SAPO₄-5 en présence de Na₂SO₃ (0,025 M) comme capteur de trous, après 1 h de réaction en lumière visible, dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0,5 M), pH = 6,8.

D'après la figure III.10, on note que la quantité d'hydrogène produite augmente de 27 mmol.g⁻¹ pour les deux premiers cycles à 36 mmol.g⁻¹ pour le troisième cycle, puis diminue à 29 mmol.g⁻¹ pour le quatrième cycle et enfin à 16 mmol.g⁻¹ pour le cinquième cycle. Le catalyseur a donc conservé son activité tout au long des quatre premiers cycles.

Comme les tests des catalyseurs dopés et imprégnés avec le fer ont été effectués dans des conditions similaires, on en déduit que FAPSO₄-5 présente une meilleure activité et une meilleure stabilité que le meilleur échantillon imprégné au fer (40%Fe/SAPO₄-5). On remarquera en particulier que la quantité d'hydrogène produite est deux fois plus élevée pour FAPSO₄-5.

II.3 Efficacité des catalyseurs

Il est utile, à ce niveau, de comparer nos résultats avec ceux précédemment publiés dans la littérature (Tableau III.1). Dans leurs travaux, I. Ghiat *et al.* [29] ont obtenu une production d'hydrogène de 149 μmol.g⁻¹.min⁻¹, en présence du catalyseur 5NiPS et en utilisant Na₂SO₃ comme capteur de trous dans des conditions similaires à celles de nos travaux. Par ailleurs, Hentit *et al.* [21] ont synthétisé deux catalyseurs à base d'aluminophosphate microporeux, dans les phases AFI (AlPO₄-5) et AEL (AlPO₄-11), dopés au cobalt. Les résultats obtenus ont montré

que $\text{CoAlPO}_4\text{-11}$ est plus réactif que $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ avec une production d'hydrogène de $27 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Ces valeurs sont bien plus faibles que celles que nous avons obtenues avec le catalyseur $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ qui présente une production en hydrogène de $1184 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. A notre connaissance, le taux de production d'hydrogène obtenu avec le catalyseur $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ semble le plus élevé jamais rapporté. Comme le montre le tableau III.1, avec une faible concentration de catalyseur, notre matériau présente les meilleures performances (activité et stabilité).

Tableau III.1: Comparaison des performances photocatalytiques pour la production d'hydrogène sous lumière visible avec le catalyseur $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ (ce travail) et d'autres catalyseurs de la littérature.

| Capteur de trous | Catalyseur | Conditions expérimentales | Quantité d'hydrogène produite | Durée du cycle ou stabilité | Ref. | Ce travail (50 mg de catalyseur) |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|--|-----------------------------|------|---|
| Na_2SO_3 | 5NiPS | Irradié par trois lampes au tungstène (200 W pour chacune, intensité 25 W.cm^{-2}) | $149 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | 3 | [29] | 1184 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ |
| Éthanol | | | $30 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | | | |
| Méthanol | | | $17 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | | | |
| Acide benzoïque | | | $89 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | | | |
| Na_2SO_3 | $\text{CoAPO}_4\text{-11}$ (50 mg) | Irradié par trois lampes au tungstène (200 W pour chacune). | $27 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | Non mentionné | [21] | |
| Na_2SO_3 | $\text{CoAPO}_4\text{-5}$ (50 mg) | | $22 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | | | |
| Na_2SO_3 | $\text{Pt/CuCo}_2\text{O}_4$ (100 mg) | Irradié par trois lampes au tungstène ($3 \times 200 \text{ W}$). | $66 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | Non mentionné | [41] | |
| EDTA-Na (0.1 mol) | Pt/TiO_2 (200 mg) | 300W irradiation de lumière visible (arc complet), cellule de réaction en Pyrex à ouverture par le haut. | 626 μmol | Non mentionné | [42] | 3257 μmol |
| Na_2SO_3 (0.1 mol) | | | 108 μmol | | | |
| KI (0.1 mol) | | | 0,3 μmol | | | |
| Na_2S (0.1 mol) | | | 195 μmol | | | |

| | | | | | | |
|--|---|---|--|------------------|------|---|
| Na ₂ S/Na ₂ SO ₃ | Zn _{0.5} Cd _{0.5} S (20 mg) | 300W Irradiation par lumière visible (> 420 nm), cellule de réaction en Pyrex à ouverture par le haut. | 12000 μmol.g ⁻¹ | Non mentionné | [43] | 65141 μmol.g ⁻¹ |
| Na ₂ SO ₃ | Sn ₂ P ₂ S ₆ | Lumière solaire simulée (AM 1,5 G) | 665 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 40 h | [44] | 71063 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ |
| ((NH ₄) ₂ SO ₃) | 0.5 wt % excavated Pt ₃ Sn nanocubes/ CdS | Lampe à lumière Xe de 300 W avec un filtre de coupure (λ > 420 nm). | 24500 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 10 | [45] | |
| Na ₂ SO ₃ -Na ₂ S | ZnIn ₂ S ₄ @N H ₂ -MIL- 125(Ti) (50 mg) | Lampe à lumière Xe de 300 W avec un filtre de coupure (λ > 420 nm). | 2204 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 5 | [46] | |
| Non mentionné | Poly(dibenz othiophene- S,S- dioxide)+K ₂ HPO ₄ | Lampe à lumière Xe de 300 W avec un filtre de coupure (λ > 420 nm). | 4420 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ | 5 | [47] | |

III Caractérisations photoélectrochimiques

Afin de construire le diagramme énergétique des catalyseurs FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅ et de mettre en évidence les réactions à l'interface semiconducteur/électrolyte, une étude électrochimique et photoélectrochimique a été réalisée. Ces caractérisations ont permis (i) d'évaluer l'activité des photocatalyseurs dans la réaction de photoréduction de l'eau, (ii) démontrer la production d'hydrogène, (iii) avoir plus d'informations sur la stabilité électrochimique et les potentiels mis en jeu et (iv) confirmer le type de conduction (p ou n). Les principaux tests électrochimiques réalisés dans ce travail sont basés sur la voltampérométrie cyclique (CV) et l'analyse Mott-Schottky (MS).

III.1 Interface catalyseur/électrolyte

La figure III.11 schématise l'interface semiconducteur/électrolyte. Initialement, ces deux phases possèdent différents potentiels électrochimiques et ne sont donc pas à l'équilibre. Le potentiel électrochimique de l'électrolyte se traduit par son potentiel *redox* tandis que le potentiel électrochimique du semiconducteur se traduit par son niveau de Fermi. D'un point de vue statistique, l'énergie de Fermi est le niveau d'énergie pour lequel la probabilité de retrouver un électron est $\frac{1}{2}$; alors que d'un point de vue thermodynamique, le niveau de Fermi est le potentiel électrochimique d'un électron dans un solide. Le niveau de Fermi se situe à mi-chemin entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) pour un semiconducteur intrinsèque. À 0 K, le niveau de Fermi (E_F) est défini comme le plus haut niveau d'énergie que les électrons peuvent occuper. Alors à 0 K, les niveaux d'énergie au-dessus de E_F sont vides, mais ceux en dessous de E_F sont occupés par les électrons. Cependant, pour un semiconducteur extrinsèque, le niveau de dopage change la distribution des électrons, ce qui affecte le niveau de Fermi. Pour un semiconducteur de type p, le niveau de Fermi se situe juste au-dessus de la BV et donc plus bas que le potentiel *redox* de l'électrolyte. Tandis que, pour un semiconducteur de type n, le niveau de Fermi se situe juste en dessous de la BC et par conséquent plus élevé que le potentiel *redox* de l'électrolyte.

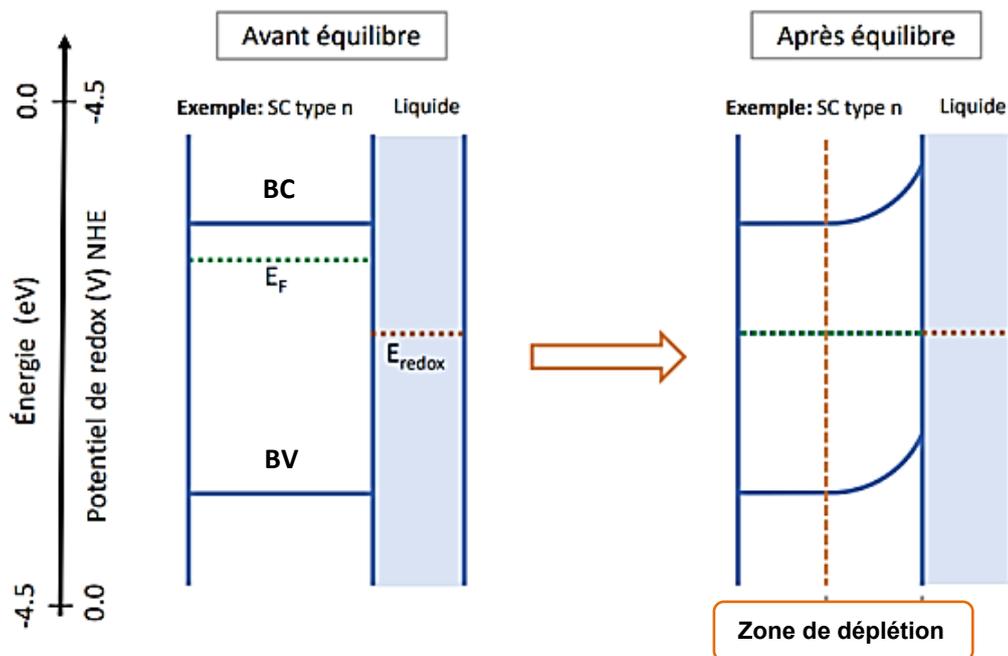


Figure III. 11: Interface semiconducteur/électrolyte avant et après équilibre [48].

L'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface semiconducteur-électrolyte lorsque le niveau de Fermi du semiconducteur est égal au potentiel électrochimique de l'eau.

Pour un semiconducteur de type n, où le niveau de Fermi est plus élevé que le potentiel redox de l'électrolyte, un transfert des électrons excités dans la BC du semiconducteur à travers l'interface vers l'électrolyte assure l'équilibre. Une accumulation de charges négatives dans l'électrolyte associée à une accumulation de charges positives dans le semiconducteur est ainsi obtenue, créant une barrière énergétique représentée par la courbure des bandes vers le haut pour un SC de type n (vers le bas pour un SC de type p). Plus la barrière énergétique est grande, plus le transfert d'électrons est difficile. Les électrons sont ainsi confinés dans le semiconducteur alors que les charges positives sont confinées dans l'électrolyte. L'accumulation d'électrons dans le semiconducteur crée une zone de charge d'espace, ou zone de déplétion, qui peut être modélisée dans un circuit électrique équivalent par une capacitance, C_{SC} , qui empêche le transfert électronique du semiconducteur vers l'électrolyte. Du côté de l'électrolyte se forme une double couche, composée des couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman, qui peut aussi être modélisée par une capacitance avec un élément représentant la couche de Helmholtz, C_H , et un élément représentant la couche de Gouy-Chapman, C_G . Ce comportement à l'interface catalyseur/électrolyte est schématisé à la figure III.12.

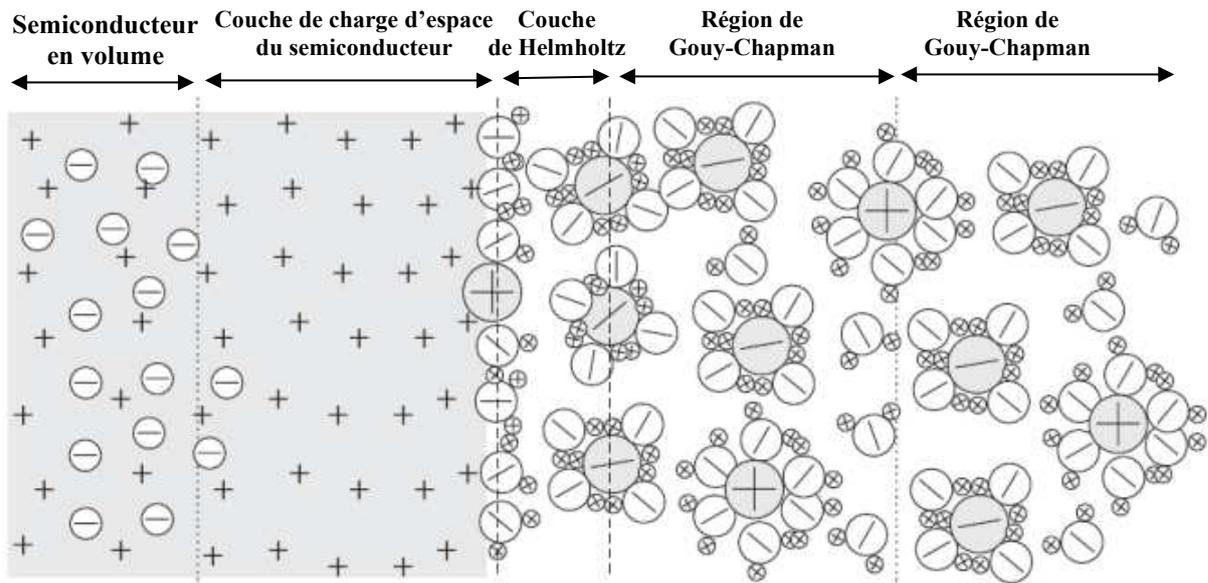


Figure III. 12 : Répartition des charges à l'interface catalyseur/électrolyte [49].

Le niveau de Fermi varie selon le potentiel électrochimique appliqué. L'application d'un potentiel électrochimique négatif, par exemple, va augmenter le niveau de Fermi et vice-versa. Par ailleurs, l'application d'un potentiel au semiconducteur conduit également au déplacement des niveaux d'énergie (en eV) par une quantité égale au potentiel (en V) mais de sens opposé. Le potentiel appliqué pour lequel le niveau de Fermi du semiconducteur est égal au potentiel redox de l'électrolyte est appelé potentiel de bande plate E_{FB} . Dans certains cas, l'énergie de la BC d'un semiconducteur dopé peut être égale à E_{FB} . Ainsi, la connaissance des valeurs de la BC et du gap E_g permet de trouver la valeur de la BV, et ainsi positionner les bandes du semiconducteur. Le potentiel de la bande plate est déterminé par analyse Mott-Schottky.

III.2 Protocole expérimental



Figure III. 13: Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

Les expériences ont été réalisées à l'aide de l'équipement Autolab (figure III.13). L'étude photoélectrochimique a été effectuée dans une cellule en Pyrex équipée d'un couvercle avec trois ouvertures pour introduire les trois électrodes :

- Electrode de travail (ET) : cette électrode est composée d'une pastille frittée du photocatalyseur et d'un fil de cuivre soudé à la pastille avec de la laque d'argent, enrobée d'un tube en verre avec une résine époxy. De cette façon, une seule face de la pastille est en contact avec l'électrolyte (figure III.14).
- Electrode de référence (ER) : il s'agit d'une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est de 0,246 V/ENH. Tous les potentiels sont donnés par rapport à ECS.
- Contre électrode (CE) : ou électrode auxiliaire, formée de platine. Elle permet le passage du courant dans la cellule électrochimique.

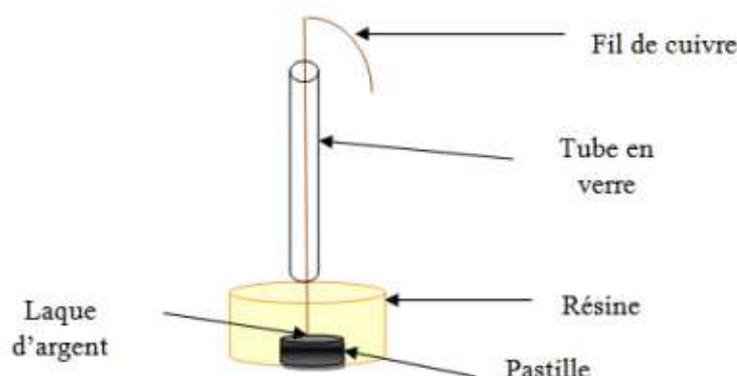


Figure III. 14 : Electrode de travail.

III.3 Propriétés photoélectrochimiques des photocatalyseurs performants

III.3.1 Courbe courant-potentiel I(V)

L'étude photoélectrochimique (PEC) a été menée dans les mêmes conditions que les tests photocatalytiques. Les courbes de polarisation I(V) ont été tracées pour déterminer le domaine de stabilité électrochimique et prédire les réactions interfaciales. L'expérience a été réalisée dans l'obscurité puis sous irradiation en milieu neutre après la stabilisation de l'électrode de travail dans l'électrolyte. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de concentration de 0,5 M ($\text{pH} \approx 7$). Les courbes I(V) obtenues pour les catalyseurs $\text{FAPSO}_4\text{-5}$, $\text{FTAPSO}_4\text{-5}$ et $40\%\text{Fe}/\text{SAPO}_4\text{-5}$ ont été tracées avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un potentiel variant entre -2 V et +2 V. Ces courbes sont représentées à la figure III.15.

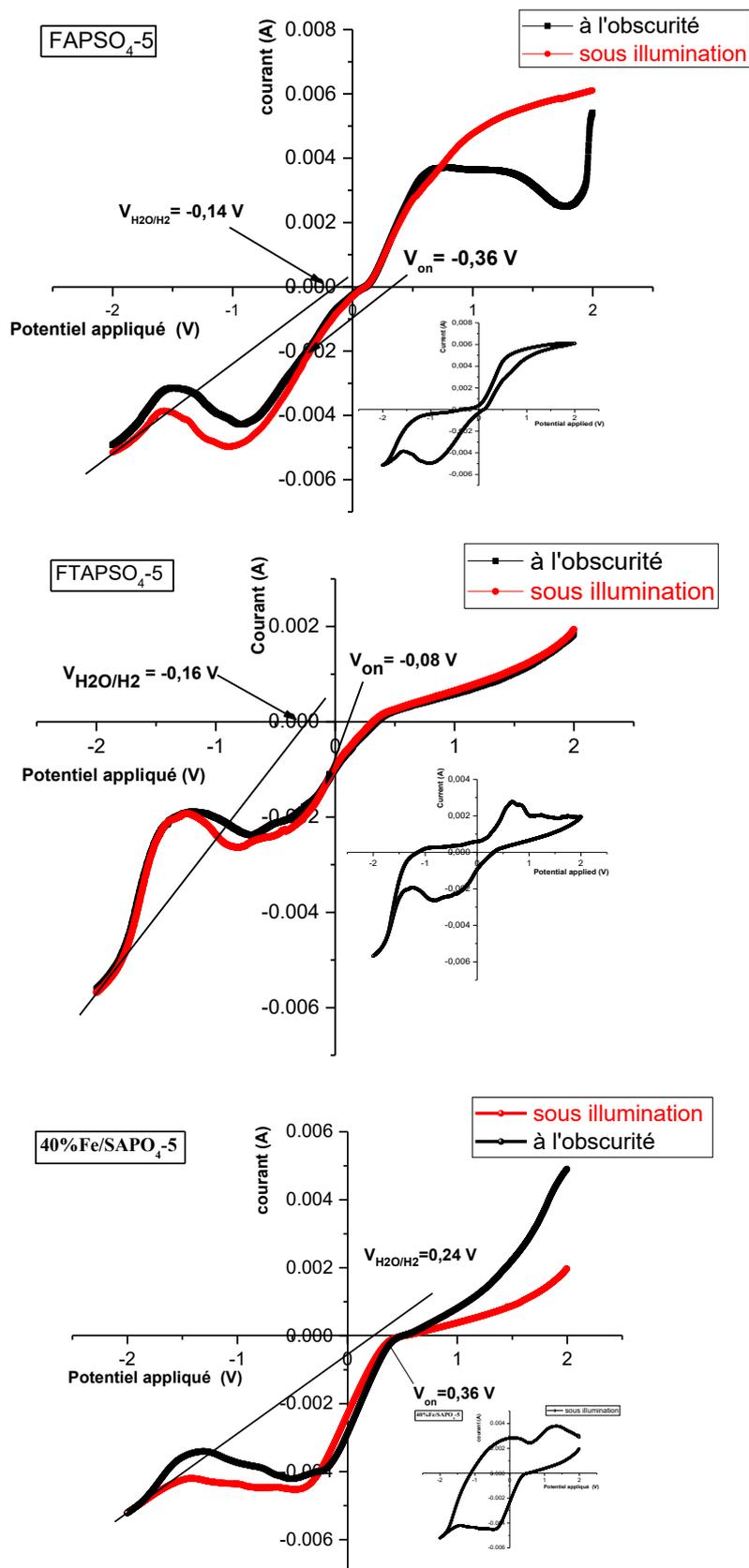
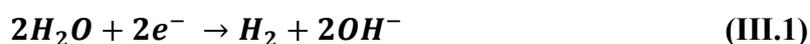


Figure III. 15 : Courbes $I(V)$ de FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅ dans une solution de Na₂SO₄ (0,5 M) obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Source de lumière : lampe en tungstène (200 W).

Une bonne stabilité électrochimique des matériaux est observée avec une densité de courant d'obscurité (J_d) inférieure à 2 mA.cm^{-2} . Les voltammogrammes présentent deux pics d'oxydoréduction réversibles à $-0,98$ et $+0,53 \text{ V vs. SCE}$ pour FAPSO₄₋₅, à $-0,80$ et $+0,66 \text{ V}$ pour FTAPSO₄₋₅ et à $-0,40$ et $+1,30 \text{ V}$ pour 40%Fe/SAPO₄₋₅ (insertions dans figure III-15). Ces pics sont attribués au processus d'oxydoréduction $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [50]. Pour FTAPSO₄₋₅, d'autres pics d'oxydoréduction réversibles sont observés à $-0,43$ et $+0,86 \text{ V}$ par rapport à SCE et sont probablement dus au couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ [51]. L'augmentation du photocourant (I_{ph}) le long de la région anodique indique une conductivité de type n où les électrons sont les porteurs majoritaires (Figure III.15). De plus, la forte augmentation du courant sous -1 V est associée à la réduction de l'eau en hydrogène (apparition de bulles de gaz sur l'électrode) selon la réaction suivante [23] :



Les valeurs du potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ont été obtenues par extrapolation de la droite tangente à la courbe courant-potential $I(V)$: $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,14 \text{ V}$; $-0,16 \text{ V}$ et $0,24 \text{ V vs. SCE}$ respectivement pour FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅.

La génération du photocourant n'est théoriquement possible que pour un potentiel appliqué supérieur au potentiel de bande plate pour un semiconducteur de type n. En réalité, le photocourant apparaît à un potentiel plus positif à cause des recombinaisons et/ou des glissements de bande par rapport à l'électrolyte induits par l'accumulation de charges en surface. Ce potentiel est appelé potentiel d'apparition du photocourant et noté V_{on} (onset potential) [52].

Les courbes $I(V)$ montrent que FAPSO₄₋₅ présente un potentiel d'apparition du photocourant plus faible ($V_{on} = -0.36 \text{ V}$) que FTAPSO₄₋₅ ($V_{on} = -0.08 \text{ V}$) et 40%Fe/SAPO₄₋₅ ($V_{on} = +0.36 \text{ V}$). Ainsi, FAPSO₄₋₅ devrait avoir une meilleure activité photocatalytique [53].

III.3.2 Détermination du potentiel de bande plate (V_{bp}) par la méthode de Mott-Schottky

Le potentiel de bande plate (V_{bp}) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer au semiconducteur pour faire annuler la courbure des bandes à l'interface et où le photocourant (I_{ph}) commence à apparaître.

Une relation directe existe entre la photoactivité et la position énergétique des bandes du semiconducteur. La mesure de la capacité de l'interface FAPSO₄₋₅/électrolyte, FTAPSO₄₋₅/électrolyte et 40%Fe/SAPO₄₋₅/électrolyte, permet de déterminer le potentiel de bande plate (V_{bp}) et le type (p) ou (n) du photocatalyseur. La figure III.16 représente les courbes Mott-Schottky : capacitance surfacique C^{-2} en fonction du potentiel, de FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅, enregistrées à une fréquence de 10 kHz. Dans la région linéaire, C^{-2} est défini par :

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{III.2})$$

avec :

e : charge de l'électron.

N_D : densité des porteurs de charge

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85 \times 10^{12} \text{ Fm}^{-1}$)

ϵ : constante diélectrique du matériau

$KT/e \sim 25 \text{ mV}$ à température ambiante et peut être généralement négligé

Les trois échantillons de SAPO₄₋₅ présentent un photocourant anodique. Les courbes $C^{-2}(V)$ présentent toutes une droite de Mott-Schottky de pente positive caractéristique d'une conduction de type n pour tous les photocatalyseurs (Figure III.16). Pour 40%Fe/SAPO₄₋₅ qui est constitué de petites particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur support SAPO₄₋₅, ce résultat est en accord avec les travaux de A. Boudjema *et al.* [23] pour l'hématite pure.

Les potentiels de bande plate ont été déterminés par extrapolation de la partie linéaire des courbes de Mott-Schottky (Figure III.16.a, b et c). On obtient $V_{bp} = -0,28 \text{ V}$, $-0,73 \text{ V}$ et $0,13 \text{ V}$ respectivement pour FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅. Ces valeurs sont différentes des valeurs du potentiel d'apparition du photocourant obtenues à partir des mesures de $I(V)$: $V_{on} = -0,36 \text{ V}$, $-0,08 \text{ V}$ et $0,36 \text{ V}$ respectivement pour FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅. On n'observe pas de corrélation simple entre V_{bp} et V_{on} mais V_{bp} est systématiquement plus faible, ce qui suggère l'existence d'états de surface dans la région de la bande interdite qui peuvent ainsi piéger les électrons [54].

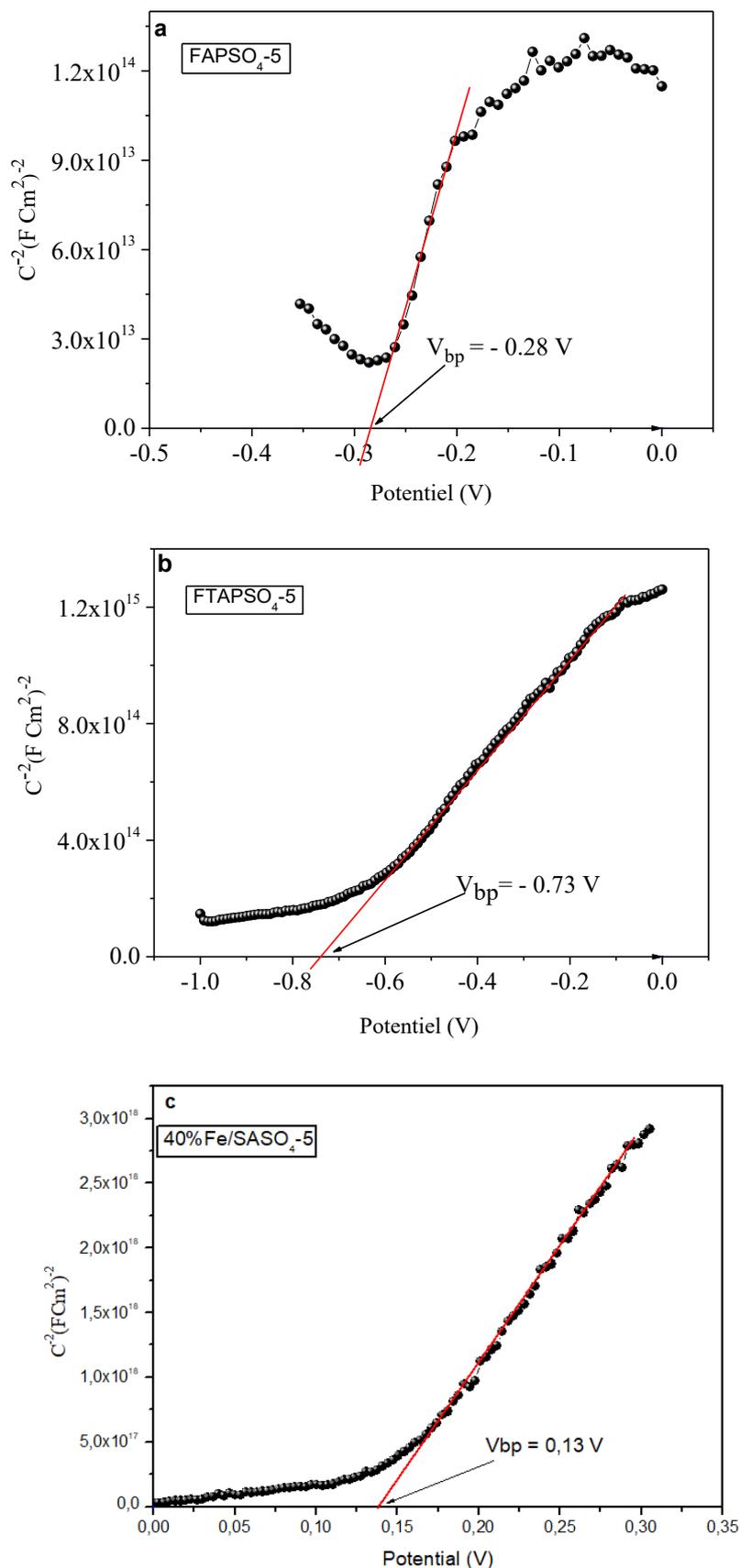


Figure III. 16 : Courbes de Mott-Schottky des catalyseurs (a) FAPSO₄-5, (b) FTAPSO₄-5 et (c) 40%Fe/SASO₄-5 dans une solution de Na₂SO₄ (0,5 M), à une fréquence de 10 kHz.

IV Mécanisme de réduction photocatalytique de l'eau

IV.1 Diagrammes énergétiques de FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅

Les différentes caractérisations physico-chimiques et électrochimiques permettent d'établir les diagrammes énergétiques des bandes des photocatalyseurs dopés : FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ (Figure III.17) et du catalyseur imprégné : 40%Fe/SAPO₄₋₅ (Figure III.18). Les énergies du haut de la bande de valence (E_{BV}) et du bas de la bande de conduction (E_{BC}) ont été déterminées en utilisant les relations suivantes :

$$E_{BC} = V_{bp} - E_a \quad (III.3)$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g$$

Où V_{bp} est le potentiel de bande plate et E_g est le gap. Les valeurs de V_{bp} et E_g sont respectivement indiquées au paragraphe III.3.2 du chapitre III et aux paragraphes III.1.8.2 et III.3.6.2 du chapitre II.

Pour les semiconducteurs de type n, le niveau de Fermi (E_F) se trouve dans la bande d'impureté située juste en dessous du bas de la bande de conduction (E_{BC}) et la différence $E_a = E_{BC} - E_f$ est de l'ordre de 0,1 eV pour les complexes d'oxyde de fer lorsque la conductivité est inférieure à 10^{-1} cm^{-1} [35], ce qui est généralement le cas pour les zéolites microporeuses contenant du fer [36]. Par conséquent, les valeurs du potentiel du bas de la bande de conduction peuvent être respectivement estimées à $E_{BC} = -0,38 \text{ V}$, $-0,83 \text{ V}$ et $0,03 \text{ V}$ vs ECS pour FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅. En associant les valeurs d'énergies de gap indiquées au chapitre II, les potentiels du haut de la bande de valence sont respectivement estimés à $1,7 \text{ V}$, $0,82 \text{ V}$ et $1,91 \text{ V}$ vs. ECS pour FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅.

Nous constatons que les bas des bandes de conduction de FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅ sont positionnées à des potentiels plus négatifs que H₂O/H₂ respectivement de $-0,14 \text{ V}$ vs ECS, $-0,16 \text{ V}$ vs ECS et $0,24 \text{ V}$ vs ECS, ce qui justifie l'évolution spontanée de la production d'hydrogène sous illumination visible.

Lorsque les catalyseurs étudiés sont irradiés avec des photons d'énergie supérieure ou égale à l'énergie du gap, les transitions électroniques de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) vont créer des paires électrons/trous (e^-/h^+). Au fur et à mesure que les électrons libres de la BC interagissent avec les molécules d'eau pour les réduire en hydrogène,

les trous libres photogénérés au niveau de la BV, seront capturés par les espèces capteurs de trous, réduisant ainsi les recombinaisons (e^-/h^+) et/ou l'oxydation des molécules d'eau.

L'ajout d'un capteur de trous permet d'extraire rapidement les trous du catalyseur et ainsi de réduire leur accumulation et les recombinaisons qui en résultent [55].

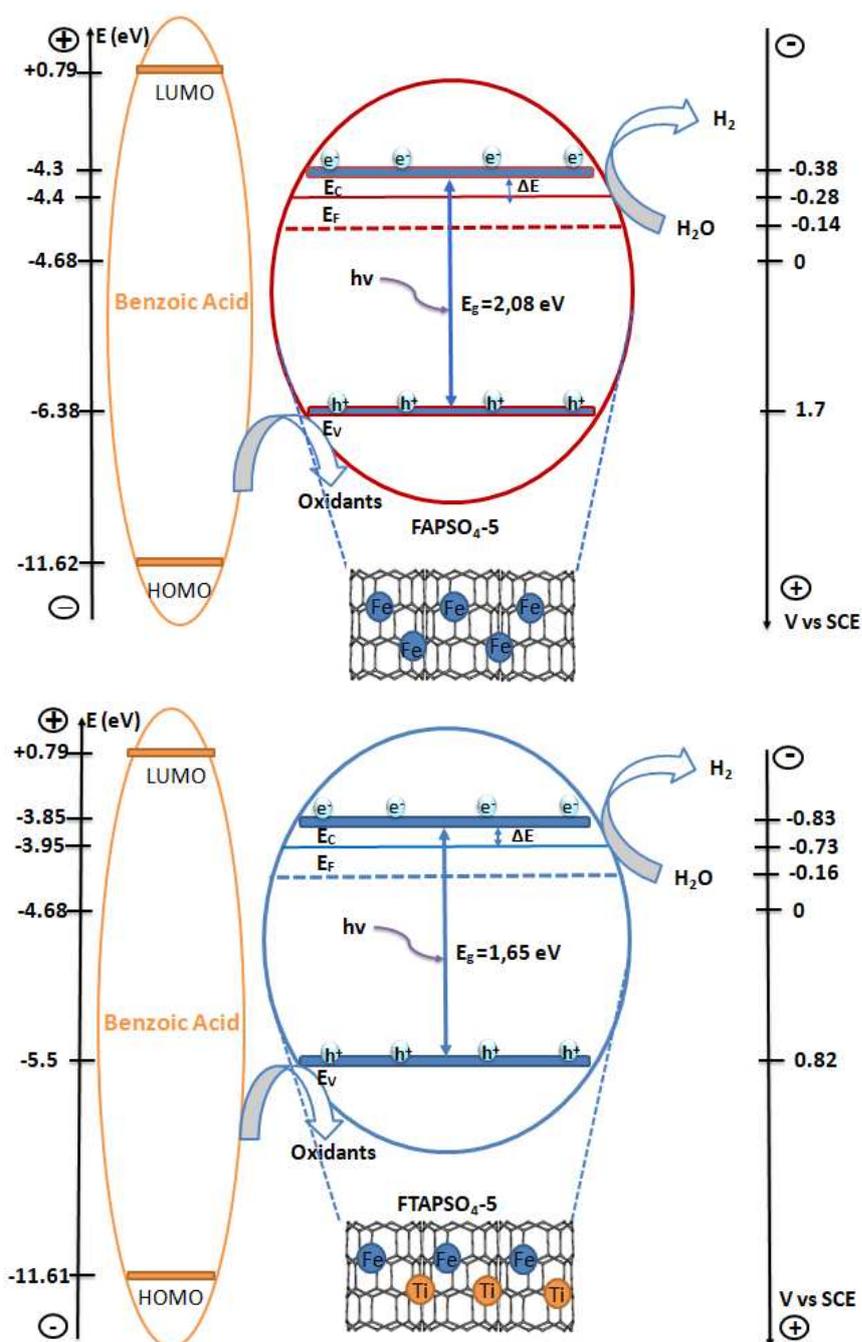


Figure III. 17 : Diagrammes énergétiques des interfaces FAPSO₄₋₅/Na₂SO₄ et FTAPSO₄₋₅/Na₂SO₄ (0,5 M)

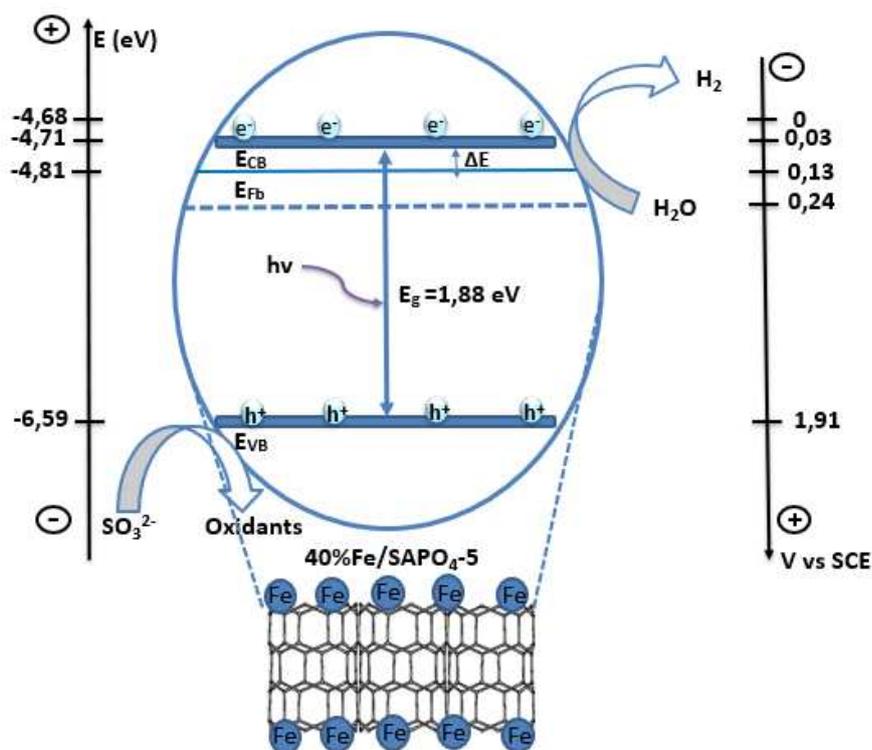


Figure III. 18 : Diagramme énergétique de l'interface 40%Fe/SAPO₄₋₅/Na₂SO₄ (0,5 M)

IV.2 Relations structure / performances photocatalytiques

Les différents catalyseurs, contenant du fer, étudiés dans ce travail présentent des performances différentes liées très probablement à leurs propriétés structurales. Nous tentons d'établir ici une corrélation entre le comportement photocatalytique des catalyseurs décrit dans ce chapitre et leurs propriétés structurales, morphologique, optique et texturales présentées au chapitre II.

IV.2.1 Effet du mode de dépôt et de la teneur en fer

Les résultats des tests photocatalytiques pour la production de l'hydrogène ont montré que les catalyseurs contenant du fer présentaient une meilleure activité.

La comparaison entre les performances des catalyseurs dopés et imprégnés montre que le fer inséré dans la charpente silicoaluminophosphate semble plus efficace que sous forme de petites particules de α -Fe₂O₃ déposées sur un support silicoaluminophosphate microporeux. Ainsi, nous avons montré que les catalyseurs dopés sont plus stables que les catalyseurs

imprégnés lors des cycles de fonctionnement. Les composants actifs du catalyseur imprégné 40%Fe/SAPO₄₋₅ sont des petites particules d'hématites qui ont tendance à coalescer ou s'agglomérer lors des réactions catalytiques, perdant ainsi leur activité initiale et leur stabilité.

IV.2.2 Effet de la morphologie et de la texture

Le meilleur rendement de production d'hydrogène a été obtenu pour le photocatalyseur FAPSO₄₋₅. Comparé à FTAPSO₄₋₅, ce meilleur rendement pourrait s'expliquer par la différence de microstructures observées par MEB. En effet, FAPSO₄₋₅ présente une surface spécifique plus élevée que celle de FTAPSO₄₋₅ avec des particules de plus petite taille et une morphologie plus homogène favorisant la diffusion dans les canaux de FAPSO₄₋₅.

En général, le potentiel d'oxydoréduction augmente quand la taille des particules diminue [56]. Cependant, l'augmentation de la taille des particules rend le semiconducteur moins efficace pour l'activation par la lumière visible [57]. Une augmentation de la taille moyenne des particules entraîne la dispersion d'une plus grande proportion de la lumière incidente. La recombinaison des paires (e^-/h^+) dépend également de la taille et de la forme des particules. La diminution de la taille moyenne des particules augmente le nombre de sites de surface disponibles pour les transferts de charges. Cependant, cette diminution favorise l'augmentation du taux de recombinaison des charges en surface. Pour une taille de particule suffisamment petite, la recombinaison de surface devient le processus dominant car les porteurs de charge sont formés près de la surface de la particule et aussi parce que le processus de recombinaison est plus rapide que le transfert de charge à l'interface [58].

Par exemple, Wang *et al.* [59] ont découvert qu'il existe une taille optimale (~10 nm) des particules de TiO₂ pour la décomposition en phase liquide du chloroforme. L'existence de cette taille optimale résulterait des effets concurrentiels de la taille des particules sur la surface spécifique et de la dynamique de recombinaison des porteurs de charge [60].

Par ailleurs, la contribution de phases annexes dans le matériau FAPSO₄₋₅ n'est pas à exclure. Ces phases non identifiées par DRX sont probablement amorphes, mais elles pourraient correspondre aux petites particules observées par MEB et à des espèces ferriques mises en évidence avec la spectroscopie Mössbauer. Elles pourraient avoir un rôle dans l'activité photocatalytique du matériau en raison de leurs petites tailles et de leur dispersion.

IV.3 Positionnement des bandes et largeur du gap

Le positionnement des bandes de valence et de conduction joue un rôle primordial dans le processus de photocatalyse de l'eau. Pour que le photoclivage de l'eau ait lieu, le maximum de la BV doit avoir une énergie plus positive (plus basse en énergie) que le potentiel électrochimique de l'oxydation de l'eau ($E_{BV} < E_{O_2/H_2O}$) et le minimum de la BC doit avoir une énergie plus négative (plus haute en énergie) que le potentiel électrochimique de la réduction de l'eau ($E_{BC} > E_{H_2O/H_2}$). Par ailleurs, l'énergie du gap est un facteur limitant dans la réaction de photoréduction de l'eau. Par exemple, une énergie de bande interdite trop élevée risque de réduire l'absorption de la lumière. Ainsi, une bonne efficacité de conversion de l'énergie lumineuse est un compromis entre la largeur de la bande interdite et la position des bords de bandes de valence et de conduction.

Le positionnement des BV et BC par rapport aux niveaux redox de l'eau est présenté à la figure III.19 pour les trois catalyseurs les plus performants pour la réaction de production d'hydrogène. Nous pouvons constater sur cette figure que l'énergie du minimum de la BC du catalyseur FAPSO₄₋₅ est la plus proche du potentiel de réduction de l'eau, ce qui explique sa bonne efficacité par rapport aux deux autres photocatalyseurs. De plus, les valeurs du gap : 1,88 eV pour 40%Fe/SAPO₄₋₅ et 1,65 eV pour FTAPSO₄₋₅, favorisent la recombinaison des paires (e^-/h^+) au détriment de la réaction de production d'hydrogène.

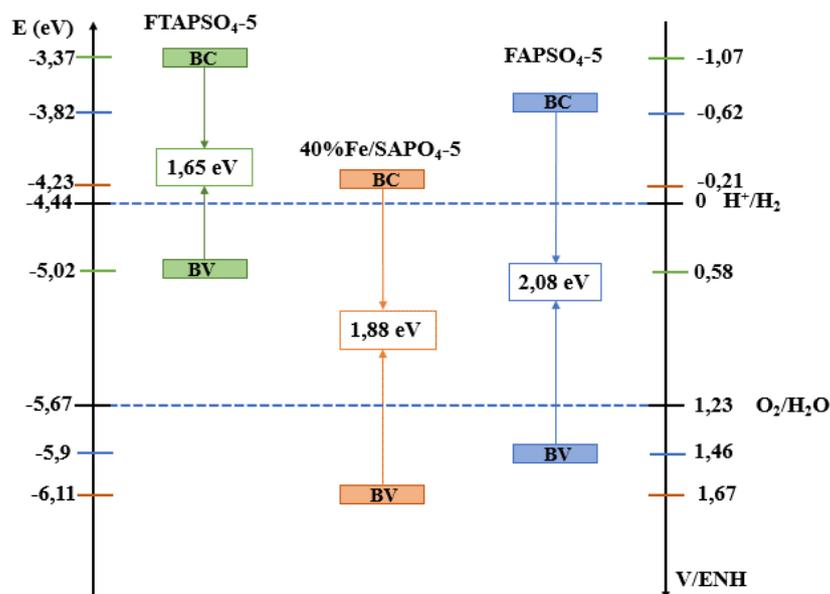


Figure III. 19 : Positions des bords de bandes BV et BC par rapport au potentiel redox de l'eau des photocatalyseurs les plus performants pour la production d'hydrogène à partir de l'eau sous lumière visible.

V Conclusion

Dans ce chapitre, les catalyseurs dopés Ti et/ou Fe et les catalyseurs imprégnés au fer ont été testés pour la réaction de photoréduction de l'eau en hydrogène afin d'étudier leur activité photocatalytique.

Les résultats de cette étude ont révélé que seuls les matériaux dopés et imprégnés avec du fer présentaient un excellent rendement photocatalytique dans le domaine du visible. Ces photocatalyseurs peuvent donc avoir des applications dans le domaine de l'énergie et de l'environnement.

La réaction photocatalytique a été réalisée à 50 °C, dans une solution de Na₂SO₄ (0.5 M) avec une masse du photocatalyseur de 50 mg. Des taux de production de H₂ de 65 mmol.g⁻¹ pour FAPSO₄₋₅ et 27 mmol.g⁻¹ pour 40%Fe/SAPO₄₋₅ ont été obtenus. Une étude photoélectrochimique a ensuite été présentée pour expliquer les phénomènes de l'interface catalyseur-électrolyte qui conduisent à la production d'hydrogène.

Les catalyseurs étant chimiquement stables, un électrolyte neutre a pu être utilisé comme milieu de travail. Ainsi, à pH ~ 7, les courbes de Mott-Schottky sont caractéristiques des semiconducteurs de type n avec des potentiels de bande plate respectivement de -0,28 V vs ECS et 0,13 V vs ECS pour les catalyseurs FAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅. La combinaison des différents paramètres optiques et photoélectrochimiques a permis d'établir les diagrammes énergétiques pour les interfaces avec l'électrolyte des trois photocatalyseurs les plus efficaces sous lumière visible: FAPSO₄₋₅, FTAPSO₄₋₅ et 40%Fe/SAPO₄₋₅. On a ainsi montré que les bas de BC de ces trois catalyseurs sont plus cathodiques que le potentiel du couple H₂O/H₂, expliquant le dégagement de l'hydrogène sous lumière visible.

Parmi tous les catalyseurs synthétisés dans ce travail, FAPSO₄₋₅ est le plus performant avec un taux de production d'hydrogène de 65 mmol.g⁻¹ stable sur au moins 5 cycles. Ces valeurs sont très supérieures à celles reportées dans la littérature.

Enfin nous avons proposé une brève analyse des relations structures-propriétés photocatalytiques sur la base des chapitres II et III.

Références bibliographiques

- [1] S. Ray, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2018) 102868
- [2] D. A. Tryk, A. Fujishima, and K. Honda, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 15
- [3] J. A. Turner, *Science*, 285 (1999) 687
- [4] L. Holland, L. Laurenson, P. N. Baker, and H. J. Davis, *Nature*, 238 (1972) 37
- [5] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, *Nano Energy*, 2 (2013) 1031
- [6] S. MiarAlipour, D. Friedmann, J. Scott, R. Amal, *J. Hazard. Mater.*, 341 (2018) 404
- [7] C. Chawengkijwanich and Y. Hayata, *Int. J. Food Microbiol.*, 123 (2008) 288
- [8] Y. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, R. Vajtai, L. Ci, P. M. Ajayan., *ACS Nano*, 2 (2008) 1492
- [9] A. Šuligoj, I. Arčon, M. Mazaj, G. Dražić, D. Arčon, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 9882
- [10] N. Helaili, G. Mitran, I. Popescu, K. Bachari, I. C. Marcu, and A. Boudjemaa, *J. Electroanal. Chem.*, 742 (2015) 47
- [11] B. C. Hernández-Majalca, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2018) 12381
- [12] M. W. Kadi and R. M. Mohamed, *Ceram. Int.*, 45 (2019) 6058
- [13] Y. Yan, M. Yang, H. Shi, C. Wang, J. Fan, E. Liu, X. Hu, *Ceram. Int.*, 45 (2019) 6093
- [14] M. K. M., M. Jagannatham, A. J. Berkman, P. Haridoss, L. R. N., and M. V. Shankar, *Mater. Res. Bull.*, 109 (2018) 34
- [15] J. Bharatvaj, V. Preethi, and S. Kanmani, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3935
- [16] J. Huang, G. Li, Z. Zhou, Y. Jiang, Q. Hu, C. Xue, *Chem. Eng. J.*, 337 (2017) 282
- [17] A. Sinhamahapatra, H. Y. Lee, S. Shen, S. S. Mao, and J. S. Yu, *Appl. Catal. B Environ.*, 237 (2018) 613
- [18] S. Wei, S. Ni, and X. Xu, *Chinese J. Catal.*, 39 (2018) 510
- [19] L. Wang, Z. Gao, Y. Li, H. She, J. Huang, B. Yu, *Appl. Surf. Sci.*, 492 (2019) 598
- [20] A. Boudjemaa, K. Bachari, and M. Trari, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16 (2013) 838
- [21] H. Hentit, A. Boudjemaa, A. Bouchama, J. C. Jumas, K. Bachari, and M. S. Ouali, *Mater. Res. Bull.*, 106 (2018) 418
- [22] B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, and D. M. Sherman, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 79 (2009) 1
- [23] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, and A. Bouguelia, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4268
- [24] A. Boudjemaa, C. Daniel, C. Mirodatos, M. Trari, A. Auroux, and R. Bouarab, *Comptes Rendus Chim.*, 14 (2011) 534
- [25] A. Boudjemaa, M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7684

- [26] H. Hentit, M. R. Ghezzer, M. Womes, J. C. Jumas, A. Addou, and M. S. Ouali, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 390(2014) 37
- [27] M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813
- [28] R.M. Irfan, T. Wang, D. Jiang, Q. Yue, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 59 (2020) 14818
- [29] I. Ghiat, A. Boudjemaa, A. Saadi, K. Bachari, N. J. Coville, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 382 (2019) 111952.
- [30] I. GHIAT, Thèse doctorat, U.S.T.H.B-Alger, 2019.
- [31] J. Zeng, H. Wang, Y. Zhang, M. K. Zhu, and H. Yan, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11879
- [32] B. Czecha, W. Budab, S. Pasieczna-Patkowska, and P. Oleszczuka, *Appl. Catal. B Environ.*, 162 (2015) 564
- [33] M.J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A Vaneski., *appl. phys. Lett*, 100 (2012) 223903.
- [34] T. Sreethawong, T. Puangpetch, S. Chavadej, and S. Yoshikawa, *J. Power Sources*, 165 (2007) 861
- [35] Y. Zhou, Y. Qin, W. Dai, and X. Luo, *ACS OMEGA*, 4 (2019) 546
- [36] T. Puangpetch, S. Chavadej, T. Sreethawong, *Energy Convers. Manag.*, 52 (2011) 2256
- [37] J. T. Schneider, D. S. Firak, R. R. Ribeiro, P. P. Zamora, *phys. Chem. Chem. Phys*, 22 (2020) 15723
- [38] Y. Sun, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol*, 29 (1995) 2065
- [39] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 3952
- [40] D. Wang, C. Deraedt, J. Ruiz, D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 1871
- [41] R. Bagtache, I. Sebai, M. Trari, *Sol. Energy*, 211 (2020) 971
- [42] H. Liu, J. Yuan, and W. Shangguan, *Energy and Fuels*, 20 (2006) 2289
- [43] M. Wang, S. Shen, L. Li, Z. Tang, J. Yang, *J. Mater. Sci.*, 52 (2017) 5155
- [44] M.G. Sendeku, F. Wang, Z. Cheng, P. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (2021) 13392
- [45] J. Yao, Y. Zheng, X. Jia, L. Duan, Q. Wu., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 25844
- [46] H. Liu, J. Zhang, D. Ao, *Appl. Catal. B Environ.*, 221 (2018) 433
- [47] G. Shu, Y. Li, Z. Wang, J. X. Jiang, F. Wang, *Appl. Catal. B Environ.*, 261 (2020) 118230
- [48] T. Gadgil, N. Ibrayev, N. Nuraje, Heterogeneous Photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015
- [49] R. Beranek, *Adv. Phys. Chem.* (2011) 80
- [50] H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, and M. Trari, *Optik (Stuttg.)*, 223 (2020) 165610
- [51] C. Guang-sen, M. Okido, T. Oki, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1637

- [52] A. Loucif, Thèse doctorat, Université de Grenoble, France, 2012
- [53] G.Q. Liu, Y. Yang, Y. Li, L. Wu, Q. Xu, J. Zhu, *ACS Mater. Lett.*, 2 (2020) 1555
- [54] G. Allais, G. Vacquier, and H. Traore, *phys. stat. sol.*, 132 (1992) 433.
- [55] S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, M.T Sougrati and P.E. Lippens, *Microporous and Mesoporous Materials*, 332(2022)111709.
- [56] B. Loubna, Thèse doctorat, USTHB, Alger, 2020
- [57] H. D. Jang, S. Kim, S. Kim, *J. of Nanoparticle Res.*, 3 (2001) 141
- [58] A. C. Dodd, A. J. Mckinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, *J. Nanoparticle Res.*, 8 (2006) 43
- [59] C. Wang, Z. Zhang, J. Y. Ying, *NanoStructured Mater.*, 9 (1997) 583
- [60] Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10871

Chapitre IV

Dégradation photocatalytique du diclofénac

I Introduction

La présence et la persistance des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) dans l'environnement aquatique suscitent de plus en plus d'inquiétude, en raison de leur impact potentiel sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [1]. L'un des PPSP les plus connus, le diclofénac (DCF), est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS), utilisé pour traiter les maladies inflammatoires rhumatoïdes et non rhumatoïdes. Il est disponible sous forme de sel de potassium en pharmacie ou de sel de sodium en clinique [2].

En raison de son utilisation intensive et de sa faible élimination par les stations d'épuration (~30%), le DCF a été détecté à différents niveaux de concentrations, par exemple en Europe, dans l'effluent des stations d'épuration des eaux usées (SEEU) : 4,7 $\mu\text{g.l}^{-1}$, dans les eaux de surface : 1,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$, dans les eaux souterraines : 380 ng.l^{-1} et même dans l'eau du robinet : 10 ng.l^{-1} , [3][4]. La formation de sous-produits de désinfection nocifs (SPD) résultant de l'interaction des désinfectants avec le DCF peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine lorsque l'eau potable est traitée. Il est donc très important de mener des recherches sur l'élimination du DCF dans l'environnement aquatique [5].

Afin d'éliminer les différents polluants de l'environnement aquatique, plusieurs stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées [6]. Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques, etc.) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une autre phase. Ils conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou une régénération des matériaux très coûteuse [7]. Parmi les techniques de traitement des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix, car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent [8]. Ces stratégies peuvent être regroupées en quatre catégories [9] :

- procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;
- procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV) ;
- procédés d'oxydation sonochimique ;
- procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse

utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [10]. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée) [11]. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons C=C et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [12].

Le dioxyde de titane est le semiconducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution en raison de sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique [13]. L'utilisation de TiO_2 en suspension a largement prouvé son efficacité. Néanmoins, dans cette configuration, il est nécessaire d'introduire une étape de séparation liquide-solide, afin de retirer le dioxyde de titane de la solution [14]. Pour éviter une telle séparation, le photocatalyseur peut être immobilisé sur un support solide. Dans ce but, nous avons déposé le dioxyde de titane sur un tamis moléculaire microporeux de type silicoaluminophosphate dans la phase AFI (SAPO_{4-5}). L'application de ces matériaux poreux dans le domaine de la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux usées a déjà été abordée avec une attention particulière [15].

Un certain nombre de publications ont porté sur l'utilisation des silicoaluminophosphates poreux pour l'élimination de différents polluants comme les composés organiques et inorganiques, les métaux lourds ou les micro-organismes [16-18]. De plus, les applications des matériaux poreux ont été récemment étendues à l'oxydation catalytique de polluants émergeant dans l'eau. Ces matériaux sont utilisés soit comme catalyseurs actifs, soit comme supports en raison de leur grande surface spécifique.

Les photocatalyseurs $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ ont une surface spécifique élevée par rapport aux photocatalyseurs commerciaux. Le procédé d'immobilisation de l'oxyde de titane sur un support fait souvent appel à de nombreuses réactions chimiques et thermiques, ce qui justifie l'utilisation d'un matériau poreux de structure très stable tel que le SAPO_{4-5} .

Trois séries de catalyseurs ont été synthétisées et caractérisées dans ce travail : les catalyseurs SAPO_{4-5} dopés au fer et/ou titane, les catalyseurs supportés (ou imprégnés) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO}_{4-5}$ et les catalyseurs imprégnés $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ (cf. chapitre II). Ils ont tous été testés pour la photoréduction de l'eau en hydrogène et seules les deux premières séries ont montré des performances intéressantes (cf. chapitre III).

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés photocatalytiques de la série $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ avec différents taux d'imprégnation pour la réaction de dégradation du DCF. Après une courte description de la méthode expérimentale et des techniques de caractérisation, une analyse des tests de photodégradation du DCF est présentée pour mettre en évidence l'effet des paramètres expérimentaux et déterminer le meilleur catalyseur de la série. Pour ce catalyseur, une analyse de la photodégradation à partir d'un modèle de cinétique réactionnel d'ordre 1 et d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood est détaillée. Enfin, ce chapitre se termine par une étude de chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse (CL-MS) qui a permis de déterminer les intermédiaires réactionnels et de proposer un mécanisme de dégradation du DCF.

II Méthode expérimentale

II.1 Conditions expérimentales

Les expériences photocatalytiques ont été réalisées sous irradiation UV artificielle dans un réacteur cylindrique en quartz (500 ml), muni d'un système de refroidissement afin d'éviter le réchauffement de la solution. Une lampe UV, double tube, équipée de filtres, a été placée au-dessus du réacteur (à une distance d'environ de 10 cm). Elle émet deux radiations dans le domaine ultraviolet : à 365 nm « UVA » et à 254 nm « UVC ». L'homogénéité de la solution a été assurée à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure IV.1).

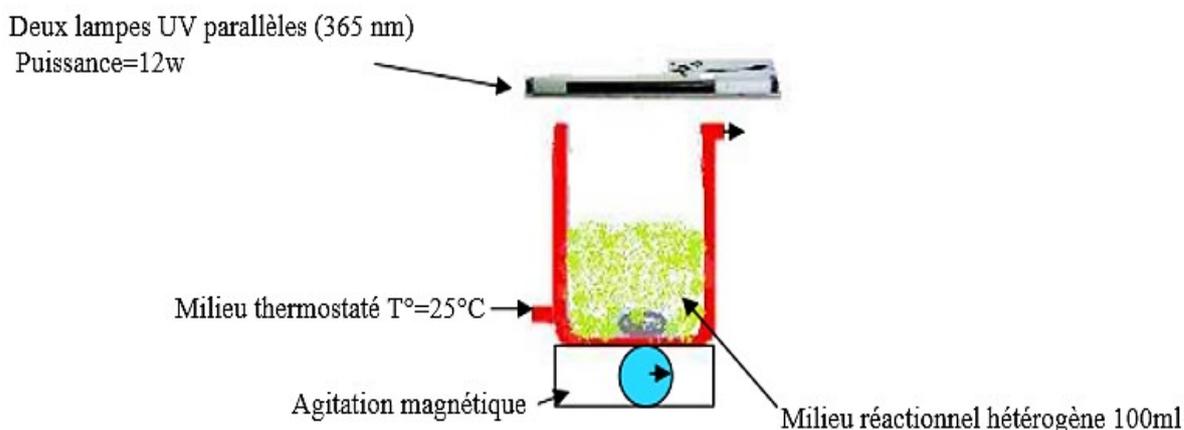


Figure IV. 1: Réacteur photochimique en batch à 365 nm.

Les essais d'adsorption et de photolyse ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Pour l'adsorption, la solution a été mélangée avec le photocatalyseur dans

l'obscurité, tandis que la photolyse a été réalisée sous irradiation directe de la solution par la lampe UV en absence du photocatalyseur.

Toutes les 30 minutes, 3 ml de la solution sont prélevés puis filtrés à l'aide d'un micro filtre en fibre de verre (Whatman, D = 0,45 µm). Des analyses de chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont été réalisées pour suivre la cinétique de photodégradation.

II.2 Techniques de quantification et d'identification

Dans cette partie est décrite la méthode d'analyse utilisée pour suivre les transformations de la molécule de DCF et la formation des intermédiaires réactionnels pendant la dégradation photocatalytique. Cette analyse est basée sur la chromatographie liquide couplée à un détecteur UV et sur la chromatographie liquide associée à la spectrométrie de masse.

II.2.1 Quantification par chromatographie liquide haute performance/UV

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique qui permet de séparer les différents composants d'un mélange. Cet appareil nécessite l'utilisation d'une phase stationnaire (ou colonne stationnaire) et d'une phase mobile liquide. De façon générale, la phase mobile circule à travers la phase stationnaire en entraînant avec elle les différents composants de l'échantillon. Les composés, selon leurs propriétés physicochimiques et leurs affinités avec la phase mobile et la phase stationnaire, vont éluer à différents temps de rétention, ce qui permet de séparer les composés d'un même échantillon. Plus les interactions entre les composés et la phase stationnaire sont importantes et plus le composé élue tardivement. À l'inverse, plus les interactions sont faibles et plus le composé élue rapidement.

II.2.2 Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ)

La limite de détection (LD) est la plus faible concentration que l'appareil peut détecter et la limite de quantification (LQ) est la concentration la plus faible du composé à évaluer à laquelle la méthode d'analyse est capable de donner une valeur quantitative avec une bonne précision. La LQ et la LD sont déterminées en utilisant la méthode « signal sur bruit ». Selon la méthode signal sur bruit, la LD et la LQ sont définies par :

$$LD = 3 \times h_{max} \times C/H \quad (IV. 1)$$

$$LQ = 10 \times h_{max} \times C/H \quad (IV. 2)$$

Avec : h_{max} l'amplitude maximale du bruit sur un intervalle égale à 10 fois la largeur à mi-hauteur du pic de part et d'autre du temps de rétention du composé ;

C : la concentration de l'échantillon ;

H : la hauteur du pic de l'échantillon.

Les conditions analytiques pour les analyses HPLC réalisées dans ce travail sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1: Conditions opératoires pour l'analyse en chromatographie liquide (HPLC).

| Colonne | Phase mobile | Longueur d'onde du détecteur LD, LQ | Débit | Température |
|--|---|---|--------------------------|-------------|
| EUROSPHER KNAEUR C18 250 mm 4 mm 100 Å 5 µm | 70% d'acétonitrile (ACN) 30% d'eau ultra pure acidifiée (0,5% acide acétique) | $\lambda = 275 \text{ nm}$ 2,64 ng.l ⁻¹ , 8,8 ng.l ⁻¹ | 1,2 ml.min ⁻¹ | ambiante |

II.3 Identification des intermédiaires réactionnels

Lors du traitement des polluants par photocatalyse, la disparition ou la minéralisation des composés provoque la formation d'espèces intermédiaires. Pour la compréhension des mécanismes et pour établir des schémas réactionnels, il est nécessaire de connaître la structure de ces intermédiaires réactionnels. Dans ce travail de thèse, la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM/SM) est utilisée pour identifier les produits de transformation du DCF.

Après injection des échantillons par HPLC, les composants du mélange doivent être détectés pour être analysés. Le couplage CL-MS a été inventé dans les années 1980 [19]. Le spectromètre de masse est un appareil qui va permettre la détection et l'analyse des composés d'un mélange [20]. De façon générale, le spectromètre de masse va convertir les molécules d'analytes en molécules chargées positivement ou négativement. L'analyse des ions formés ainsi que des fragments des ions produits lors du processus d'ionisation va permettre de séparer tous les ions présents en fonction de leur rapport masse sur charge. Un spectromètre de masse est composé de trois éléments majeurs : une source d'ionisation, qui va générer des molécules chargées, un analyseur qui détermine le rapport masse sur charge des ions qui ont été formés et un détecteur qui transforme les ions en un signal électrique.

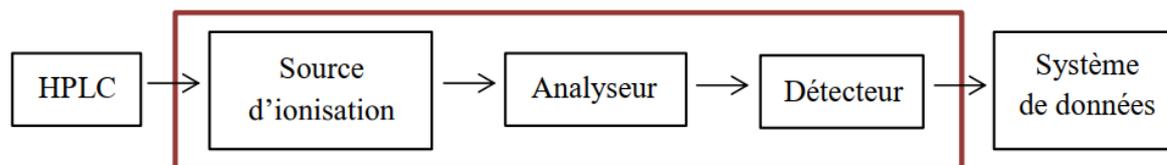


Figure IV. 2: Principe général de la CL-MS.

Les échantillons prélevés lors du traitement photocatalytique du DCF sont dilués puis injectés directement dans un spectromètre de masse avec un débit de phase mobile de $0,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La colonne utilisée pour la séparation chromatographique est une colonne Shim-pack GIST C18 ($2,1 \times 100 \text{ mm}$, $3 \mu\text{m}$) et la phase mobile est un mélange eau/acétonitrile acidifié à $0,1 \%$ d'acide formique (30/70 en v/v).

III Tests photocatalytiques

III.1 Photolyse directe du diclofénac sous UV

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier la possibilité de dégrader le DCF sous irradiation directe en absence de matériau. Dans ce but, une solution de 100 ml contenant 10 ppm de DCF à pH naturel ($\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,7$) a été irradiée par une lampe UVA sous agitation magnétique et à température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). La lampe était placée à 15 cm au-dessus du niveau de la solution. La figure IV.3 représente la cinétique de photodégradation du DCF par photolyse directe pendant 210 min .

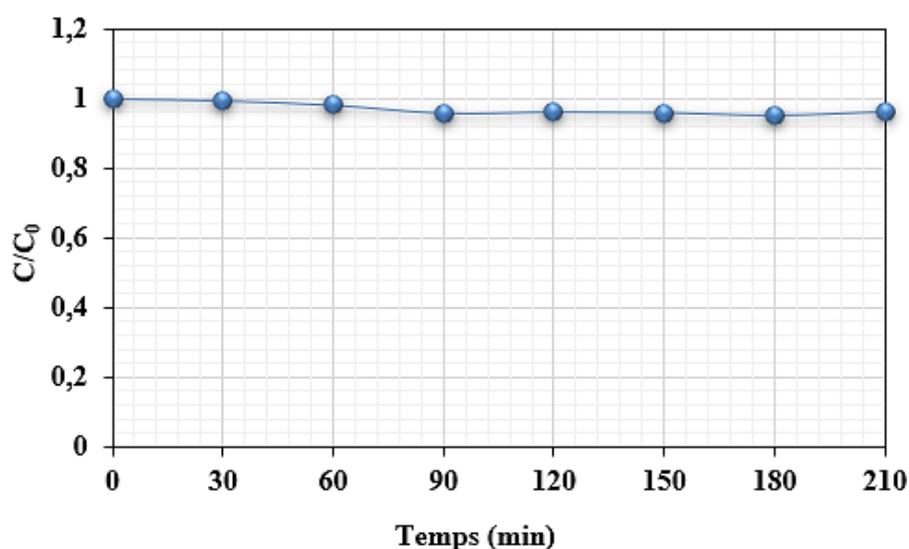


Figure IV. 3: Evolution de la concentration relative de DCF par rapport à la concentration initiale en fonction du temps par photolyse direct ($\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,7$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$).

On constate que la cinétique de photolyse directe du DCF est très lente. Le taux de dégradation est inférieur à 5% après 210 min d'irradiation. Il n'y a donc pas de dégradation significative du DCF par photolyse directe qui résiste bien aux irradiations UV, ce qui est en accord avec les études antérieures [21]. La présence d'un catalyseur est donc nécessaire pour activer la photodégradation de ce polluant.

III.2 Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de DCF

III.2.1 Effet du catalyseur sur la photodégradation de DCF

Des tests préliminaires ont été réalisés en présence des trois séries de matériaux préparés dans ce travail : catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés Fe et/ou Ti, imprégnés par TiO₂ et par Fe₂O₃. Une quantité de 100 mg de catalyseur est versée dans 100 ml de solution aqueuse de DCF (30 ppm) sous agitation. La solution est irradiée, selon le domaine d'absorption du catalyseur, avec une lampe UV (254 nm) ou de la lumière visible. Ces tests ont montré que seule la série TiO₂/SAPO₄₋₅ présente une activité de photodégradation du DCF significative sous UV. La figure IV.4 montre l'évolution du taux de DCF normalisé en fonction du temps pour les catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅ avec différents taux d'oxyde de titane.

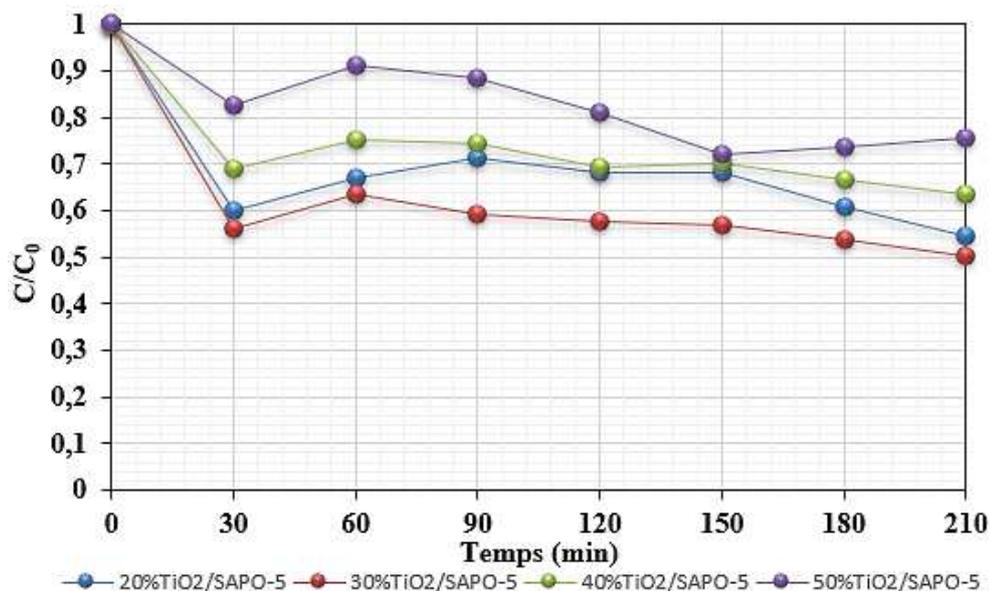


Figure IV. 4: Evolution de la concentration relative de DCF en fonction du temps en présence des différents catalyseurs imprégnés TiO₂/SAPO₄₋₅ (pH naturel = 6,7, T = 25°C, $\lambda = 254$ nm).

Les résultats de la figure IV.4 montrent clairement l'efficacité du système photocatalytique pour dégrader rapidement le DCF par rapport à la photolyse directe puisque 56-82% de DCF sont dégradés en 30 min. D'autre part, nous notons que le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ est le plus performant comme le confirme la comparaison des taux de dégradation du DCF après 210 min d'irradiation sous lumière UV (Figure IV.5). Ainsi, les bons taux de dégradation, respectivement de 45 et 50% pour les catalyseurs 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 30%TiO₂/SAPO₄₋₅, peuvent être attribués à la répartition uniforme de la couche de TiO₂ à la surface des cristallites SAPO₄₋₅ due à une meilleure imprégnation, comme le montrent les micrographies MEB (cf. chapitre II). On note aussi que l'échantillon 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ a la surface spécifique la plus élevée.

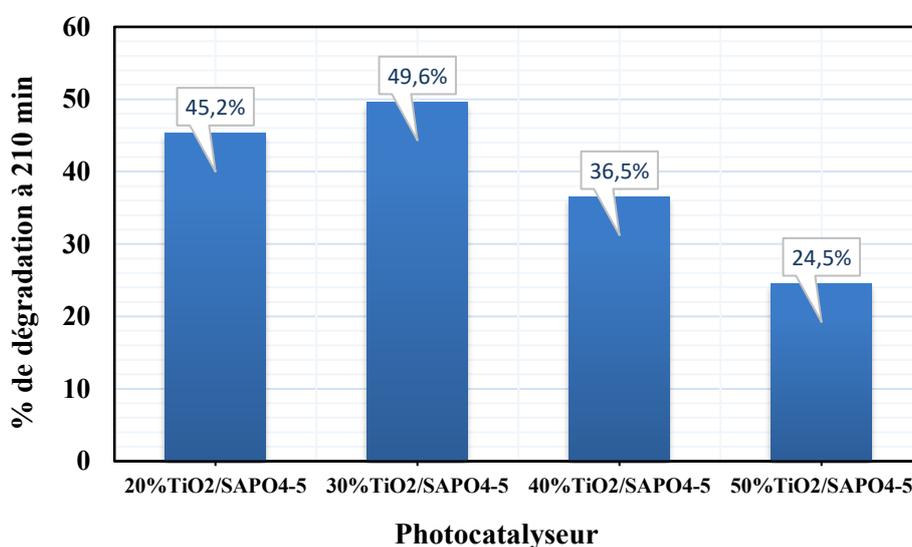


Figure IV. 5: Effet du taux massique de TiO₂ des catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅ sur la photodégradation de DCF après 210 min (pH naturel = 6,7, T = 25°C, λ = 254 nm).

III.2.2 Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la photodégradation du DCF

L'effet de la longueur d'onde de la lampe UV sur la réaction de photodégradation de DCF a été étudié en plaçant 100 ml d'une solution de DCF (30 ppm) contenant 100 mg du meilleur catalyseur (30%TiO₂/SAPO₄₋₅) en présence de lumière UV pour deux longueurs d'ondes différentes : 254 nm (UVC) et 365 nm (UVA). L'évolution du taux de DCF dans la solution est présentée à la figure IV.6.

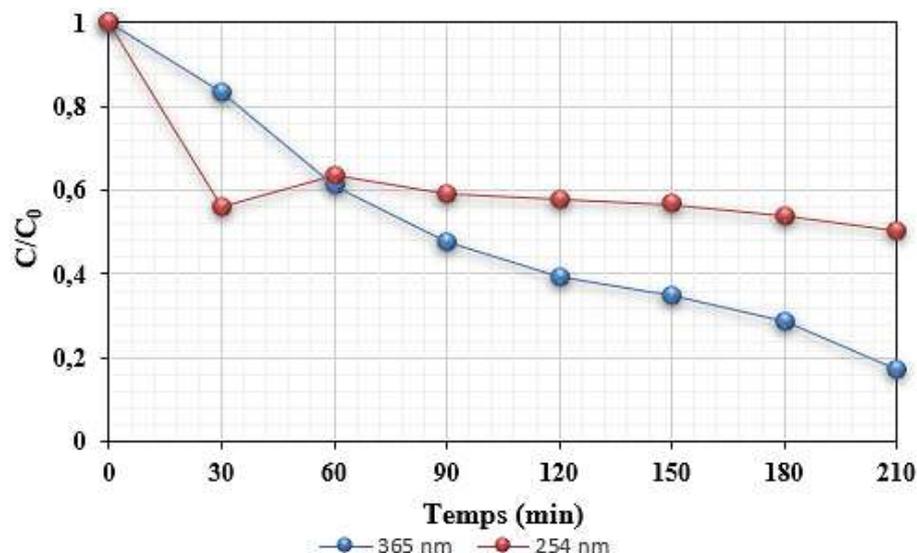


Figure IV. 6: Evolution de la concentration relative de DCF en fonction du temps avec le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ pour deux types d'irradiation (pH naturel = 6,7, T = 25°C).

La figure IV.6 montre une dégradation continue du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ avec les UVA (365 nm) alors qu'elle se stabilise rapidement avec les UVC (254 nm). La supériorité des UVA apparaît clairement après 210 min puisque la concentration relative de DCF n'est plus que de 18%, alors qu'elle est de 50% avec les UVC. Par la suite, nous avons donc utilisé une lampe à UVA.

III.2.3 Effet de la concentration initiale de DCF

L'évolution du taux de dégradation du DCF en fonction du temps a été déterminée pour différentes concentrations initiales, à l'obscurité puis sous lumière UVA (Figure IV.7). Pour cette expérience, une solution aqueuse (100 ml) de DCF à différentes concentrations C_0 comprises entre 10 et 30 ppm a été mélangée avec 100 mg de catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ par agitation magnétique.

La figure IV.7 montre que dans l'obscurité la concentration relative de DCF diminue légèrement en fonction du temps. Après 1 h, cette diminution est inférieure à 2% quel que soit la concentration initiale, ce qui montre que le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ est inactif dans l'obscurité. Sous irradiation UVA, le catalyseur est actif et on note une dégradation du DCF d'autant plus rapide que la concentration initiale est faible. Pour 30 min d'irradiation, on observe un taux de dégradation élevé pour $C_0 = 10$ ppm (86%), alors qu'il n'est que de 16% pour $C_0 = 30$ ppm. Ce taux diminue quasi-linéairement en fonction de C_0 .

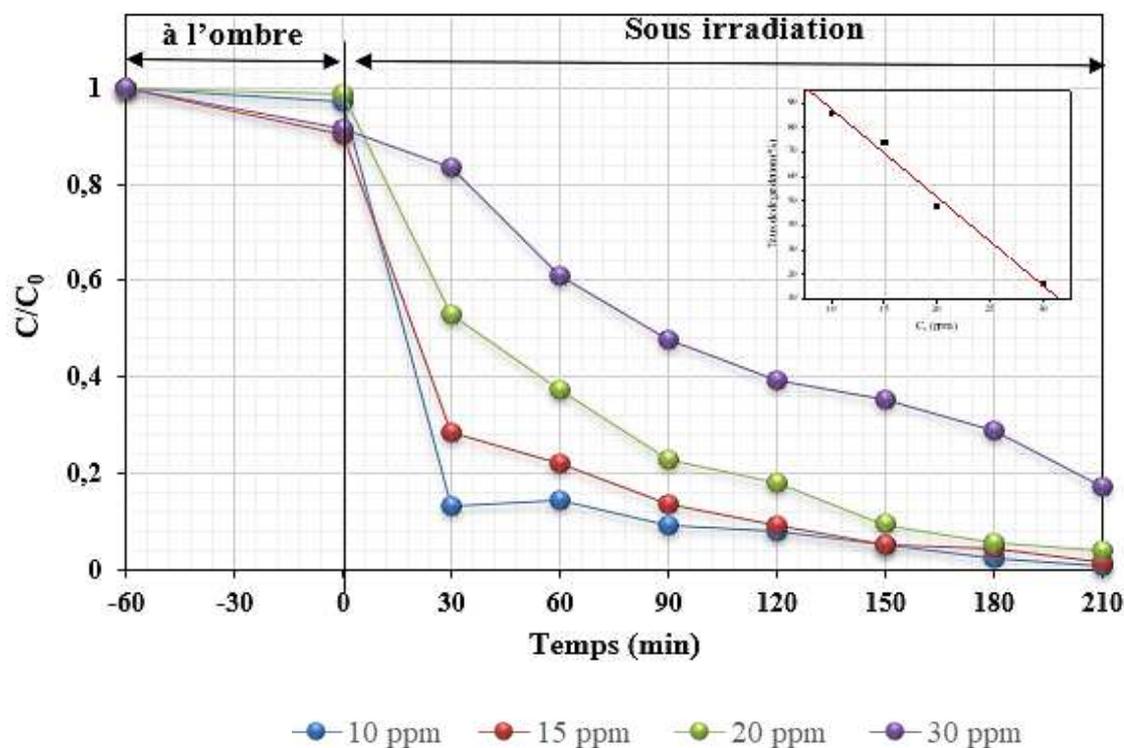


Figure IV. 7: Evolution de la concentration relative de DCF pour différentes concentrations initiales C_0 en fonction du temps.

Au-delà de 30 min, la dégradation de DCF se poursuit mais à des vitesses différentes en fonction de C_0 . Pour 210 min, le taux de dégradation atteint plus de 96% pour les trois concentrations les plus faibles (10, 15, 20 ppm) avec une valeur maximale de 99,3% pour $C_0 = 10$ ppm. Ce taux est de 83% pour $C_0 = 20$ ppm et devrait continuer à augmenter en fonction du temps, mais plus lentement en raison de la production des réactions parasites (dégradation des composés intermédiaires).

Ces résultats montrent clairement que l'activité photocatalytique est d'autant plus rapide que la concentration initiale de DCF est faible.

III.2.4 Effet de la masse du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ sur la photodégradation du DCF

Les taux de photodégradation ($1-C/C_0$) du DCF avec une concentration de 10 ppm dans une solution aqueuse de 100 ml sous irradiation UVA pendant 210 min sont représentés en fonction de la masse de catalyseur (30%TiO₂/SAPO₄₋₅) à la figure IV.8.

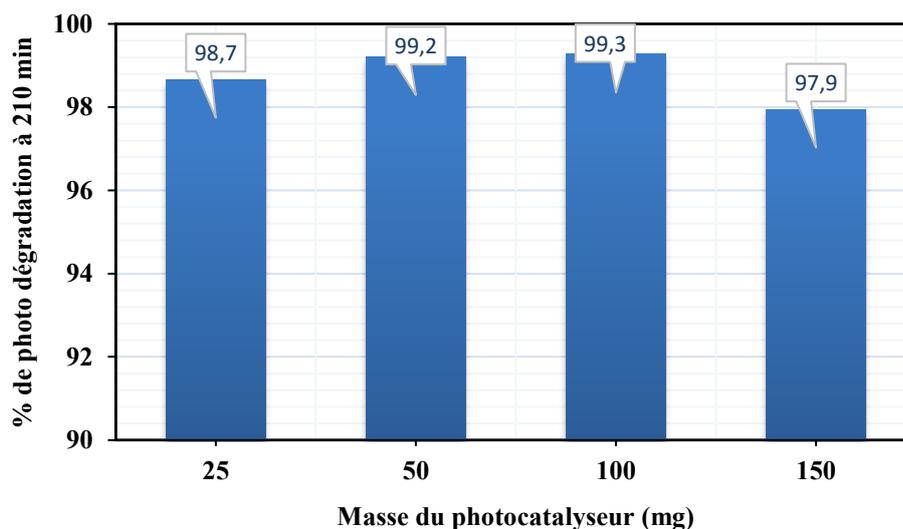


Figure IV. 8: Taux de dégradation du DCF après 210 min de réaction en présence de différentes quantités de catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ sous irradiation UVA.

Les résultats présentés à la figure IV.8 montrent que le taux de dégradation du DCF après 210 min est de 98-99% pour les différentes quantités de catalyseur utilisées. Une excellente efficacité de dégradation photocatalytique du DCF à 10 ppm est donc obtenue dès 25 mg de catalyseur. On peut noter une légère diminution du taux de dégradation pour 150 mg de catalyseur. Celle-ci pourrait être attribuée à la diminution de l'absorption du rayonnement par le catalyseur ou à l'augmentation du taux de recombinaison électron/trou provoquant une diminution de la photoactivité, toutes deux étant liées à un excès de masse du catalyseur.

III.2.5 Effet du pH du milieu réactionnel

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due : à la nature des charges de surface portées par le catalyseur, à l'état ionique des molécules de DCF, à l'adsorption du DCF et à la concentration en radicaux hydroxyles produits. Comme ces grandeurs dépendent du pH, il est important d'en étudier l'influence sur le taux de dégradation du DCF.

L'évolution de la photodégradation du DCF en fonction du pH a été étudiée pour une solution de concentration initiale en DCF : $C_0 = 10$ ppm, en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ (50 mg) et sous irradiation UVA pendant 210 min. Le pH de la solution a été ajusté par des volumes adéquats d'une solution de HCl (0,1 N) ou d'une solution de NaOH (0,1 N). Les résultats sont présentés à la figure IV.9.

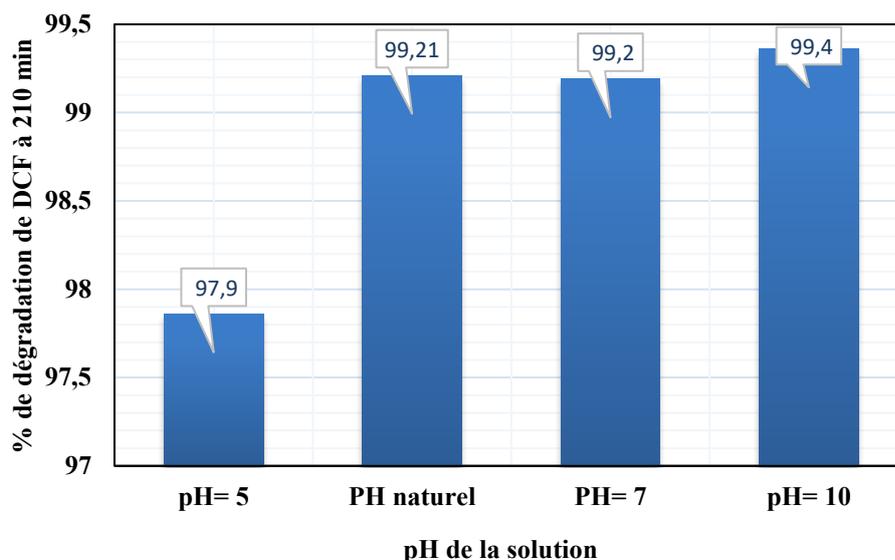


Figure IV. 9: Pourcentages de dégradation de DCF en fonction du pH de la solution pour un catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ après 210 min sous irradiation UVA.

La figure IV.9 montre que le taux de dégradation du DCF est supérieur à 99% pour les solutions avec un pH naturel (pH naturel = 6,7), un pH neutre ou un pH basique (pH = 10), ce qui indique une bonne adsorption du DCF à la surface du catalyseur. En milieu acide (pH = 5), le taux de dégradation diminue faiblement à 98%.

Les radicaux hydroxyles (OH[•]) peuvent être formés par la réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs. Les trous positifs sont considérés comme les principales espèces d'oxydation à faible pH, tandis que les radicaux hydroxyles sont considérés comme les espèces prédominantes à des niveaux de pH neutre ou élevés. Cela revient au fait que dans une solution alcaline, la génération des OH[•] est plus facile en oxydant plus d'ions hydroxydes disponibles à la surface du catalyseur, et donc l'efficacité du procédé de dégradation est logiquement améliorée.

Une faible adsorption de DCF sur le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ a été observée après une heure d'agitation dans l'obscurité (cf. Figure IV.7). Il est intéressant de noter que le pH de point de charge nul (point zero charge : pH_{pzc}) de ce catalyseur est égal à 4,2 (Figure IV.10). Avec les conditions expérimentales utilisées dans ce travail (pH ≈ 7), la surface du photocatalyseur est donc chargée négativement. Comme le pKa du DCF (≈ 4,1) est inférieur au pH, c'est sa forme anionique (DCF⁻) qui est prédominante. De ce fait, aucune attraction électrostatique n'est envisageable entre les particules de l'adsorbat et l'adsorbant chargées négativement.

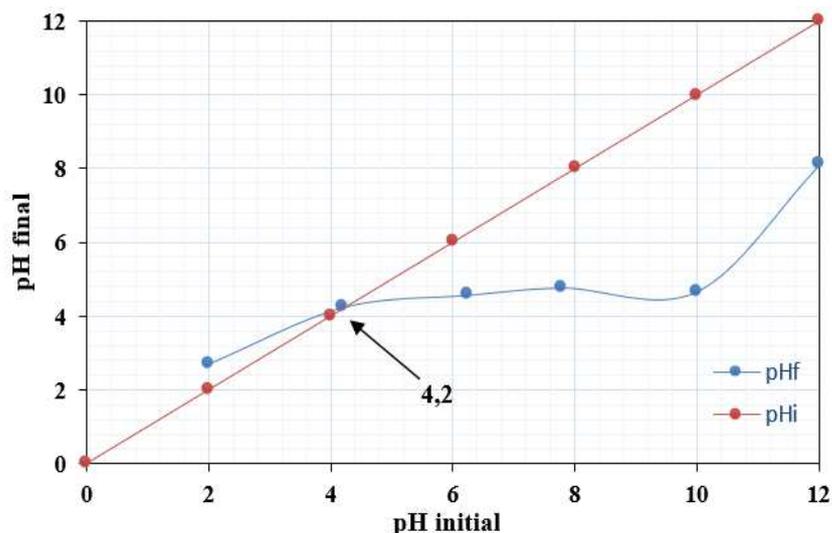


Figure IV. 10 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) du catalyseur $30\%TiO_2/SAPO_{4-5}$.

IV Comparaison de l'activité photocatalytique de $30\%TiO_2/SAPO_{4-5}$ avec d'autres catalyseurs

Les conditions optimales d'utilisation du catalyseur $30\%TiO_2/SAPO_{4-5}$ pour la photodégradation du DCF ont été établies dans les parties précédentes. Pour comparer ses performances à celles d'autres catalyseurs, les conditions suivantes ont donc été appliquées :

- concentration initiale de DCF : $C_0(\text{DCF}) = 10 \text{ ppm}$;
- volume de la solution : 100 ml ;
- pH naturel = 6,7 ;
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- irradiation UVA (365 nm) pendant 210 min.

Les tests ont été effectués pour les catalyseurs suivants :

- $30\%TiO_2/SAPO_{4-5}$ avec une concentration de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$;
- TiO_2 (anatase) avec une concentration de $0,15 \text{ g.l}^{-1}$;
- $SAPO_{4-5}$ avec une concentration de $0,35 \text{ g.l}^{-1}$;
- mélange mécanique de TiO_2 ($0,15 \text{ g.l}^{-1}$) et $SAPO_{4-5}$ ($0,35 \text{ g.l}^{-1}$).

Les taux de dégradation du DCF pour ces quatre catalyseurs sont présentés à la figure IV.11.

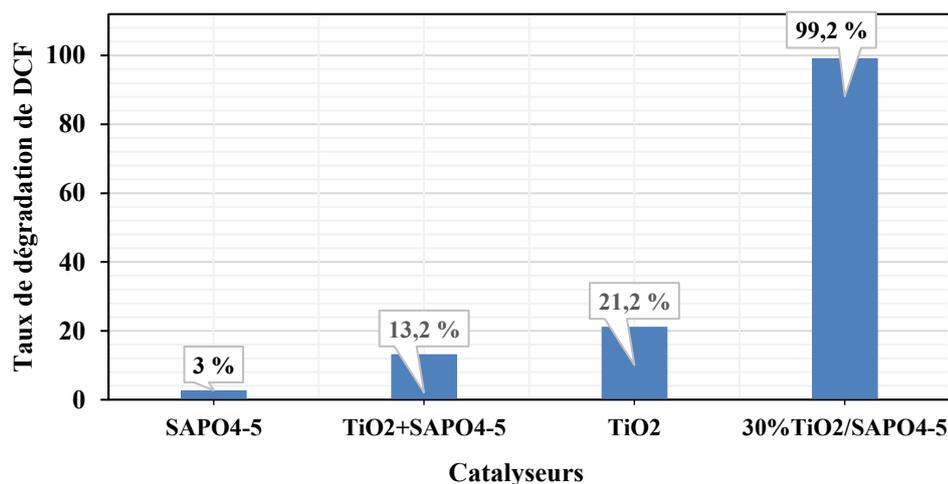


Figure IV. 11: Pourcentage de dégradation de DCF après 210 min sous irradiation UVA en présence de différents catalyseurs à pH naturel=6,7 et $T = 25^{\circ}\text{C}$.

La figure IV.11 montre une très faible activité de SAPO₄₋₅ (3%), ce qui confirme que ce n'est pas la zéolithe qui améliore la réactivité des catalyseurs imprégnés. L'activité de TiO₂ est meilleure (21%) mais reste bien inférieure à celle de 30%TiO₂/SAPO₄₋₅. Cette différence pourrait être liée à la taille et à la morphologie des particules, mais aussi à l'existence du support SAPO₄₋₅ qui maintient une surface spécifique élevée pour les sites actifs. Le taux de dégradation obtenu par le mélange TiO₂ + SAPO₄₋₅ a une valeur intermédiaire entre les deux constituants isolés, indiquant l'absence d'effet synergique. Cette comparaison montre les excellentes performances de photodégradation du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅.

V Modélisation de la cinétique de dégradation du DCF

V.1 Modèle cinétique d'ordre 1

La dégradation photocatalytique des composés peut être modélisée par une cinétique de pseudo premier ordre [22, 23]. On considère ici la cinétique de dégradation du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ pour différentes concentrations initiales $C_0(\text{DCF})$ dans les conditions opératoires optimales (pH naturel = 6,7, $T = 25^{\circ}\text{C}$, [catalyseur] = 1 g.l⁻¹). Lors du procédé de traitement photocatalytique, les polluants réagissent avec les espèces oxygénées réactives et les trous photogénérés. En supposant que les espèces réactives et les trous photogénérés sont photostationnaires, la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique, v , peut s'écrire :

$$v = -\frac{dC(t)}{dt} = K_{app} C(t)^n \quad (IV. 3)$$

Dans cette équation, K_{app} (min^{-1}) est la constante cinétique apparente de la réaction, $C(t)$ est la concentration en polluant [DCF] et n est l'ordre de la réaction. Pour une réaction d'ordre 1 ($n = 1$), l'intégration de l'équation IV.3 avec la condition initiale $C(t=0) = C_{0,cor}$ (concentration initiale de DCF corrigée après adsorption) donne:

$$\ln\left(\frac{C_{0,cor}}{C(t)}\right) = K_{app} t \quad (IV. 4)$$

Ainsi, pour une cinétique d'ordre 1, $\ln\left(\frac{C_{0,cor}}{C(t)}\right)$ varie linéairement avec la durée d'irradiation et la pente de la droite est la constante cinétique apparente de la réaction. Les courbes d'évolution $\ln\left(\frac{C_{0,cor}}{C(t)}\right)$ en fonction du temps avec quatre concentrations initiales en DCF sont présentées à la Figure IV.12. Le tableau IV.2 regroupe les valeurs de la constante cinétique K_{app} et de la vitesse initiale $r_0 = K_{app}C_{0,cor}$ pour différentes concentrations initiales $C_0(\text{DCF})$ avec le rapport catalyseur/solution de 1 g.l^{-1} .

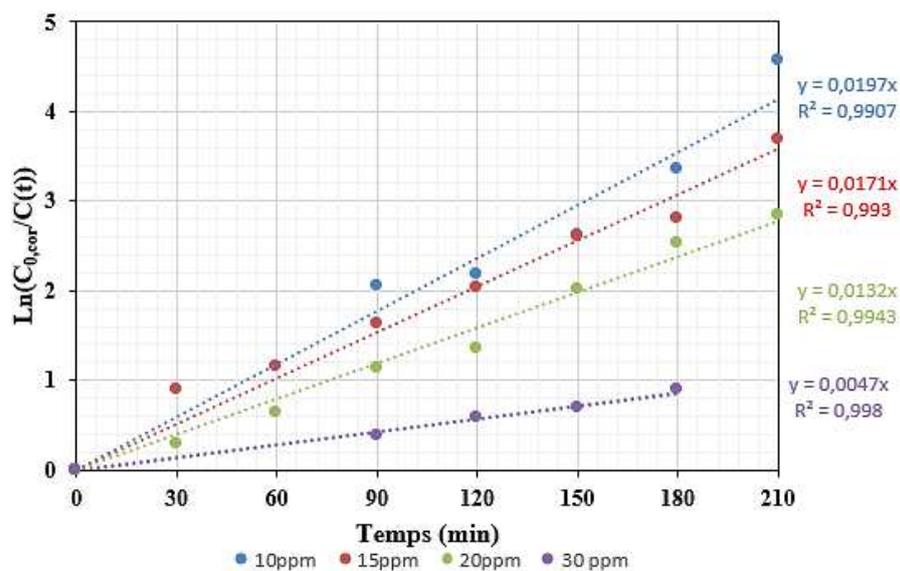


Figure IV. 12: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du DCF pour différentes concentrations initiales $C_0(\text{DCF})$.

La figure IV.12 montre que pour chaque valeur de $C_0(\text{DCF})$ les valeurs expérimentales de $\ln\left(\frac{C_{0,cor}}{C(t)}\right)$ suivent des lois quasi-linéaires en fonction du temps, ce qui valide le modèle cinétique d'ordre 1. On note toutefois que l'écart à la linéarité augmente quand la concentration initiale $C_0(\text{DCF})$ diminue. On constate une diminution de la pente de ces droites quand $C_0(\text{DCF})$ augmente de 10 à 30 mg.l^{-1} qui se traduit par la diminution de la constante cinétique de réaction

K_{app} de 0,02 à 0,004 min^{-1} (Tableau IV.2). On retrouve la tendance observée précédemment : la photodégradation est d'autant plus rapide que la concentration initiale en DCF est faible (cf. 4.2.3). La diminution de la vitesse initiale de dégradation pour des concentrations supérieures à 20 ppm est directement liée à la diminution de K_{app} . Elle pourrait s'expliquer par une saturation des sites actifs à la surface du catalyseur en nombre insuffisant, conduisant à une production réduite d'espèces actives.

Tableau IV. 2 : Valeurs des paramètres du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du DCF pour différentes concentrations initiales $C_0(\text{DCF})$.

| $C_0(\text{DCF})$ mg.l^{-1} | $C_{0,\text{cor}}(\text{DCF})$ mg.l^{-1} | K_{app} min^{-1} | r_0 $\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ | R^2 |
|---|--|--------------------------------|---|-------|
| 10 | 9,72 | 0,020 | 0,194 | 0,990 |
| 15 | 13,52 | 0,017 | 0,229 | 0,993 |
| 20 | 19,76 | 0,013 | 0,257 | 0,994 |
| 30 | 27,45 | 0,004 | 0,109 | 0,998 |

V.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène [24, 25]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés. Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique d'un polluant est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'adsorption du substrat sur le matériau est considérée comme l'étape déterminante du processus. Les hypothèses pour ce modèle sont :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule (adsorption monocouche). On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées.
- Le nombre de site d'adsorption du catalyseur est constant et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat.
- Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est également valable lorsque le substrat à dégrader s'adsorbe à la surface du photocatalyseur.
- Le flux de photon est constant lors de la réaction.

L'expression de la vitesse initiale de dégradation photocatalytique, r_0 ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$), est donnée par l'équation suivante :

$$r_0 = K_{app} C_{0,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{0,cor}}{1 + K_{ads} C_{0,cor}} \quad (IV. 5)$$

Avec : K_{L-H} ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$) : constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood.

K_{ads} (l.mg^{-1}): constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant.

$C_{0,cor}$ (mg.l^{-1}) : concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation dans l'obscurité).

L'inversion de l'équation IV.5 donne :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{0,cor}} \quad (IV. 6)$$

Les valeurs de r_0 et $C_{0,cor}$ sont indiquées dans le tableau IV.2. Les valeurs de $1/r_0$ en fonction $1/C_{0,cor}$ sont représentées à la figure IV.13. Cette figure montre que l'équation (IV.6) est vérifiée pour ces trois points, ce qui valide le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans ce domaine de concentration initiale. Ainsi, cette étude nous permet de déduire que la photodégradation du DCF, en présence de l'oxyde de titane supporté sur le SAPO₄₋₅ peut associer deux phénomènes en parallèle : l'adsorption et la photocatalyse.

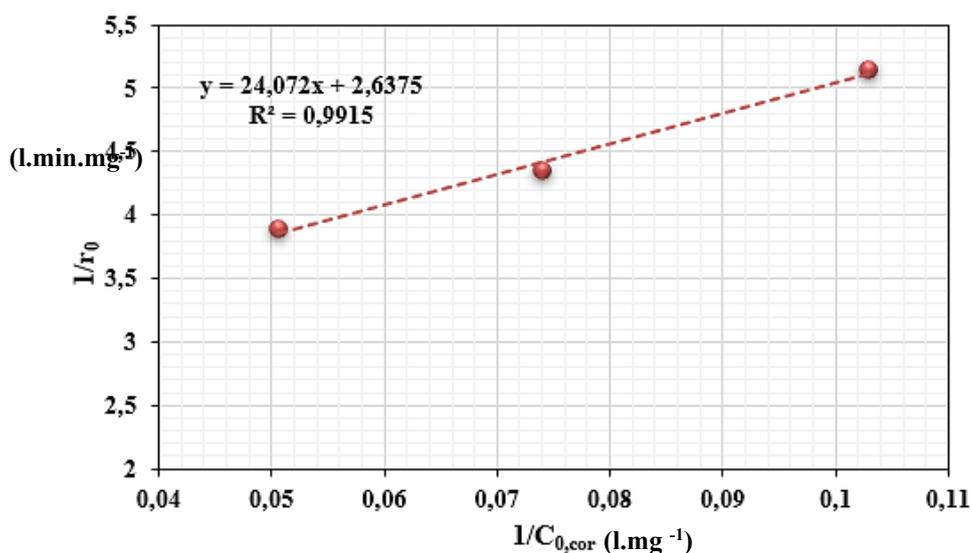


Figure IV. 13: Validation du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood pour la photodégradation du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅.

VI Identification des espèces actives lors de la réaction de photodégradation du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅

Le rôle et la participation de HO[•], O₂⁻, des trous (h⁺) et des électrons (e⁻) photogénérés, pendant le processus photocatalytique du 30%TiO₂/SAPO₄₋₅, ont été étudiés pour différents réactifs de capture de radicaux bien connus (scavengers) : l'isopropanol (2 mmol.l⁻¹), l'acide ascorbique (2 mmol.l⁻¹), l'EDTA (1 mmol.l⁻¹) et le dichromate de potassium K₂Cr₂O₇ (1 mmol.l⁻¹) dans une solution de DCF de 10 mg.l⁻¹ contenant 500 mg.l⁻¹ de catalyseur. Les concentrations des réactifs de capture ont été déterminées à partir de travaux de recherche antérieurs [26]. Les résultats obtenus sont présentés à la figure IV.14.

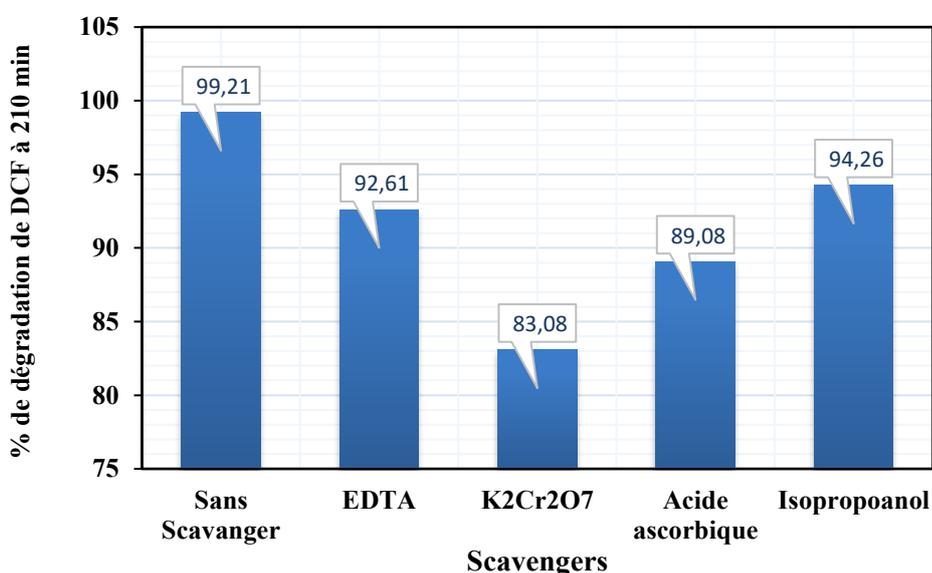


Figure IV. 14: Identification des espèces actives avec différents scavengers lors de la photodégradation du DCF à 10 mg.l⁻¹ sous irradiation UV en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅.

La figure IV.14 montre une dégradation presque totale du DCF après 210 min d'irradiation en absence de *scavenger*. L'addition du K₂Cr₂O₇ (en tant que piègeur d'e⁻) diminue fortement le taux de dégradation (83 %) alors que l'acide ascorbique (comme scavenger de superoxyde) conduit à un taux de dégradation de 89%. En outre, l'EDTA et l'isopropanol (comme piègeurs de trous et de radicaux OH[•]) donnent des taux de dégradation de 93-94%, plus proches des taux obtenus en absence de *scavenger*. Ce résultat indique que O₂⁻ est l'espèce active majoritairement responsable de la dégradation avec une contribution modérée des électrons.

Ces résultats permettent de proposer un mécanisme de dégradation regroupant l'ensemble de réactions photochimiques et chimiques suivantes :



VII Identification des intermédiaires réactionnels

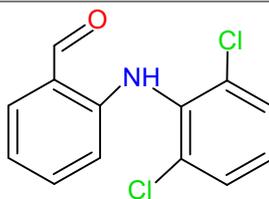
Dans cette étude, la chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS) a été utilisée pour déterminer la nature des produits intermédiaires formés durant la dégradation photocatalytique du DCF. Le spectre de masse du DCF a produit des ions moléculaires avec un rapport masse/charge : $m/z = 296$ et 11 composés ont été détectés comme intermédiaires réactionnels. Ces composés sont caractérisés par $m/z = 212, 215, 240, 250, 266, 283, 294, 312, 321, 340$ et 354. Les structures chimiques proposées pour ces ions sont regroupées dans le tableau IV.3.

Pour l'identification des composés intermédiaires et la connaissance des espèces actives dans la réaction de photodégradation du DCF, différents schémas réactionnels peuvent être proposés. Ces schémas sont représentés à la figure IV.15 et montrent bien la complexité de la réaction de photodégradation du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄-5.

Tableau IV. 3: Exemples d'intermédiaires réactionnels lors de la photodégradation du DCF.

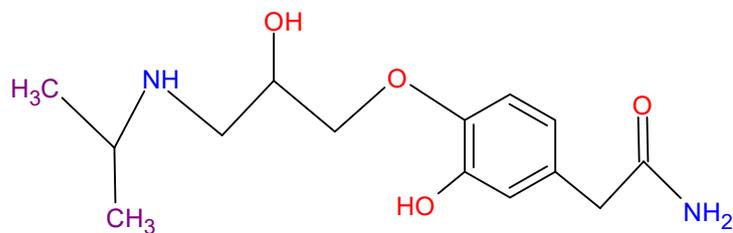
| <i>m/z</i> | Structure chimique | Référence |
|------------|--------------------|-----------|
| DCF | | / |
| 212 | | [27] |
| 215 | | [27] |
| 240 | | [28] |
| 250 | | [29] |

266

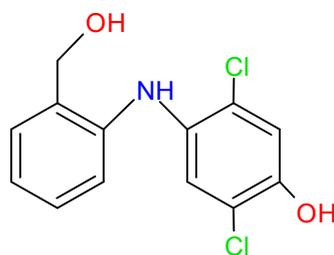


[30]

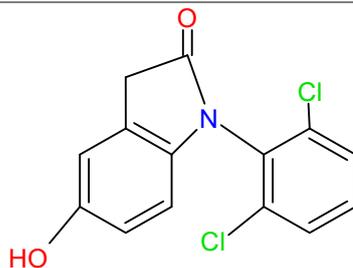
283



[31, 32]

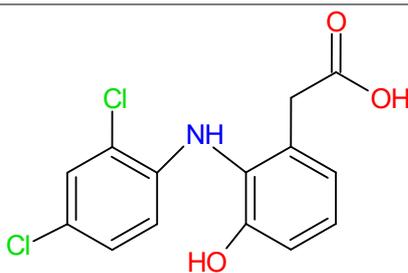


294



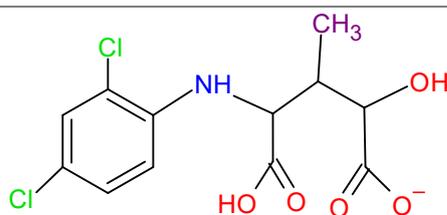
[33]

312



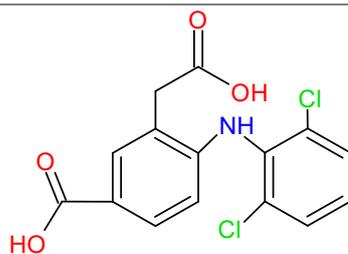
[34]

321



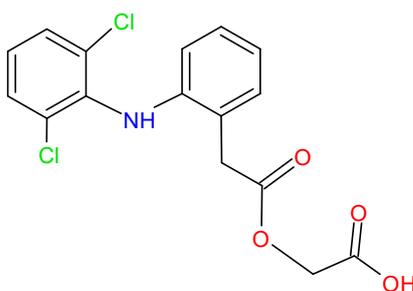
[2]

340



[11]

354



[33]

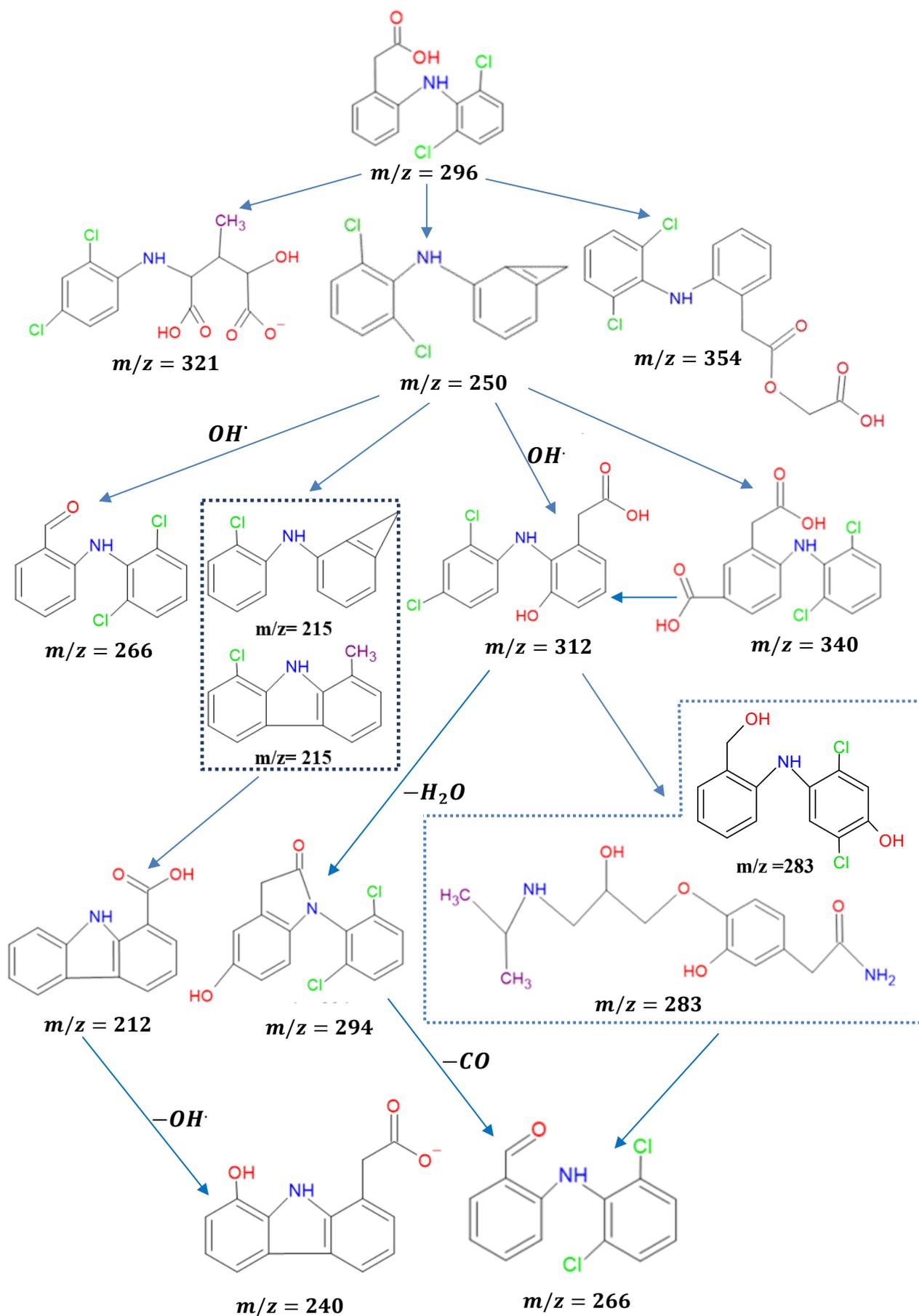


Figure IV. 15: Chemins réactionnels proposés pour la dégradation photocatalytique du DCF

VIII Conclusion

Dans ce chapitre, les catalyseurs à base d'oxyde de titane supportés sur SAPO₄₋₅ à différents taux, qui se sont avérés inactifs dans la réaction de production de l'hydrogène, ont été valorisés pour la réaction de photodégradation du diclofénac (DCF).

La réaction de dégradation a été réalisée sous irradiation UV en présence de catalyseurs avec différents taux de TiO₂ dans une solution de 100 ml de DCF à différentes concentrations initiales avec une concentration de 0,5 g.l⁻¹ de catalyseur. Des taux de dégradation du DCF supérieurs à 99% ont été obtenus avec le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ dans des milieux neutre et basique, ce taux diminuant très faiblement pour un pH acide.

Le processus de photodégradation du DCF, en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ a pu être représenté par un modèle cinétique d'ordre 1. Pour une concentration initiale donnée, la réaction de dégradation photocatalytique du DCF a été correctement modélisée et des constantes cinétiques apparentes ont été déterminées.

La cinétique de dégradation du DCF a aussi été modélisée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cette étude nous a donc permis de déduire que la photodégradation du DCF, en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅, peut combiner deux phénomènes en parallèle : l'adsorption et la photocatalyse.

Enfin, la photodégradation catalytique du DCF en présence du catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ a été suivie par analyse chromatographique LC-MS/MS afin d'identifier les sous-produits générés. Un schéma réactionnel a été proposé montrant la complexité du mécanisme de photodégradation associant de nombreux intermédiaires réactionnels.

Références bibliographiques

- [1] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, S. Jiao, H. Zhu, *Applied Catal. B, Environ.*, 129 (2013) 33
- [2] H. Cheng, D. Song, H. Liu, J. Qu, *Chemosphere*.136 (2014) 297
- [3] A.D. Coelho, C. Sans, A. Agüera, M. José, S. Esplugas, M. Dezotti, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3572
- [4] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, H. Xiang, Y. Guo, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141 (2017) 139
- [5] S.J. Facey, B.A. Nebel, L. Kontny, M. Allgaier, B. Hauer, *Environ. Technol. Innov.* 10 (2018) 55
- [6] S. Li, Z. Wang, X. Zhang, J. Zhao, Z. Hu, Z. Wang, X. Xie, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122169.
- [7] J. Hofmann, U. Freier, M. Wecks, S. Hohmann, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 447
- [8] S. Chong, G. Zhang, N. Zhang, Y. Liu, T. Huang, H. Chang, *J. Hazard. Mater.* 334 (2017) 150
- [9] E. Nie, M. Yang, D. Wang, X. Yang, X. Luo, Z. Zheng, *Chemosphere.*, 113 (2014) 165
- [10] M. Mansour, Thèse doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, (2020).
- [11] M. Wu, K. Fu, H. Deng, J. Shi, *Chemosphere.*, 219 (2019) 756
- [12] M.M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T.C.S.A. Golloch, C. Von Sonntag, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6656
- [13] A.M.J. Romero, Thèse doctorat, Université Paris Sud, France, 2013.
- [14] M. Zekri, Thèse doctorat, Université PARIS-SUD, France, 2012.
- [15] C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 9882
- [16] L.F. Qiu, Z.W. Zhou, X.B. and D. Qiu, S. Wang, *Trans Tech Publ. Ltd.* 768 (2018) 201
- [17] S. Siliveri, S. Chirra, C. Tyagi, A. Gandamall, A.K. Adepu, S. Goskula, S.R. Gujjula, N. Venkatathri, *Chem. Sel.* 4 (2019) 9135
- [18] Z. Tian, K. Liang, Y. Wang, *Photochem. Photobiol. A Chem.* 379 (2019) 79-87.
- [19] J.B. Fenn, M. Mann, C.K.A.I. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, *Science* 246 (2012) 80
- [20] J.J. Pitt, *Clin Biochem Rev.* 30 (2009) 19
- [21] S.M. Chaudhari, O.S. Gonsalves, P.R. Nemade, *Mater. Res. Bull.* 143 (2021)
- [22] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *DES.* 252 (2010) 46
- [23] C. Kuo, C. Wu, H. Lin, *DES.* 256 (2010) 37
- [24] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, *Des Ans Pigment.* 68 (2006) 53
- [25] S. Senthilkumar, K. Porkodi, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 184
- [26] M. Mansour, I. Benyamina, B. Benalioua, A. Bentouami, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 147577
- [27] S. Li, J. Cui, X. Wu, X. Zhang, Q. Hu, X. Hou, *J. Oh Hazard. Mater.* 373 (2019) 408
- [28] M.H. Wu, J. Shi, H.P. Deng, J. Shi, H.P. Deng, *Arab. J. Oh Chem.* 18 (2018)
- [29] L. Gao, B. Zhou, F. Wang, R. Yuan, H. Chen, X. Han, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27(2019) 2044
- [30] Leoänidas A. Peä Rez Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R.F. Ndez-Alba, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8300
- [31] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 197
- [32] R. Salgado, V.J. Pereira, G. Carvalho, R. Soeiro, V. Gaffney, C. Almeida, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.A.M. Reis, J.P., *J. Hazard. Mater.* 244–245 (2013) 516
- [33] S. Pérez, D. Barcelo, *Anal. Chem.* 80 (2008) 8135
- [34] S. Li, Z. Wang, X. Zhang, J. Zhao, Z. Hu, Z. Wang, X. Xie, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122169.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait pour objectif d'élaborer de nouveaux catalyseurs hétérogènes, contenant des métaux de transition et possédant des propriétés acides, redox et optoélectroniques leur procurant ainsi une multifonctionnalité pour une utilisation dans différentes réactions catalytiques. Cet objectif a été atteint avec des catalyseurs à base de silicoaluminophosphate microporeux (SAPO₄₋₅) contenant du fer et/ou du titane, par substitution isomorphe de ces éléments dans la charpente ou par imprégnation des oxydes sur le SAPO₄₋₅.

Trois séries de catalyseurs ont ainsi été synthétisées : les catalyseurs dopés MeSAPO₄₋₅ (Me : Fe et/ou Ti), les catalyseurs imprégnés TiO₂/SAPO₄₋₅ et les catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅ avec, dans les deux derniers cas, différents ratios massiques oxyde/SAPO₄₋₅ (20%, 30%, 40% et 50%). La caractérisation de ces matériaux par différentes méthodes physico-chimiques a montré que les propriétés structurales, texturales et optiques étaient favorables à une activité photocatalytique. Pour valoriser ces matériaux, deux réactions ont été sélectionnées : la production de l'hydrogène par photoréduction de l'eau et la photodégradation d'un produit pharmaceutique (diclofénac) en solution aqueuse.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a permis de vérifier que le silicoaluminophosphate dans la phase structurale AFI, SAPO₄₋₅, a bien été obtenu, avec une grande pureté, même après insertion du fer et/ou du titane. La technique a également permis d'identifier les phases Fe₂O₃ (hématite) et TiO₂ (anatase) formées lors de l'imprégnation de SAPO₄₋₅ respectivement avec le fer et le titane. Il a aussi été noté que l'insertion des éléments métalliques dans la charpente du SAPO₄₋₅ et l'imprégnation de ces éléments avait peu d'influence sur les paramètres de maille et la taille des cristallites de SAPO₄₋₅.

L'étude texturale, par adsorption/désorption de N₂, a montré que les structures obtenues sont bien microporeuses et que l'insertion de Ti/Fe ou l'imprégnation avec leurs oxydes TiO₂/Fe₂O₃ modifiaient les propriétés texturales du SAPO₄₋₅.

Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage nous a permis de vérifier la bonne cristallinité des catalyseurs préparés et de mettre en évidence les modifications importantes de la morphologie cristalline dues à l'insertion des éléments métalliques dans la charpente du SAPO₄₋₅. Pour les catalyseurs silicoaluminophosphates imprégnés par l'oxyde du titane, une couche de TiO₂ anatase enveloppant le SAPO₄₋₅ a été observée, dont l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde. Les catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés au fer sont quant à eux constitués de petites particules d'hématite dispersées sur le tamis moléculaire.

La bonne insertion des éléments métalliques (Fe et Ti) dans la charpente du SAPO₄₋₅ a été confirmée par différentes méthodes spectroscopiques. La détermination des valeurs du gap optique a permis de déduire que l'insertion ou l'imprégnation du fer améliore les propriétés d'absorption dans le domaine du visible en réduisant la valeur du gap de SAPO₄₋₅. Ceci permet de prédire une bonne activité photocatalytique des matériaux dopés au fer (FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅) et des matériaux imprégnés à l'oxyde de fer (Fe/SAPO₄₋₅) en plus de leurs propriétés redox bien connues

Lors de l'évaluation des propriétés photocatalytiques des trois séries de catalyseurs, pour la réaction de production de l'hydrogène à partir de l'eau, sous rayonnement UV et visible, les catalyseurs contenant le fer ont présenté la meilleure activité. Des caractérisations photoélectrochimiques ont été réalisées afin de prouver la production exclusive d'hydrogène et de proposer des schémas énergétiques des interfaces catalyseur/électrolyte pour interpréter les mécanismes photocatalytiques. Les résultats de cette étude ont révélé que seuls les matériaux dopés et imprégnés au fer présentaient une excellente photoactivité sous radiation visible.

Par ailleurs, les catalyseurs SAPO₄₋₅ imprégnés par l'oxyde de titane, inactifs dans la réaction de production de l'hydrogène, se sont avérés les plus actifs dans la photodégradation du diclofénac en solution aqueuse sous irradiation UV. La meilleure activité a été obtenue avec le catalyseur 30%TiO₂/SAPO₄₋₅ dans un milieu neutre. Une analyse CL-MS/MS a permis d'identifier les molécules intermédiaires produites lors de la réaction de dégradation du diclofénac, et un schéma réactionnel a été proposé.

Les catalyseurs préparés n'ont été valorisés dans ce travail que pour des réactions photocatalytiques. Cependant, leurs propriétés texturales et structurales, leur acidité et leur stabilité thermique montrent qu'ils pourraient aussi être utilisés comme catalyseurs dans des procédés industriels, pour la production d'énergie propre et la dépollution de l'environnement, ce qui leur ouvre de nouvelles voies d'application et d'optimisation.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses et concernent la compréhension de certains mécanismes et des relations structure/texture-propriétés, ainsi que l'amélioration des synthèses. Par exemple, l'origine des performances des catalyseurs contenant du fer n'est pas complètement élucidée. La réactivité est-elle liée aux espèces ferriques présentes dans la charpente aluminophosphate ou à d'autres phases ferriques, probablement amorphes, qui n'ont pas été complètement caractérisées ? Des caractérisations spécifiques et plus poussées telles

que des études *operando* par diffraction des rayons X ou spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe pourraient apporter des réponses.

Par ailleurs et pour l'étude des différents processus physico-chimiques qui se déroulent à la surface des catalyseurs (adsorption, réactions chimiques), ces caractérisations pourraient être complétées par des calculs de structure électronique et de stabilité structurale basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

D'autres compositions ou d'autres métaux à insérer dans le tamis moléculaire tels que Cu, Ag, Zn ou W pourraient être envisagés afin d'élargir le spectre des propriétés acides, optoélectroniques et redox.

Enfin, une optimisation des coûts et de l'impact environnemental de la préparation des catalyseurs est nécessaire pour une utilisation à plus grande échelle, par exemple en considérant des précurseurs d'origine naturelle.

Annexe : Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre sont décrites les techniques physico-chimiques employées pour la caractérisation des catalyseurs silicoaluminophosphates synthétisés dans ce travail. Nous présentons les spécificités de chaque technique et les conditions expérimentales utilisées.

I Analyse thermogravimétrique (ATG)

En analyse thermogravimétrique, le poids d'une substance est mesuré en fonction de sa température et cela est généralement effectué par une thermobalance. La balance à fléau utilise un dispositif à détection optique et électronique de très grande sensibilité qui permet de mesurer des variations de masse de l'ordre du microgramme.

Dans notre procédure, un échantillon de masse 20 - 50 mg est déposé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) et chauffé de 25 à 1000°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air. Le refroidissement s'effectue par ventilation du four.

Les analyses ATG ont été réalisées en utilisant un thermo-analyseur NETZESCH STA449F1A-02 de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

II Diffraction des rayons X (DRX)

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. Les analyses ont été réalisées à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

II.1 Principe

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indices de Miller $h k l$ (Å),

θ : angle de Bragg,

λ : longueur d'onde du rayonnement X (Å).

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon placé sur le

support. On obtient ainsi un diagramme de diffraction X, ou diffractogramme, constitué de pics en fonction de l'angle de diffraction. L'indexation des pics (attribution des indices $h k l$) permet d'identifier la nature des phases cristallines. La largeur des pics dépend de la cristallinité et de la taille des domaines cohérents. Pour des nanocristaux, les domaines cohérents peuvent être assimilés aux cristallites et leur taille peut être évaluée à partir de la loi de Debye-Scherrer [1].

II.2 Conditions expérimentales

Les expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips X'PERT présenté sur la figure 1, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

L'échantillon à analyser ($m = 1 \text{ g}$) est préparé sous forme de poudre uniforme et homogène. Il est déposé sur un porte-échantillon, en s'assurant que la surface soit bien lisse, puis l'ensemble est introduit dans le passeur motorisé du diffractomètre.



Figure 1 : Diffractomètre utilisé (ICGM, Montpellier).

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant :

- angle de balayage : $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$;
- pas en 2θ : $0,017^\circ$;
- temps d'enregistrement : $0,5 \text{ s}$ par point de mesure.

III Spectrométrie Mössbauer

III.1 Principe de l'effet Mössbauer

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit lorsqu'un photon γ , émis par désexcitation d'un noyau émetteur S , est absorbé par un noyau absorbeur A identique, qui passe alors vers un état excité (figure 2). La distribution spectrale des photons émis et absorbés, $N(E_\gamma)$, est une fonction lorentzienne de largeur Γ qui correspond à la largeur naturelle du niveau nucléaire excité :

$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[\frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (2)$$

avec $E_0 = E_e - E_f$: énergie de la transition nucléaire,

E_e : énergie de l'état excité du noyau,

E_f : énergie de l'état fondamental du noyau.

Pour une valeur typique de $E_0 = 100$ keV, Γ est de l'ordre de 10^{-8} eV. La largeur relative Γ/E_0 est donc de l'ordre de 10^{-13} , faisant de ce rayonnement un des rayonnements les mieux définis et conduisant à une sélectivité énergétique extrême qui permet de différencier les très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines.

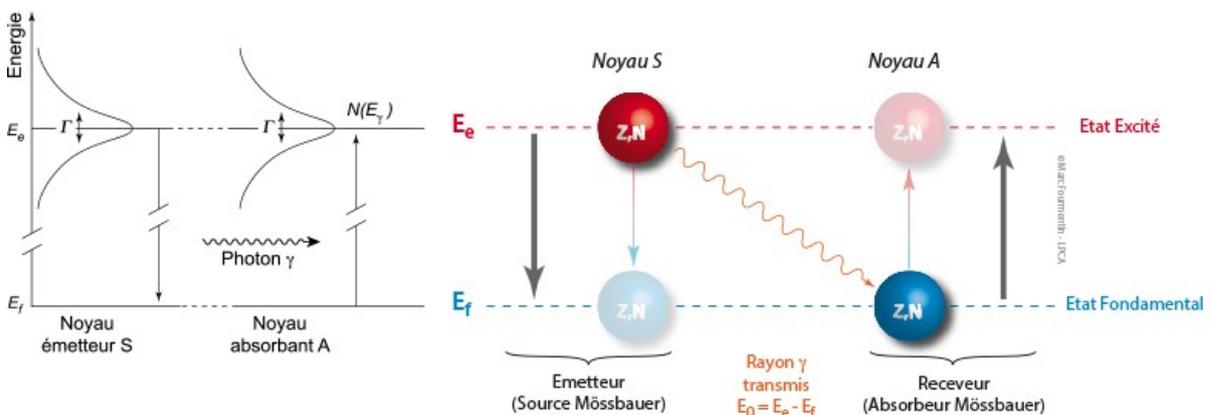


Figure 2 : Principe de la résonance gamma nucléaire (effet Mössbauer).

Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon γ et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement cette résonance. Cependant dans un solide, il existe une fraction f des noyaux pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon). Les photons γ sont émis et absorbés avec l'énergie de la transition nucléaire (à Γ près). La fraction f de noyaux résonnants, appelée facteur de Lamb-Mössbauer, s'écrit pour un solide isotrope [2] :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (3)$$

où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle x^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Ce dernier terme décroît avec la température et f va donc augmenter lorsque la température diminue, favorisant l'effet Mössbauer à basse température.

III.2 Paramètres mesurés

Dans un réseau solide, les noyaux sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leurs environnements électroniques qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire par déplacement et/ou levée de dégénérescence. Ces perturbations sont connues sous le nom « *d'interactions nucléaires hyperfines* ». Trois interactions sont particulièrement importantes en spectrométrie Mössbauer et donnent accès aux informations chimiques les plus usuelles [2] :

- l'interaction monopolaire électrique ;
- l'interaction quadripolaire électrique ;
- l'interaction dipolaire magnétique.

III.2.1 Interaction monopolaire électrique

L'interaction monopolaire entre le noyau et les électrons qui l'entourent est liée à la densité de ces électrons au noyau. Pour un isotope donné, la densité électronique dans le noyau émetteur n'est pas forcément la même que dans le noyau absorbeur, elle dépend par exemple du degré d'oxydation de l'atome. Conséquemment, les déplacements des niveaux excité et fondamental qui résultent de cette interaction ne sont généralement pas les mêmes pour les noyaux de la source et de l'absorbeur. Pour un noyau et une transition nucléaire, l'interaction monopolaire électrique conduit à un déplacement de l'état fondamental ΔE_f et de l'état excité ΔE_e . La variation de l'énergie du photon par rapport à E_0 est:

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \quad (4)$$

Avec : ϵ_0 : permittivité électrique du vide,

Ze : charge nucléaire,

$\psi(0)$: fonction d'onde électronique au centre du noyau,

$\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$: rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental. Le rayon quadratique ne dépend que du type d'isotope et du moment nucléaire. Ainsi, $\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle$ est constant pour un isotope (^{57}Fe) et une transition nucléaire (fondamental : $1/2$, excité : $3/2$) et ne dépend pas de l'environnement électronique du noyau. Ce terme peut être positif (^{119}Sn) ou négatif (^{57}Fe).

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission (Figure 3) d'une quantité :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (5)$$

δ est appelé déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur.

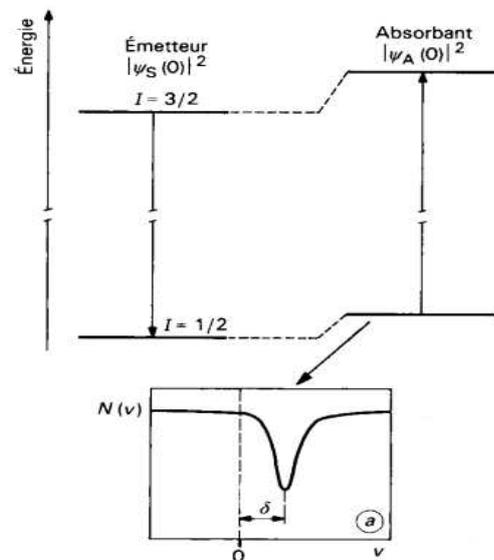


Figure 3 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet de l'interaction monopolaire électrique pour une transition nucléaire 3/2-1/2 et effet sur le spectre Mössbauer [2].

Pour un noyau et une source donnée, δ est proportionnel à la densité électronique au noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié (au signe près). Dans l'hypothèse non relativiste, seuls les électrons s peuvent pénétrer dans le noyau, mais la fonction d'onde de ces électrons dépend de la distribution de tous les autres électrons (effet d'écran). Dans un solide, ce sont les électrons de valence qui sont impliqués dans les liaisons chimiques. Les variations

de δ dépend essentiellement de la contribution des électrons de valence de type s et dans une moindre mesure de types p et d. Pour l'isotope ^{57}Fe , δ augmente quand le nombre d'électrons 4s diminue ou que le nombre d'électrons 3d augmente. Cette contribution des électrons de valence à la densité d'électron s au noyau dépend de la structure électronique et, par conséquent, fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence ou la covalence. Pour le fer, les domaines correspondant aux différents états d'oxydation ont été tabulés à partir de matériaux de référence (figure 4).

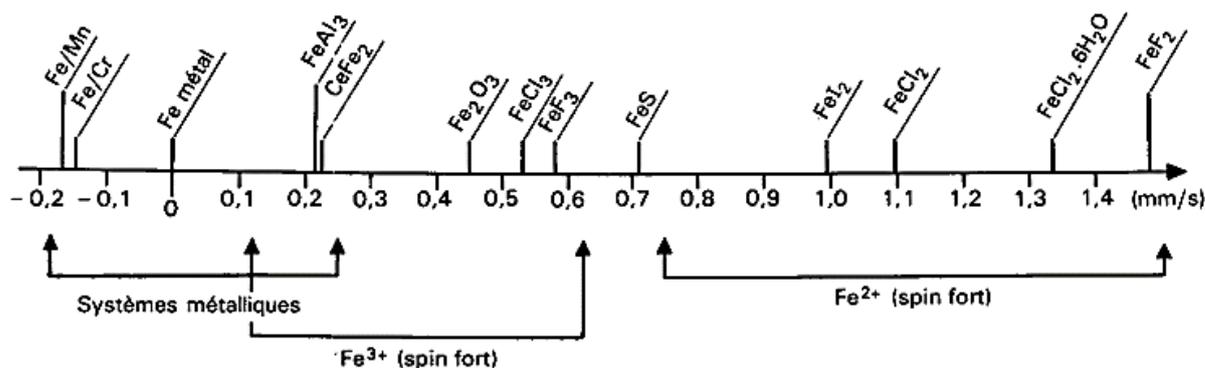


Figure 4 : Déplacements isomériques de ^{57}Fe relativement au fer métallique pour différents environnements chimiques du fer [2].

III.2.2 Interaction quadripolaire électrique

L'interaction quadripolaire électrique intervient lorsque la distribution de charge nucléaire n'est pas de symétrie sphérique, ce qui est le cas des spins nucléaires $I > 1/2$. Elle correspond à l'interaction du moment quadripolaire T_q du noyau avec le gradient de champs électrique V_{zz} créé par les charges voisines. Cette interaction a pour effet la levée partielle de la dégénérescence des états nucléaires.

L'énergie d'interaction entre le moment quadripolaire nucléaire électrique T_q (qui est différent de zéro lorsque $I \geq 1$) et le gradient de champ électrique créé par les électrons dans le noyau, V_q , est donnée par la relation :

$$W_2 = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{q=2} T_q^2 V_q^2 \quad (6)$$

où V_q^2 est un tenseur antisymétrique de rang 3 et de trace nulle.

Les termes non diagonaux s'annulent dans le système des axes principaux (OXYZ) et les composantes de V_q^2 s'écrivent :

$$V_0^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{ZZ} \quad V_{\pm 1}^2 = 0 \quad V_{\pm 2}^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{XX} - V_{YY})$$

Si le trièdre OXYZ est choisi de telle façon que $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$ et en sachant que $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$, on définit le paramètre d'asymétrie η :

$$\eta = -\frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad ; \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (7)$$

Un niveau de spin I est $(2I + 1)$ fois dégénéré : $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ (spin nucléaire magnétique) et l'interaction quadripolaire lève partiellement cette dégénérescence. Une expression simplifiée des énergies des sous-niveaux est donnée par l'expression :

$$W = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} \sqrt{(I \pm m + 2)(I \pm m + 1)(I \pm m)(I \pm m - 1)} \right] \quad (8)$$

Dans le cas du ^{57}Fe et de ^{119}Sn (spin nucléaires pour le niveau excité $I_e = 3/2$ et pour le niveau fondamental : $I_f = 1/2$), on obtient deux transitions permises comme le montre la figure 5. En effet l'effet quadripolaire n'existe que pour $I > 1/2$. Seul le niveau $I_e = 3/2$ est scindé en deux sous-niveaux $m = \pm 1/2, \pm 3/2$ dont l'écart en énergie, calculé à partir de l'expression (8), est donné par l'expression :

$$\Delta W = \frac{eQV_{ZZ}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Cette quantité ΔW est appelée éclatement quadripolaire, elle est généralement notée Δ .

Pour un isotope et une transition nucléaire fixés, Q est constant et l'éclatement quadripolaire traduit l'anisotropie de charge autour du noyau qui affecte V_{ZZ} et η . Ce paramètre permet donc de caractériser l'asymétrie structurale locale, la présence de ligands de natures différentes, les effets d'orientation préférentielle et de texture, etc.

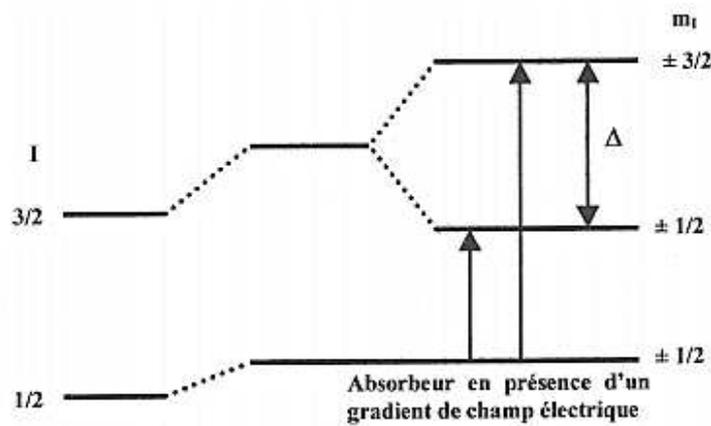


Figure 5 : Effet de l'interaction quadripolaire électrique sur les niveaux nucléaires $I = 1/2$, $3/2$ [3].

III.2.3 Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire μ du noyau résonnant et un champ magnétique (interne ou externe). Dans ce cas, chaque niveau de spin I se décompose en $2I+1$ sous-niveaux (Effet Zeeman) comme le montre la figure 6 pour $I = 1/2$ et $I = 3/2$ (figure 6).

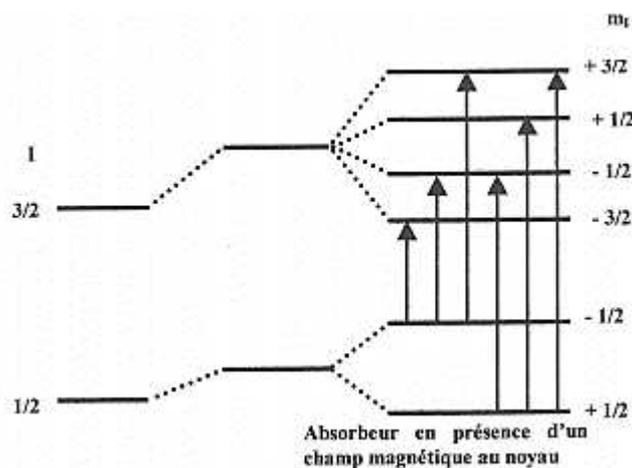


Figure 6 : Diagramme d'énergie représentant l'interaction dipolaire magnétique [3].

Le couplage du moment magnétique avec le champ magnétique au noyau est exprimé par le hamiltonien d'interaction magnétique :

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (10)$$

où g est le rapport gyromagnétique et μ_N est le magnéton nucléaire.

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_m = -g\mu_N H m_I \quad (11)$$

m_I étant le nombre quantique magnétique prenant $2I+1$ valeurs ($-I, -I+1, \dots, I-1, I$). On observe en général un spectre qui contient autant de raies qu'il y a de transitions permises par les règles de sélection dipolaire, donc 6 raies (sextet) pour la transition $1/2-3/2$ du ^{57}Fe .

Le champ magnétique interne est généralement mesuré avec une assez bonne précision à partir de l'écartement des raies extrêmes. Dans le cas du ^{57}Fe , il existe beaucoup d'oxydes ou hydroxydes de fer présentant un magnétisme ordonné. Par exemple, le spectre Mössbauer de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est constitué de six raies régulièrement réparties dont les distances sont directement liées à la valeur du champ magnétique hyperfin caractéristique de cette phase.

La taille des particules peut avoir une influence sur l'interaction nucléaire magnétique quand le temps de relaxation τ_R est inférieur au temps d'observation qui est ici le temps de précision de Larmor nucléaire τ_L . C'est le cas des nanoparticules superparamagnétiques où τ_R diminue exponentiellement avec le volume. Dans ce cas, le champ magnétique interne moyen est nul et le spectre ne présente pas d'éclatement magnétique. Ce dernier peut être mis en évidence en diminuant la température en dessous de la température de blocage.

Enfin, il faut noter que les interactions quadripolaire et magnétique sont souvent associées et que dans ce cas le spectre Mössbauer peut avoir une forme complexe. Si, comme pour l'hématite, l'interaction quadripolaire est bien plus faible que l'interaction magnétique, alors le spectre est un sextet magnétique légèrement asymétrique dû au déplacement des pics et il est possible de déterminer le déplacement quadripolaire qui est noté 2ε .

III.3 Conditions expérimentales

La réalisation d'une expérience Mössbauer nécessite comme composants : une source de rayonnement γ , un dispositif de modulation de l'énergie, un dispositif de comptage et un système de stockage des données. D'autres accessoires peuvent être utilisés comme un cryostat pour les analyses à basse température.

Les matériaux analysés dans ce travail sont les catalyseurs dopés FAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅, et les catalyseurs imprégnés Fe/SAPO₄₋₅. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles dont le diamètre est compris entre 13 et 17 mm. Les mesures et les analyses ont été effectuées à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

III.3.1 La source

Pour l'étude du fer, la source utilisée est le ⁵⁷Co inséré dans du rhodium. Pour toutes les analyses, les vitesses ont été calibrées par rapport au fer métallique α -Fe

III.3.2 Equipement

La modulation de l'énergie des photons γ est obtenue par effet Doppler en appliquant un mouvement périodique à la source, grâce à un vibreur à accélération constante. C'est pour cette raison que les spectres sont tracés en fonction de la vitesse (mm.s⁻¹) et pas en énergie.

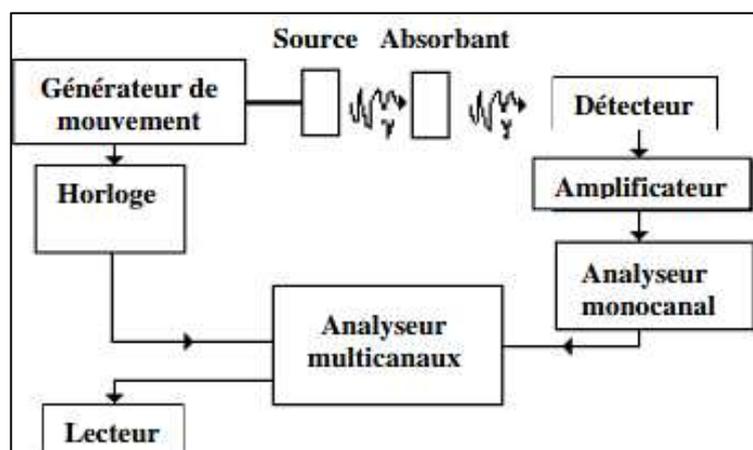


Figure 7 : Schéma de principe d'un dispositif classique de spectroscopie Mössbauer.

Dans ce travail, les spectres ont été mesurés en mode transmission : le rayonnement émis par la source traverse l'échantillon à étudier qui absorbe une partie des photons par effet Mössbauer (absorbant) alors que les photons transmis sont traités électroniquement : transformation en signal électrique avec un détecteur, amplification du signal, filtrage en énergie par un analyseur monocanal. L'acquisition des spectres se fait ensuite avec un analyseur multicanaux (512) synchronisé au vibreur. Les spectres sont traités en utilisant une méthode d'ajustement non linéaire de fonctions lorentziennes (singulet, doublet, sextet) en nombre variable pour prendre en compte l'existence de plusieurs sites Mössbauer (différents environnements structuraux, différentes phases, etc.). Pour chaque site on obtient le

déplacement isomérique (relatif à α -Fe), l'éclatement/déplacement quadripolaire, le champ magnétique hyperfin, la largeur de raie et la contribution du sous-spectre à l'absorption totale. Cette contribution dépend du nombre de sites identiques (même environnement structural) dans l'échantillon mais aussi du facteur Lamb-Mössbauer f pour ce site (cf. équation (3)). Les variations de f peuvent parfois être négligées et dans ce cas les contributions relatives des sous-spectres reflètent celles des sites Mössbauer.

IV Microscopie électronique

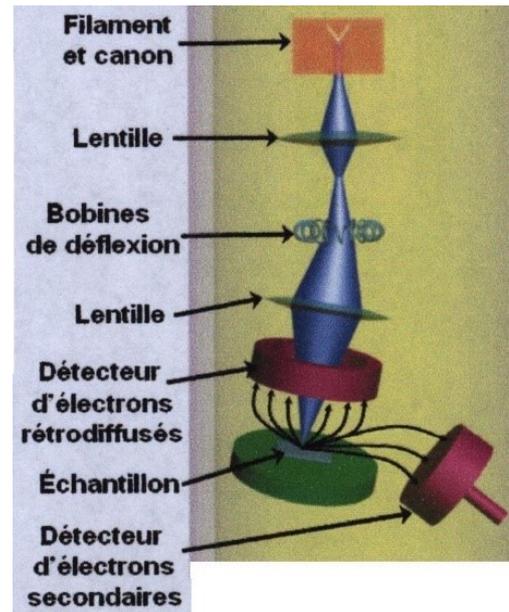
La microscopie électronique utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour un microscope électronique en transmission (MET) et de plusieurs dizaines de nanomètres pour un microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes.

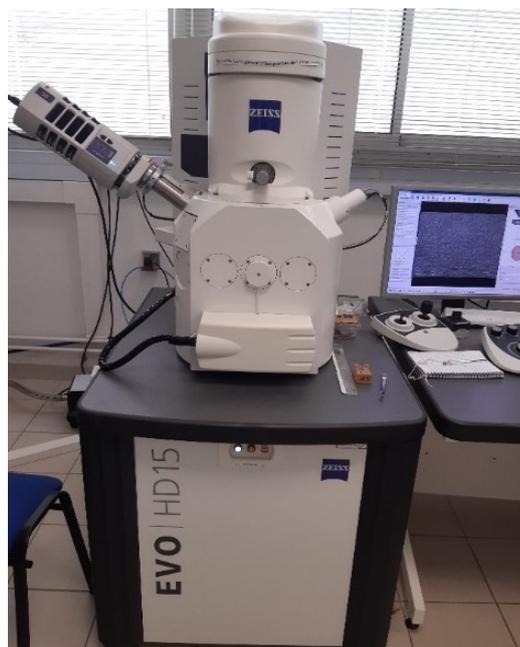
Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un Hitachi S4800 présenté sur la figure 8 (a) dont le schéma de principe est représenté sur la figure 8 (b). La tension accélératrice est de 15 keV et les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face en carbone. Les analyses élémentaires de surface des échantillons ont été réalisées en utilisant un microanalyseur à rayons X de type Zeiss EVO HD 15 présenté sur la figure 8 (c). Les mesures ont été effectuées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier.



(a)



(b)



(c)

Figure 8 : (a) Microscope électronique à balayage (Service de microscopie électronique, IEM-Montpellier), (b) schéma de principe, (c) microanalyseur à rayons X.

V Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) est une technique d'analyse d'extrême surface (<10 nm) [4].

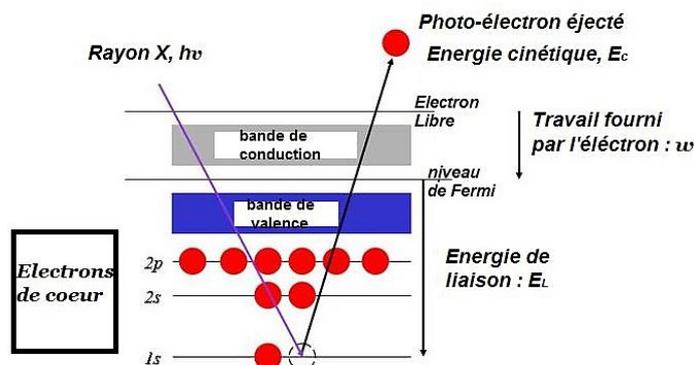


Figure 9 : Principe de fonctionnement de la XPS.

Un rayonnement incident appartenant au domaine des rayons X vient bombarder l'échantillon provoquant l'éjection d'un électron des couches de cœur ou de valence, appelé alors photoélectron. Ces électrons sont collectés et analysés. L'application de la loi de la conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique du photoélectron E_{cin} à l'énergie de liaison E_l .

$$E_l = h \cdot \nu - E_{cin} \quad (12)$$

avec :

h : constante de Planck (J.s)

ν : fréquence de la radiation (s^{-1})

C'est cette énergie de liaison E_l qui est intéressante, car elle est sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré. Si on considère deux atomes d'électronégativités différentes liés (ou dans un même environnement chimique), on sait que la probabilité de présence des électrons autour de l'atome le moins électronégatif diminue, donc le potentiel positif créé autour de ce même atome augmente. Il devient plus difficile d'éjecter un électron de cet atome : l'énergie cinétique du photoélectron diminue, donc son énergie de liaison augmente. Sur un spectre photoélectronique, ce phénomène est caractérisé par un déplacement chimique des positions de pic de cœur. L'analyse en haute résolution des pics de cœur permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation et de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un matériau. Les mesures ont été effectuées à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

VI Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote

VI.1 Principe

Lorsqu'un solide divisé est soumis à une certaine pression de gaz ou de vapeur dans une enceinte fermée et maintenue à température constante, on observe une diminution progressive de la pression du gaz tandis que le poids du solide augmente jusqu'à l'établissement d'un équilibre. On dit que le solide *adsorbe* le gaz. Cette adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou vapeur par des forces physiques ou chimiques émanant de la surface du solide.

Si l'on mesure la quantité du fluide adsorbé pour des valeurs croissantes de pression relative P/P_0 où P est la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience, on peut obtenir une courbe en portant sur un graphe la quantité adsorbée en fonction de la pression relative $V = f(P/P_0)$, Cette courbe est appelée *isotherme d'adsorption* et son allure est caractéristique des interactions interfaciales du système et de la texture du solide.

VI.2 Classification des isothermes d'adsorption

Dans les recommandations de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption ont été regroupées en six types (figure 10) [5]. Cependant, au cours des 30 dernières années, de nouveaux types d'isothermes caractéristiques ont été identifiés et se sont révélés être étroitement liés à des structures de pores particulières. La classification des isothermes mise à jour proposée est la suivante [6]:

- **Les isothermes du type I** (réversibles) : sont donnés par des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites. Une forte adsorption à très faible pression (P/P_0) est due à une interaction accrue adsorbant-adsorbat dans des micropores étroits, ce qui entraîne un remplissage des micropores.
- **Les isothermes du type I(a)** : sont données par des matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroits (de largeur <1 nm).
- **Les isothermes du type I (b)**: se rencontrent avec des matériaux présentant des distributions de tailles de pores sur une plage plus large, comprenant des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits ($<2,5$ nm).

-
- **Les isothermes du type II** (réversibles): sont générées par la physisorption des gaz sur des adsorbants non poreux ou macroporeux. La forme de l'isotherme est le résultat d'une adsorption multicouche/monocouche. Le point B (cf. Figure 10) correspond généralement à l'achèvement de couverture monocouche. Une courbure plus graduelle est une indication d'un chevauchement important de la couverture monocouche et du début de l'adsorption multicouche.
 - **Les isothermes du type III** : il n'y a pas de point B et donc pas de formation de monocouche identifiable, les interactions adsorbant-adsorbant sont relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux.
 - **Les isothermes du type IV** : sont donnés par des adsorbants mésoporeux. Le comportement d'adsorption dans les mésopores est déterminé par les interactions adsorbant-adsorbant ainsi que par les interactions entre les molécules à l'état condensé.
 - **Les isothermes du type IV(a)** : la condensation capillaire est accompagnée d'une hystérésis. Cela se produit lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, qui dépend du système d'adsorption et de la température.
 - **Les isothermes de type IV(b)** : complètement réversibles. En principe, ces isothermes sont également générées par des mésopores coniques et cylindriques fermés à l'extrémité effilée.
 - **Les isotherme du type V** : dans la gamme basse pression (de P/P_0), ces isothermes sont similaires à celles de type III, ce qui peut être attribué aux interactions relativement faibles (adsorbant/adsorbant). À une P/P_0 supérieure, le regroupement moléculaire est suivi du remplissage des pores.
 - **L'isotherme du type VI** (réversible): est représentative de l'adsorption couche par couche sur une surface non poreuse hautement uniforme. La hauteur du pas représente la capacité de chaque couche adsorbée, il dépend du système et de la température.

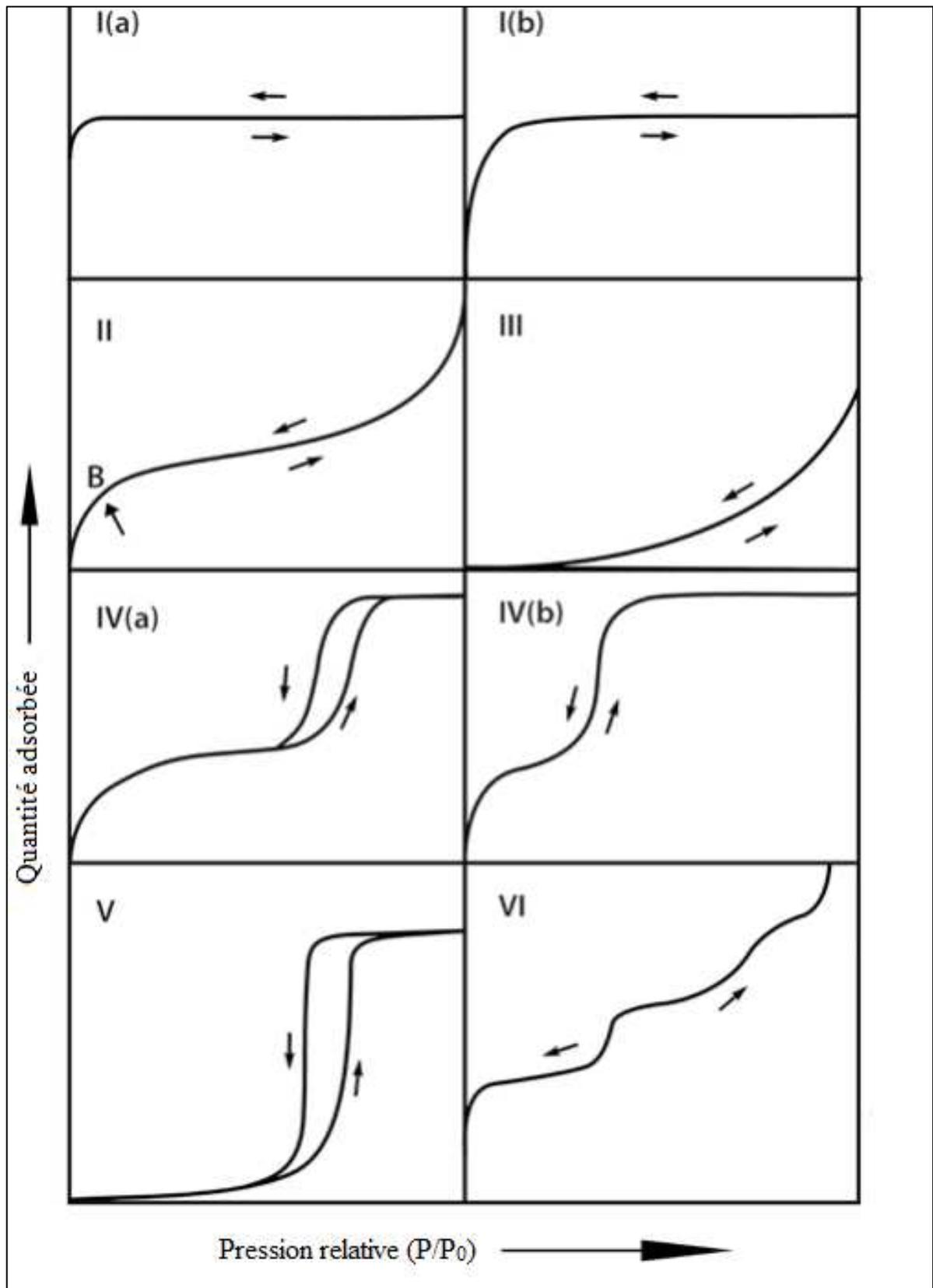


Figure 10 : Classification des isothermes de physisorption [6].

VI.3 Conditions d'analyse

Les isothermes d'adsorption correspondant aux différents solides aluminophosphates préparés sont obtenues avec un appareil Micrometrics Tristar 3000 présenté à la figure 11. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures ont été effectuées à 77 K, c'est-à-dire à la température d'ébullition de l'azote. Les mesures ont été effectuées à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Les échantillons sont poreux et peuvent capter des petites molécules comme les molécules d'eau de l'humidité ambiante qui est relativement importante. Il est nécessaire de dégazer ces échantillons au préalable sous vide à 300°C pendant 10 heures.

Les isothermes d'adsorption nous ont permis de déterminer les caractéristiques texturales des différents matériaux (chapitre II).



Figure 11 : appareil Tristar 3000 pour l'obtention des isothermes d'adsorption.

VI.4 Surface spécifique

L'équation BET (Brunauer–Emmett–Teller) est la plus populaire pour la détermination de la surface spécifique d'un solide [8]. La validité de cette équation dépend des valeurs de la pression relative qui doivent être comprises entre 0,05 et 0,35 [7]. En pratique, on trace l'expression linéarisée de l'équation BET en fonction de P/P_0 [9]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

avec :

P : pression de la phase gaz ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'isotherme ;

C : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote E_L . De fortes interactions adsorbant-adsorbant sont caractérisées par une grande valeur de la constante C :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (14)$$

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide ;

V_m : volume adsorbé d'une monocouche d'adsorbant par gramme de solide, avec : $V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$.

où α est la pente et β est l'ordonnée à l'origine de la droite.

La surface BET (S_{BET}) est ensuite calculée en utilisant la formule [10]:

$$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1}) = NV_{mol} a_m \quad (15)$$

N : le nombre d'Avogadro ;

V_{mol} : le volume molaire ;

a_m : surface atomique du gaz adsorbé.

Dans le cas de l'azote ($a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ à 77 K), l'équation (16) devient [10]:

$$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1}) = 4,35 a_m \quad (16)$$

VI.5 Détermination de la porosité et de la distribution des pores

La porosité est constituée de micropores (largeur interne inférieure à 2 nm), de mésopores (largeur interne comprise entre 2 et 50 nm) ou des macropores (largeur interne supérieure à 50 nm). Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la porosité à l'aide de la technique d'adsorption. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode t-plot.

La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à la pression relative P/P_0 , en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée (Figure 12).

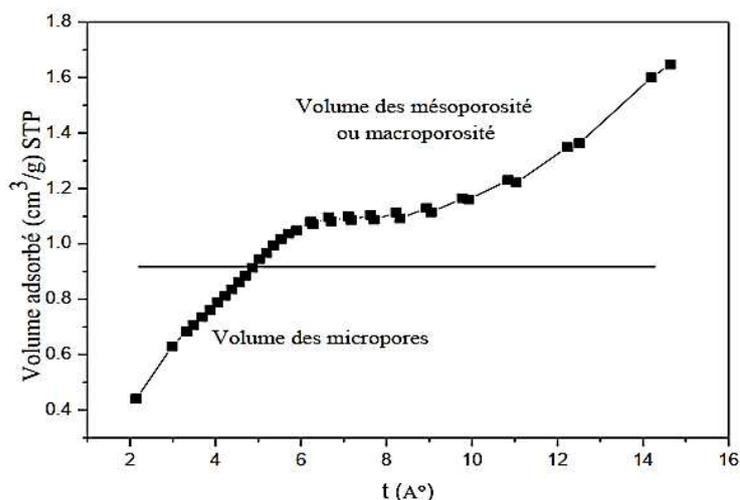


Figure 12 : Evolution du volume des micropores en fonction de l'épaisseur statistique t .

Le volume microporeux est estimé par la méthode t-plot basée sur la relation suivante :

$$V_{ads} = V_{micro} + S_{ext} \times t \quad (17)$$

avec :

V_{ads} : volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P_0 (cm^3g^{-1} STP) ;

S_{ext} : surface spécifique non relative aux micropores (surface externe) ;

t : épaisseur de la couche d'azote adsorbée sur le matériau à la pression relative P/P_0 .

Le volume des micropores est calculé par l'ordonnée à l'origine de l'extrapolation linéaire de la partie de $V_{ads}(t)$ pour les faibles valeurs de t . Le volume des mésopores est estimé à partir de la différence entre le volume total et le volume des micropores.

VII Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) a été utilisée pour caractériser les bandes de vibration des catalyseurs calcinés et vérifier l'élimination des phases organiques. Dans ce but, les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge Bruker alpha en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec une résolution de 2 cm^{-1} . La méthode ATR est particulièrement adaptée aux échantillons en poudre. Contrairement à certaines techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, le rayonnement IR n'est pas transmis par l'échantillon mais réfléchi. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'avoir un échantillon mince. De plus, les échantillons peuvent être utilisés dans leur état pur et ne nécessitent pas de dilution pour l'enregistrement des spectres [11]. Les mesures ont été effectuées au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique de Bou-Ismaïl (Tipaza)

La morphologie physique de l'échantillon ne pose généralement pas de problème, pour autant qu'une surface de contact suffisante entre l'échantillon et l'élément sensible puisse être maintenue [12]. La méthode traditionnelle de mesure des spectres par spectrométrie ATR consiste à utiliser un élément de réflexion interne (IRE) simple ou double face suffisamment grand pour accueillir un échantillon assez volumineux [13]. La géométrie des IRE est un prisme parallélépipédique ou triangulaire tronqué verticalement, souvent appelé à tort IRE trapézoïdal [13].

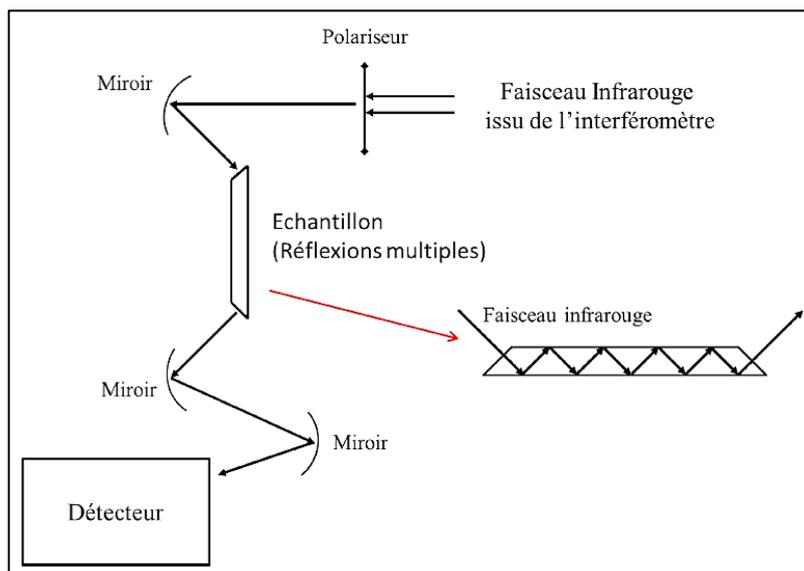


Figure 13 : Principe de fonctionnement du spectromètre IR en mode ATR [14].

VIII Spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-VIS) en réflectance diffuse (DR)

VIII.1 Principe

La spectroscopie UV-Vis est une technique de caractérisation importante pour étudier les propriétés optiques des matériaux. C'est un outil indispensable pour déterminer l'absorption ou la transmission de la lumière UV-vis par un échantillon. Elle peut également être utilisée pour mesurer les concentrations de matériaux absorbants sur la base de courbes d'étalonnage développées pour le matériau.

Dans la technique UV-Visible, le domaine spectral utilisé s'étend d'environ 190 à 400 nm pour l'ultraviolet et de 400 à 800 nm pour le visible (figure 14). La technique met en jeu des transitions électroniques et permet de faire des analyses quantitatives.

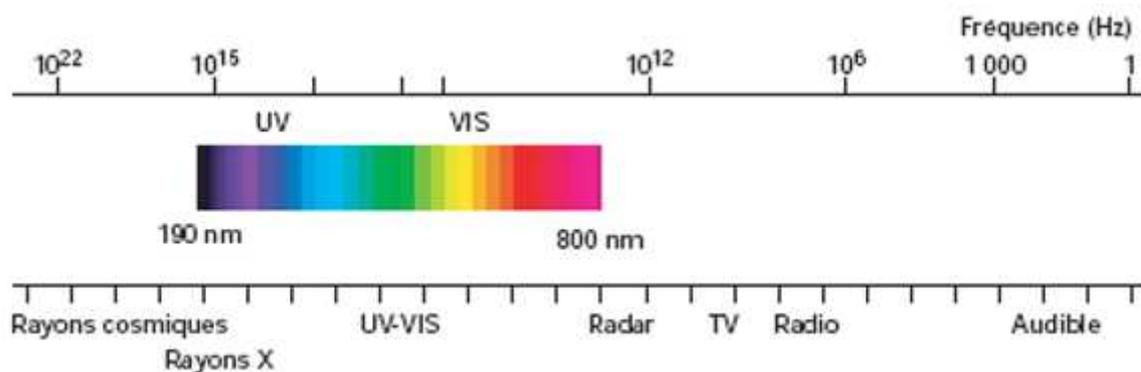


Figure 14 : *Domaine spectral du rayonnement électromagnétique utilisé dans l'UV-Visible.*

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu des énergies dont l'ordre de grandeur est celui des énergies de liaison : environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces rayonnements provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Une transition électronique en UV-Visible correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale (stable) à une orbitale moléculaire excitée vide (non stable) et ceci en absorbant un photon du domaine spectrale UV-visible (figure 15).

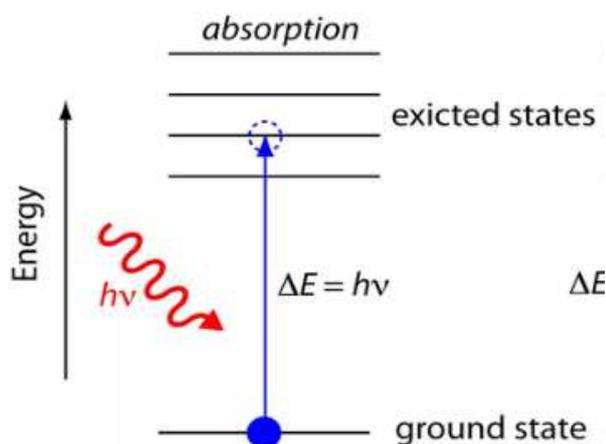


Figure 15 : *Transition électronique de l'état fondamental vers un état excité d'une molécule après absorption d'un photon.*

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides et les niveaux d'énergie forment des bandes. Elle a été utilisée pour obtenir des informations sur l'environnement des métaux de transition dans les catalyseurs préparés et dans les oxydes lorsqu'ils étaient présents. Elle a aussi permis de déterminer l'énergie de la bande interdite (E_g) des matériaux étudiés.

En spectrométrie UV-visible avec échantillon solide, la matière analysée possède une surface rugueuse qui a tendance à réfléchir les rayonnements. Dans ce cas l'analyse ne se fait pas à partir du faisceau transmis mais plutôt du faisceau lumineux réfléchi par la surface de l'échantillon étudié. On retrouve deux modes distincts de réflexion illustrés à la figure 16 :

- **Réflexion spéculaire RS**

Le faisceau incident est réfléchi à la surface de l'échantillon avec une même composition spectrale qu'au départ, mêmes caractéristiques et dans le cas idéal, avec un angle de réflexion égal à celui de l'incidence : réflexion spéculaire vraie (RSV). Ce phénomène est observé dans les matériaux à surface lisse.

- **Réflexion diffuse RD**

Observé pour les matériaux à surface rugueuse et irrégulière, le rayonnement lumineux pénètre plus ou moins profondément à la surface du matériau puis est diffusé avec des directions quelconques. Une partie du faisceau a donc été absorbée par le matériau et contient des informations sur la composition et les différentes transitions mises en jeu durant ce processus. C'est cette technique qui a été utilisée pour l'analyse de nos matériaux.

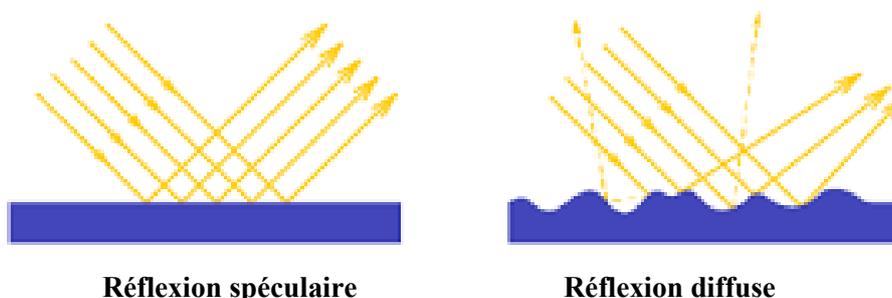


Figure 16 : Schéma des différentes réflexions observées pour un échantillon pulvérulent.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type Jasco V-650, équipé d'une sphère d'intégration. Les mesures ont été effectuées au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Bou-Ismaïl (Tipaza).

VIII.2 Détermination du gap optique

L'énergie de la bande interdite (gap) optique est une grandeur importante pour un matériau semiconducteur qui peut être évaluée par spectrophotométrie. C'est une méthode optique assez précise basée sur la relation de Tauc [15].

Nous avons déterminé l'énergie du gap des solides préparés dans ce travail à partir des spectres de réflexion diffuse. Dans la région de forte absorption qui correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction, les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap du matériau E_g par la relation de Tauc [15] :

$$\alpha \cdot hv = \text{Const.} (hv - E_g)^n \quad (18)$$

avec $n = 2$ (transitions directes) ou $0,5$ (transitions indirectes)

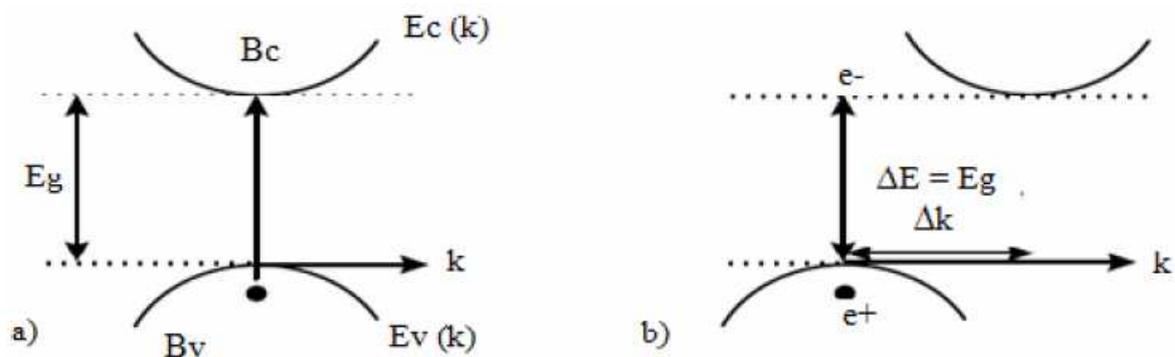


Figure 17 : Structures de bandes des semiconducteurs à gap direct (a) et indirect (b).

Afin d'utiliser la relation de Tauc pour déterminer l'énergie de gap, il est important de connaître la valeur de l'exposant n dans l'équation (19). Cette évaluation est possible à partir des spectres obtenus en mode réflectance et une méthode graphique basée sur la relation de Tauc [16].

La méthode de détermination l'énergie du gap est développée en cinq étapes pour chaque échantillon comme indiqué à la figure 18.

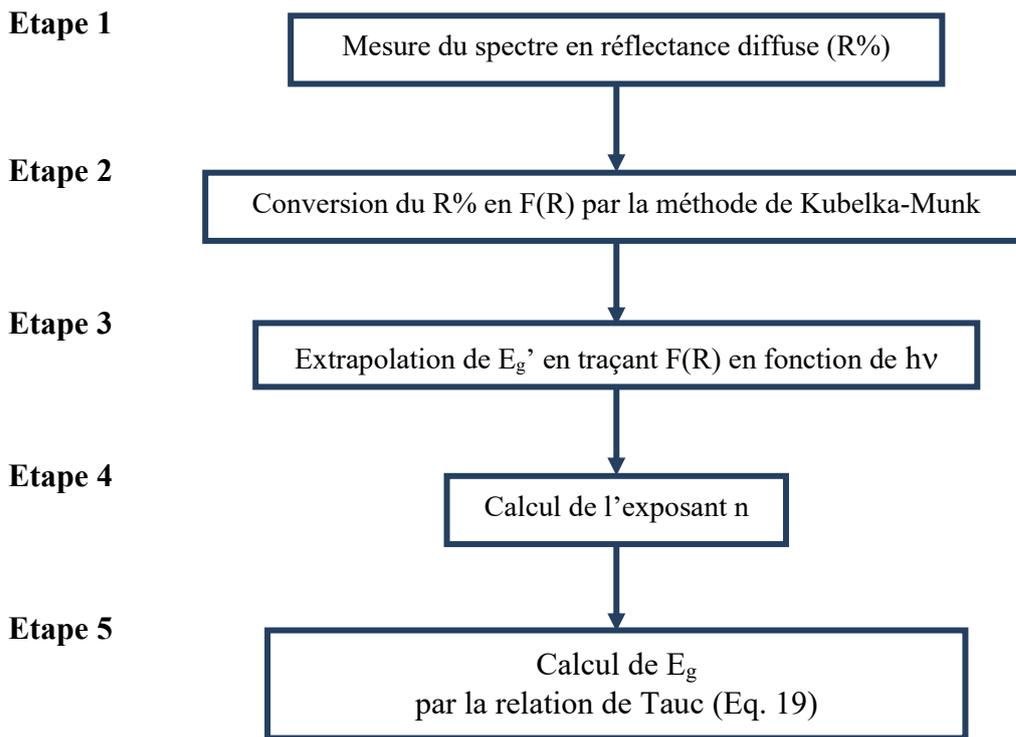


Figure 18: méthode de détermination de l'énergie du gap [16].

La première étape concerne la mesure du spectre de réflectance diffuse de la poudre. On en déduit le coefficient d'absorption à l'aide de la fonction Kubelka-Munk (K-M) dans la deuxième étape :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (19)$$

où $F(R)$, R , α et s sont respectivement la fonction de Kubelka-Munk, la réflectance, le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion.

Dans la troisième étape, la largeur du gap optique intermédiaire (E_g') est calculée en traçant $F(R)$ en fonction de $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière. La valeur E_g' est déterminée par extrapolation de la section linéaire de la courbe pour $F(R) = 0$.

La quatrième étape concerne le calcul de n à partir de l'équation :

$$n = \frac{\ln(\alpha h\nu)}{\ln(h\nu - E_g')} \quad (20)$$

où le coefficient d'absorption α peut être remplacé par $F(R)$. Lorsque le matériau diffuse parfaitement la lumière, le coefficient de diffusion s (Eq. (20)) est constant par rapport à la

longueur d'onde. Le coefficient n est déterminé à partir de la pente de la courbe $\ln(F(R)hv)$ en fonction de $\ln(hv - E'_g)$.

Enfin, dans la cinquième étape, l'énergie de gap (E_g) est calculée par extrapolation linéaire de la partie linéaire de la courbe $(F(R)hv)^n$ en fonction de hv pour $(F(R)hv) = 0$.

IX Caractérisation photoélectrochimique (PEC)

Afin d'évaluer l'activité des photocatalyseurs vis-à-vis de la réaction de photoréduction de l'eau, des mesures photoélectrochimiques ont été effectuées. L'étude a été réalisée à l'aide d'un système Metrohm Autolab au CRAPC de Bou-Ismaïl. Les propriétés photoélectrochimiques ont permis de déterminer :

1. Le type de conduction (p ou n) ;
2. Le domaine de stabilité électrochimique ;
3. Le potentiel de bande plate, qui est une caractéristique du matériau permettant de tracer le diagramme de bande de la jonction oxyde/solution, utilisé pour prévoir les réactions photocatalytiques.

Les principaux tests électrochimiques réalisés incluent la voltampérométrie cyclique (CV) et l'analyse Mott-Schottky (MS).

IX.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une méthode de caractérisation électrochimique basée sur la variation contrôlée d'une tension électrique appliquée sur un échantillon. Elle permet l'étude des propriétés redox d'éléments chimiques à l'interface entre l'électrode et l'espèce en solution. La voltammétrie cyclique peut aussi être utilisée pour la mesure de paramètres cinétiques: électrochimiques ou chimiques.

Au cours d'un balayage de voltammétrie cyclique, le courant de la cellule électrochimique est mesuré en fonction de la tension appliquée. Le potentiel appliqué à l'électrode $v(t)$ est un signal périodique triangulaire avec une vitesse de balayage (en $V.s^{-1}$) définie (figure 19 (a)). On mesure le courant en fonction du potentiel : $i(V)$ (figure 19 (b)).

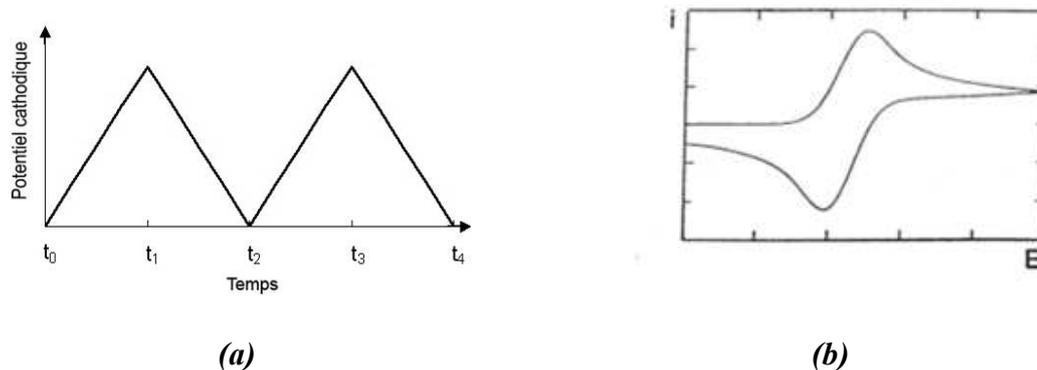


Figure 19 : Principe de la voltammétrie cyclique : a) tension $v(t)$ appliquée triangulaire, b) voltammogramme $i(v)$ correspondant.

L'analyse du voltammogramme fournit des informations sur les processus redox se déroulant à l'électrode étudiée (Figure 20). Dans une solution non-agitée, lorsqu'on effectue un balayage allant de A à C, l'électrode est l'anode et le courant augmente jusqu'à atteindre son maximum. On assiste à un contrôle de type Nernstien (le potentiel d'équilibre dépend de la température ambiante). Ensuite de C à D, le courant diminue, la réaction est contrôlée par la diffusion (acheminement des espèces à la surface de l'électrode). Par ailleurs, de D à F, on a une décroissance due à l'inversion du courant capacitif. Lorsqu'on se déplace de F à H, on assiste à nouveau à une augmentation du courant cathodique ou de réduction, le système est à nouveau régi par la loi de Nernst. Enfin, de H à A, on assiste à une diminution du courant cathodique, qui est une fois de plus fonction de la diffusion.

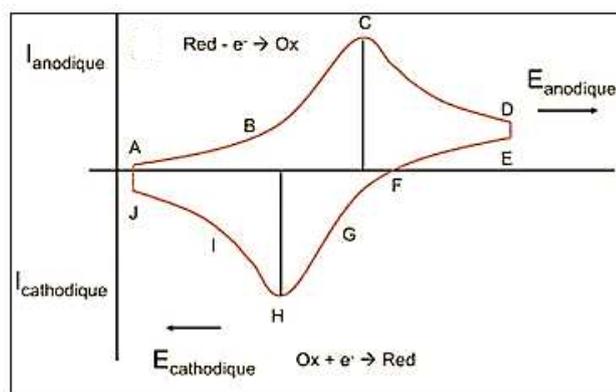


Figure 20 : Différentes phases d'une réaction redox mises en évidence par voltammétrie cyclique [17].

La vitesse de balayage joue un rôle important dans la voltammétrie cyclique. En effet lorsque celle-ci augmente, la densité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente aussi. Cependant on assiste à une déformation de ces pics, car le courant capacitif lié à la double couche augmente également. Il est donc préférable de travailler à des vitesses de balayages inférieures ou égales à 10 mV.s^{-1} afin de minimiser l'effet du courant capacitif et pour avoir plus d'informations sur les phénomènes faradiques à l'interface entre l'électrode et la solution

IX.2 Analyse de Mott-Schottky

L'analyse de Mott-Schottky permet de mesurer l'énergie de bande plate (E_{FB}) d'un semiconducteur ainsi que la densité de charge (N_D) à l'interface semiconducteur/électrolyte. [18], [19]. La capacitance de la zone de déplétion varie en fonction du potentiel appliqué à l'interface solide/liquide, ce qui permet de déterminer le positionnement des bandes de valence (VB) et de conduction (CB), ainsi que E_{FB} . L'interface peut être modélisée par un circuit équivalent constitué de deux capacités en série : C_{SC} qui représente la capacité de la zone de déplétion dans le semiconducteur et C_H est la capacité de la double couche de Helmholtz, ces deux capacités étant en parallèle avec la résistance de Faraday R_F reflétant le transfert de charge (Figure 21).

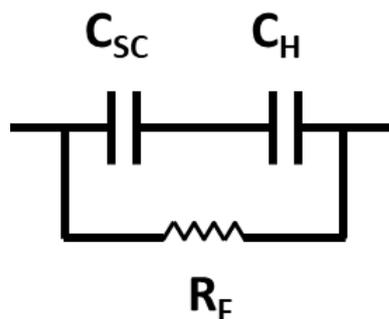


Figure 21 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semiconductrice/électrolyte [20].

La capacitance totale C_T a pour expression :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (21)$$

L'expression de la capacitance totale est obtenue selon la relation de Mott-Schottky [21] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{K_B T}{e} \right) \quad (22)$$

où C représente la capacitance d'interface, ϵ est la constante diélectrique du semiconducteur, ϵ_0 est la permittivité du vide, N_D est la densité de porteurs de charge, V est le potentiel appliqué, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et e est la charge élémentaire.

On trace les valeurs expérimentales de C^{-2} en fonction de V . L'intersection de la droite extrapolée avec l'axe des abscisses permet de déterminer V_{FB} et la pente permet d'évaluer N_D (Figure 22).

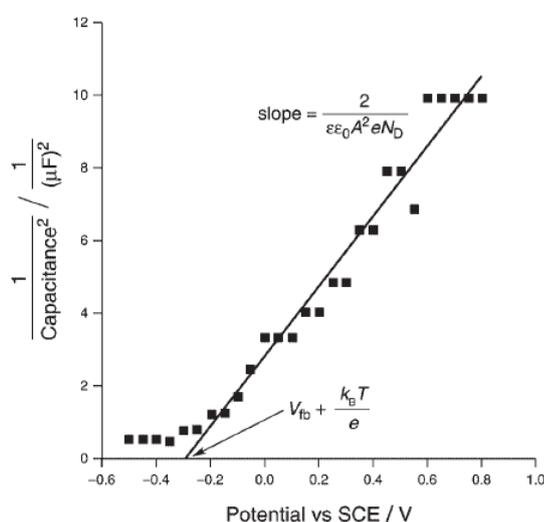


Figure 22 : Exemple d'analyse de Mott-Schottky pour évaluer le potentiel de bande plate V_{FB} [21].

Il est possible de déterminer le type de semiconducteur (n ou p) à partir de la pente. Une pente positive (Figure 22) est caractéristique d'un semiconducteur de type n tandis qu'une pente négative représente un semiconducteur de type p.

X Chromatographie en phase liquide

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique qui permet de séparer les différents composants d'un mélange. Cet appareil nécessite l'utilisation d'une phase stationnaire ou colonne stationnaire et d'une phase mobile liquide (figure 23). De façon générale, la phase mobile circule à travers la phase stationnaire en entraînant avec elle les différents composants de l'échantillon. Les composés, selon leurs propriétés

physicochimiques et leurs affinités avec la phase mobile et la phase stationnaire, vont éluer à différents temps de rétention ce qui permet de séparer les composés d'un même échantillon. Plus les interactions entre les composés et la phase stationnaire sont importantes et plus le composé éluera tardivement. À l'inverse, plus les interactions sont faibles et plus le composé éluera rapidement.

On distingue deux types de HPLC :

- Les HPLC en phase normale. La phase stationnaire est une phase polaire et la phase mobile est apolaire. Les phases stationnaires polaires sont souvent des colonnes de silice et les phases mobiles des solvants comme l'hexane ou le diéthyléther. Les composés polaires sont davantage retenus sur la colonne polaire que les composés moins polaires ou apolaires.
- Les HPLC en phase inverse. La phase stationnaire est une phase apolaire et la phase mobile est polaire. Les phases stationnaires apolaires utilisées sont souvent des colonnes de type C-18 ou pentafluorophenyl-propyle (PFP) alors que les phases mobiles sont des solvants comme l'acétonitrile ou le méthanol. La phase stationnaire étant apolaire, les composés apolaires ont des interactions hydrophobes plus importantes et sont ainsi retenus plus longtemps que les composés plus polaires.

Une HPLC est constituée de 5 éléments majeurs : un système de pompes pour les phases mobiles, une colonne, un échantillonneur automatique, un détecteur et un système de traitement des données :

- Le système de pompes permet de faire circuler les phases mobiles à l'intérieur de la HPLC et de réguler la vitesse du flux ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) des phases mobiles. La pompe permet également de faire circuler, à travers le système, une phase mobile de composition constante, appelée isocratique, ou encore un gradient de phase mobile variable.
- La colonne ou phase stationnaire permet de séparer les composants d'un mélange en fonction de la polarité de la colonne et des composés, et des interactions colonne-composés qui se forment suivant l'injection de l'échantillon. Il est également possible de chauffer la colonne chromatographique afin de diminuer les temps de rétention ou d'améliorer le profil des pics chromatographiques de certains composés.
- L'échantillonneur automatique permet l'injection automatique des échantillons à travers le système.

- Différents types de détecteurs existent tels que des détecteurs ultraviolet (UV), fluorescents ou avec un spectromètre de masse (MS).
- L'analyse des données est effectuée par ordinateur et fournit des informations sur les temps de rétention des différents composés et permet également l'extrapolation des quantités mesurées de chacun des composés.

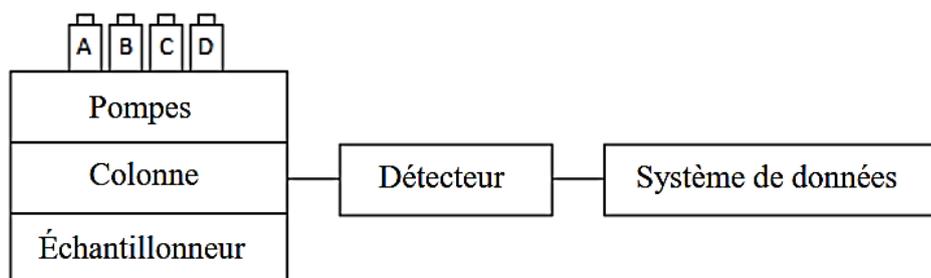


Figure 23 : Eléments d'un système HPLC.

XI Chromatographie / Spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)

La chromatographie en phase liquide avec spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) est une technique analytique puissante qui associe la fonction de séparation de la chromatographie en phase liquide à la capacité d'analyse de masse hautement sensible et sélective de la spectrométrie de masse à triple quadripôle.

Un échantillon de solution est entraîné à travers une phase stationnaire (colonne LC) par une phase mobile s'écoulant à haute pression. L'interaction chimique entre les composants de l'échantillon, la phase stationnaire et la phase mobile affecte les vitesses de migration des différentes molécules à travers la colonne LC, ce qui permet leur séparation. Ainsi une bonne séparation des phases dans une solution complexe est assurée par un bon choix des phases stationnaires et mobiles.

Après élution de la colonne LC, l'effluent est dirigé vers le spectromètre de masse. Le spectromètre de masse pour un système LC-MS/MS a une source d'ionisation dans laquelle l'effluent de la colonne LC est nébulisé, désolvaté et ionisé, créant ainsi des particules chargées. Ces particules chargées migrent ensuite sous vide, poussées à travers une série d'analyseurs de masse (quadripolaires) en appliquant des champs électromagnétiques. Un ion précurseur de masse/charge spécifique est ciblé pour passer à travers le premier quadripôle, à l'exclusion de toutes les autres particules de rapport masse/charge différents. Dans la cellule

de collision, les ions de masse/charge sélectionnés sont ensuite fragmentés en ions de produit (ou ions filles) par collision avec un gaz inerte. Le troisième quadripôle est utilisé pour cibler des fragments d'ions spécifiques. Les ions produits isolés qui en résultent sont ensuite quantifiés avec un multiplicateur d'électrons. Cette transition des ions du précurseur au produit est très spécifique à la structure du composé d'intérêt et offre donc un degré élevé de sélectivité (figure 24).

La force de cette technique réside dans le pouvoir de séparation des LC pour une large gamme de composés, combiné à la capacité de la SM à quantifier les composés avec un degré élevé de sensibilité et de sélectivité, en fonction des transitions uniques masse/charge (m/z) de chaque composé d'intérêt.

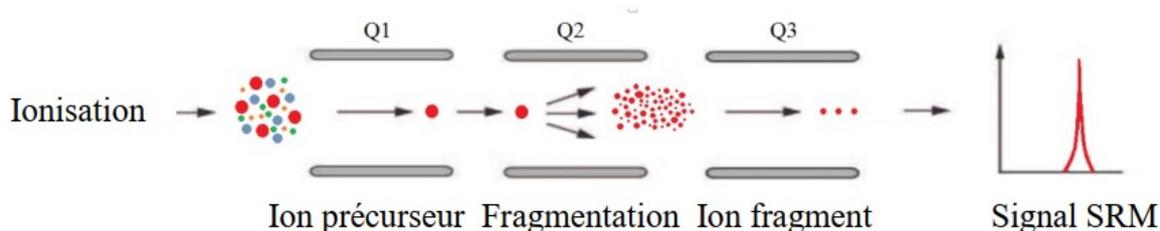


Figure 24 : Fragmentation des ions précurseurs avec un analyseur de type triple quadripôle [22].

Les mesures de chromatographie en phase liquide ont été effectuées au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques de Bo-Ismaïl (Tipaza).

Références bibliographiques

- [1] E W Nuffield, *X-ray diffraction methods*. New York: Wiley, 1966.
- [2] J.P. Eymery and J. Teillet, “Méthodes nucléaires d’analyse: Spectrométrie Mössbauer,” *Tech. l’Ingénieur*, 1994.
- [3] B. A. Goodman and D. G. Lewis, *J. Soil Sci.*, 32(1981) 351.
- [4] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis 2nd Ed. Volume 1 - Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley- Interscience, Chichester, 1990.
- [5] M. Thommes *et al.*, *J. Pure App. Chem*, 87 (2015) 1051.
- [6] Tames B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*, First edit. Elsevier B.V, 2006.
- [7] F. Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Ltd, 2014.
- [8] Duong D. Do, *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*, vol. 2. Imperial College Press, 1998.
- [9] J. Lynch, *Physico-chemical analysis of industrial catalysts*, TECHNIP. 1989.
- [10] S. Brunauer, H. P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [11] P. R. GRIFFITHS and J. A. de HASETH, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2007.
- [12] Michele R. Derrick, Dusan Stulik, and James M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conversation Science*. J. Paul Getty Trust, 1999.
- [13] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic press, INC., 1971.
- [14] Emmanuel Perez, Thèse doctorat, Ecole Polytechnique X, France, 2011.
- [15] R. Lopez and R. Gomez, *J. sol-Gel Sci Technol*, 61(2011)1.
- [16] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, *Opt. Mater. (Amst)*., 64(2017)18–25.
- [17] Nzone Fomena Nadège, Thèse doctorat, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique, 2017.
- [18] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, and Y. Wu, *J. Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 5922.
- [19] A. Adán-más, T. M. Silva, L. Guerlou-demourgues, and M. F. G, *J. Electrochim. Acta*, 289 (2018) 47.
- [20] D. Vanmaekelbergh, *J. Electrochim. Acta*, 37 (1992) 837.
- [21] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, *J. Chem. Educ. Educ.*, 84 (2007) 685.
- [22] P. Picotti, J. Malmstro, R. Hu, and R. Aebersold, *J. Curr. Oponion Chem. Biol.*, 13 (2009) 518.



Improvement of microporous silicoaluminophosphate properties by Fe and Ti insertion for photocatalytic hydrogen generation under visible light

S. Larbaoui^{a,c}, H. Hentit^{a,*}, A. Bentouami^a, C. Belayachi^a, A. Boudjemaa^b, K. Bachari^b, M. T. Sougrati^c, P.E. Lippens^c

^a Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis, BP 188, 27000, Mostaganem, Algeria

^b Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques, Bou-Ismaïl, CP, 42004, Tipaza, Algeria

^c Institut Charles Gerhardt de Montpellier, CNRS UMR 5253, Pôle Chimie Balard Recherche, 1919 route de Mende, 34293, Montpellier Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Keywords:
SAPO-5
Substitution
Photocatalysis
H₂ generation

ABSTRACT

Iron- and/or titanium-containing microporous silicoaluminophosphate catalysts have been synthesized, under hydrothermal conditions, using triethylamine structure directing, to obtain the aluminophosphate five phase (AFI). These solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption measurements, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The physico-chemical analyses have revealed that Fe- and/or Ti-containing materials have significant photocatalytic properties. Thus, they have been valorized in the photocatalytic hydrogen production from water. The reaction has been conducted, under visible radiations, and the process has been followed by photo-electrochemical characterization (PEC). Hydrogen is the only produced gas and the reaction takes place in the conduction band where water is reduced to hydrogen while the holes are entrapped using hole scavengers. The results show that our catalysts exhibit a remarkably high hydrogen evolution rate and remain stable during reuse up to at least five cycles.

1. Introduction

Fossil fuels in the form of coal, oil and natural gas have been used for fuel industrial technology and transportation since the industrial revolution of the 18th century. Demand for fossil fuels has increased over the years, and global energy demand is expected to double by 2050, reflecting intended population growth and industrialization in developing countries [1].

Fossil fuels, as hydrocarbons when used, emit particulate pollutants, carbon dioxide and other greenhouse gases. Pollution increases risks to human health and greenhouse gases cause global warming that threatens the stability of the Earth's climate [2]. In this context, hydrogen has proved to be a potential carrier of clean and sustainable energy to replace fossil fuels [3–5]. Hydrogen gas is almost absent in our atmosphere. It must therefore be extracted from the molecules that contain it, such as water or organic compounds. Traditional hydrogen production methods using organic compounds, currently account for more than 90% of hydrogen production but require high pressures and temperatures and the use of nonrenewable raw materials [6,7].

Therefore, the development of clean technologies to produce hydrogen from renewable sources is very important. One of these technologies is heterogeneous photocatalysis, which has proved to be effective for producing hydrogen from water. Since Fujishima and Honda works that show the possibility to produce hydrogen from water using TiO₂ as photocatalyst [8], titanium dioxide has remained the most widely used material for a long period because of its stability, efficiency and non-toxicity [9–11] and has been proved to be an active catalyst for hydrogen production from water-methanol solutions [12].

Photocatalysts are active either under UV or visible light. TiO₂ (E_g = 3.2 eV) [13] has been the first UV active photocatalyst. Since the UV represent about 4% of solar radiation and in order to exploit the maximum amount of solar radiation which is ensured by visible radiation (45%), researchers have made modifications to TiO₂ to shift its absorption spectrum to the visible light for an optimum E_g value between 1.1 and 1.7 eV [14]. These modifications have been carried out by combining TiO₂ with other semiconductors, by doping or impregnation to obtain novel materials such as GO-TiO₂ [15], Pt-N-TiO₂-graphene nanocomposites [16], CuInS₂ sensitized TiO₂ [17], CNHs/TiO₂

* Corresponding author. Laboratoire de Valorisation des Matériaux Université Abdelhamid Ibn Badis, BP 188, Mostaganem, 27000, Algeria.

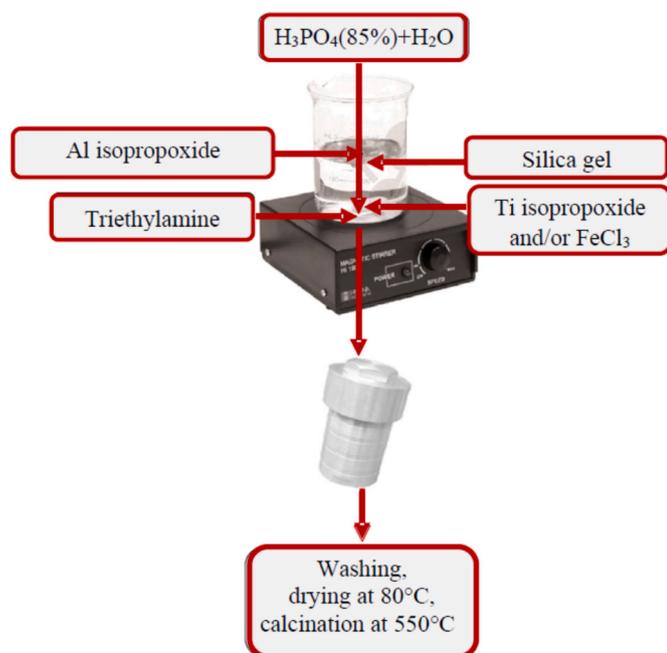
E-mail addresses: hafida.hentit@univ-mosta.dz, hentith@gmail.com (H. Hentit).

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>

Received 18 November 2021; Received in revised form 16 January 2022; Accepted 17 January 2022

Available online 19 January 2022

1387-1811/© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.



Scheme 1. Synthesis process of the catalysts.

nanohybrid [18], Ce^{3+} - TiO_2 [19], Rh and Nb co-doped TiO_2 [20], H-doped TiO_2 [21], Ti^{3+} in anatase TiO_2 [22]. Several semiconductors have also been used for the production of hydrogen from water such as VO_2 [12], CdS [23], Fe_2O_3 [24] and transition metal containing aluminophosphates [25]. Among these photocatalysts, iron oxide (Fe_2O_3) has received a great interest due to its band gap that can absorb approximately 60% of the solar energy, its chemical stability, its low cost and its ecological and economic interest [26–29]. Nevertheless, complex transition metal catalysts tend to fuse or agglomerate and even to deform during reactions, due to their high surface energy, thus losing their initial selectivity and activity, which reduces the possibility to be reused. The challenge now is to obtain photo-catalysts containing transition metals with improved selectivity, durability, stability and longevity (recyclability). The most suitable is to combine all these properties, in addition to the catalytic and adsorbent performance, by inserting the active metals into porous solids in order to obtain hybrid and multifunctional catalysts joining both the activity and selectivity of the transition metal with high stability and easy separation of the support. Thus, and in this context of idea, the substituted microporous aluminophosphates meet well these requirements [25,30,31].

The microporous silicoaluminophosphate materials in the AFI (aluminophosphate five) structure phase (SAPO_{4-5}) present the advantage to be synthesized with high reproducibility. Besides, the materials have many benefits in catalysis through their achieved high order, high surface area and ability to interact with atoms, ions and molecules not only at their surfaces, but throughout the bulk giving then, satisfactory performances for species selectivity [31]. Doping SAPO_{4-5} with Ti(IV) allows to tune the optoelectronic properties of the resulting material. Furthermore, the presence of Fe in the SAPO_{4-5} or TAPSO_{4-5} framework

improves the redox properties of the catalysts and can shift their absorption spectra to the visible range, offering then an optimum band gap energy [29]. Moreover, it has been shown that the presence of Fe in photo-catalysts, significantly boosts their activity by suppressing the rapid recombination of photo-generated charge carriers [32].

The aim of this study is to combine the high surface area of SAPO_{4-5} with the optoelectronic and redox properties of titanium dioxide and iron, respectively, by doping the microporous framework with photo-active Ti(IV) and Fe (III) species. Thus, we report new iron- and/or-titanium containing microporous silicoaluminophosphates as highly efficient and stable photo-catalysts for hydrogen production from water. To prevent oxidation of water to oxygen at the valence band, several hole scavengers have been employed and, in this work, benzoic acid is used as a hole inhibitor to ensure exclusively H_2 production. On the basis of cyclic voltammetry experiments, a reaction mechanism is proposed and discussed.

2. Experimental

2.1. Catalysts synthesis

The studied materials, silicoaluminophosphate (SAPO_{4-5}), titanium-containing silicoaluminophosphate (TAPSO_{4-5}), iron-containing silicoaluminophosphate (FAPSO_{4-5}) and both iron- and titanium-containing silicoaluminophosphate (FTSAPO_{4-5}) have been hydrothermally synthesized according to the literature [33–35]. Aluminum isopropoxide (Fluka, 98%), phosphoric acid (Prolabo, 85%) and silica gel (Aldrich, 99%) have been used as sources of aluminum, phosphorus and silicon, respectively. Titanium isopropoxide (Alfa Aesar, 97%) and iron (III) chloride (MERCK, 99%) have been used as sources of metals. Triethylamine (TEA) (98%, Fluka) has been used as a templating agent. The reaction mixture has been obtained by bringing together and under stirring the different sources of elements necessary for the formation of the expected structure for few hours before adding the templating agent (Scheme 1) and maintaining the stirring for 2 h. Then, the resulting gel has been transferred to a Teflon-coated autoclave for crystallization at 200 °C for 24 h. The Fe containing SAPO_{4-5} have been heat pre-treated for 72 h under 90 °C before to promote germination and ensure good crystallization. The volume of the mixture was 60 ml which represents the 2/3 of the volume of the Teflon cup. The resultant product has been filtered and washed with distilled water then dried at 353 °C overnight before being calcinated under air atmosphere at 550 °C for 4 h to remove the organic matter. The gel compositions and synthesis conditions are given in Table 1.

2.2. Catalysts characterization

The synthesized photocatalysts has been characterized by different methods to determine their structural, textural and morphological properties. X-ray diffraction (XRD) analyses have been performed with a Philips X'PERT powder diffractometer in the 2θ range [2–90°], using monochromatic X-ray radiation provided by a copper anticathode ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). The measurements have been recorded with a 2θ step of 0.01° and an exposure time of 0.5 s. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra has been recorded with an IRTF Bruker alpha

Table 1

Gel composition and preparation conditions of the materials.

| Sample | Synthesis gel ratios (mole) | | | | | | | Pre-treatment | | Crystallization | |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------------|---------------|----------|-----------------|----------|
| | Al_2O_3 | P_2O_5 | SiO_2 | Fe_2O_3 | TiO_2 | R ^a | H_2O | Temp. (°C) | Time (h) | Temp. (°C) | Time (h) |
| SAPO_{4-5} | 1 | 1 | 0.2 | 0 | 0 | 1.4 | 70 | – | – | 200 | 24 |
| FAPSO_{4-5} | 0.9 | 1 | 0.2 | 0.1 | 0 | 1.4 | 70 | 90 | 96 | 200 | 24 |
| TAPSO_{4-5} | 0.9 | 1 | 0.2 | 0 | 0.1 | 1.4 | 70 | – | – | 200 | 24 |
| FTSAPO_{4-5} | 0.8 | 1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.4 | 70 | 90 | 96 | 200 | 24 |

^a R: the structure directing (triethylamine).

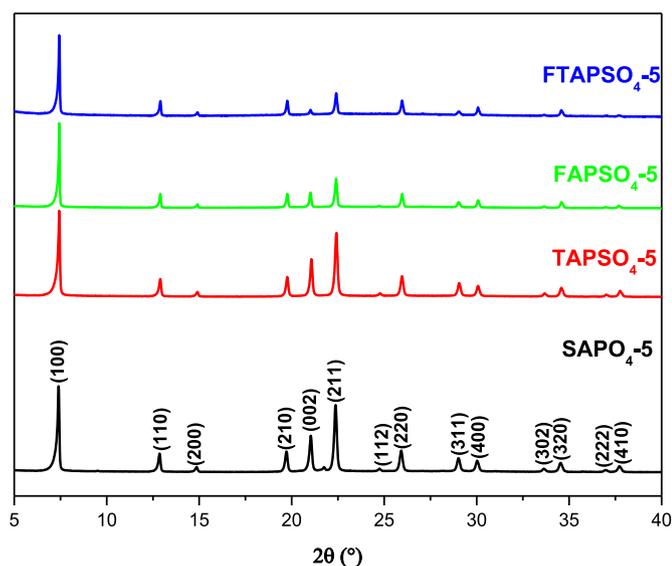


Fig. 1. Powder XRD patterns of SAPO₄₋₅, TAPSO₄₋₅, FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ samples.

spectrometer over the range 400–4000 cm⁻¹. The samples morphology has been observed by scanning electron microscope (SEM) using a Hitachi S4500 field effect scanning electron microscope and elemental analyses of the samples have been conducted in an attached X-ray micro analyzer. Experiments giving the adsorption-desorption isotherms of nitrogen have been carried out in a Tristar 3000 (Micromeritics, USA). Adsorption measurements require a well degassed surface. For this, the calcined sample has been placed in a Pyrex cell and out gazed at a reduced pressure (<10⁻⁴ torr) at 300 °C for 10 h. The cell has been then connected to the device for measurements. Isotherms has been used to calculate the BET specific surface area, microporous volume and external surface using the t-plot method. The UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) spectra have been obtained with a V-650 UV-VIS double-beam spectrophotometer from Jasco with integrated sphere in the 200–800 nm region. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra have been obtained from a thermo-electron spectrometer ESCALAB 250 using a monochromatic source of Al K α radiation (1486.6 eV) calibrated with respect to the C1s binding energy at 284.8 eV.

The electrochemical and photo-electrochemical (PEC) characterizations have been carried out at room temperature in a three-electrode cell: an auxiliary platinum electrode (Tacussel, 1 cm²) used as a counter electrode, a saturated calomel electrode (SCE) and a working electrode (WE). The WE has first been prepared with the compressed catalyst powder in the form of pellets with a diameter of 13 mm and a thickness of 1 mm, sintered at 200 °C and then, brought into electrical contact by bonding a copper wire on its back side using silver lacquer and insulated in a glass tube with epoxy glue resin. Irradiation has been ensured by a tungsten lamp (200 W) and the PEC measurements have been performed in a Na₂SO₄ solution (0.5 M) and conducted using a potentiostat/galvanostat PGSTAT302 N. The current-potential curves *J* (*E*) have been plotted at a scan rate of 0.1 V s⁻¹ in the potential range (-2, +2 V) using Autolab equipment, the capacitance⁻² vs. potential plot (C⁻² vs. V) has been obtained at 10 kHz.

Table 2

Cell parameters (standard deviations in parentheses) and average crystallite size of synthesized aluminophosphate solids.

| Samples | a (Å) | c (Å) | c/a | α (°) | β (°) | γ (°) | Cell volume (Å ³) | Average crystallite size (nm) |
|-----------------------|----------|---------|------|--------------|-------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| SAPO ₄₋₅ | 13.77(6) | 8.44(1) | 0.61 | 90 | 90 | 120 | 1386 | 85 |
| TAPSO ₄₋₅ | 13.71(2) | 8.43(6) | 0.61 | 90 | 90 | 120 | 1372 | 90 |
| FAPSO ₄₋₅ | 13.72(1) | 8.48(9) | 0.62 | 90 | 90 | 120 | 1382 | 99 |
| FTAPSO ₄₋₅ | 13.74(1) | 8.42(2) | 0.61 | 90 | 90 | 120 | 1376 | 110 |

2.3. Photocatalytic hydrogen evolution

The photocatalytic experiments have been performed in a 500 mL Pyrex double-walled reactor, maintained at 50 °C by a temperature-controlled bath. The solution containing Na₂SO₄ (0.5 M), benzoic acid (0.25 M) and 50 mg of catalyst has been splashed for 30 min with pure nitrogen. Afterwards the solution has been irradiated also with 3 tungsten lamps (200 W) under continuous stirring for the catalyst activation. The benzoic acid has been used as a hole scavenger preventing then the oxidation of water to oxygen. The hydrogen produced quantity has been volumetrically measured by a water manometer.

All the chemicals are analytical grade and solutions are prepared with double-distilled water.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. Structural and textural properties

The XRD patterns of the four materials considered in this work are similar and the narrow line width clearly shows the high crystallinity of the samples (Fig. 1). The synthesized materials are identified to be principally in the AFI phase with a hexagonal structure and present high purity. The absence of peaks characterizing possible crystallized impurities, like silicon, titanium or iron oxides may be due to the good incorporation of those elements into the AlPO₄ framework or to the formation of nanoparticles that are too small to be detected by XRD. However, there is no evidence of bulk remnant materials and impurities. There are small peak shifts to higher 2 θ positions when iron and/or titanium are introduced in the SAPO₄₋₅ framework that can be related to weak variations of the cell parameters and volume although they fall within the uncertainty range of our measurements (Table 2).

The Scherrer's formula is employed to evaluate the crystallinity level of the synthesized materials. Crystalline sizes (*t*) are calculated for the five first-order reflections and the obtained values are collected in Table 2. The results show that the inserted titanium and/or iron atoms increase the average crystalline size, suggesting that changes in crystallization mechanism depend on the nature of the inserted metal.

The electron micrographs (Fig. 2) show that the synthesized catalysts are well crystallized and present different morphologies when transition metals are incorporated into the silicoaluminophosphate framework. The crystals present a small size and agglomerate in various forms according to different orientations. This indicates the heterogeneous crystallization of the prepared solids during which germination takes precedence over growth. The SAPO₄₋₅ sample presents two crystalline shapes: lamellar forms aggregated into intertwined spherical clusters and hexagons agglomerated into rosebuds. The hexagonal crystallites are more flattened for the TAPSO₄₋₅ sample and agglomerate into rosettes. For the FAPSO₄₋₅ catalyst, the crystallites with hexagonal forms are oriented randomly and the composition contrast is well observed, indicating the presence of iron on the crystalline surface. The same observation is made when both iron and titanium are inserted into the SAPO₄₋₅ structure but the crystals present different morphologies taking needle forms agglomerated into bundles with different orientations.

The N₂ adsorption-desorption isotherms, displayed in Fig. S1, reveal that the four synthesized solids present a microporous texture in accordance with the type I isotherm referred to the IUPAC classification.

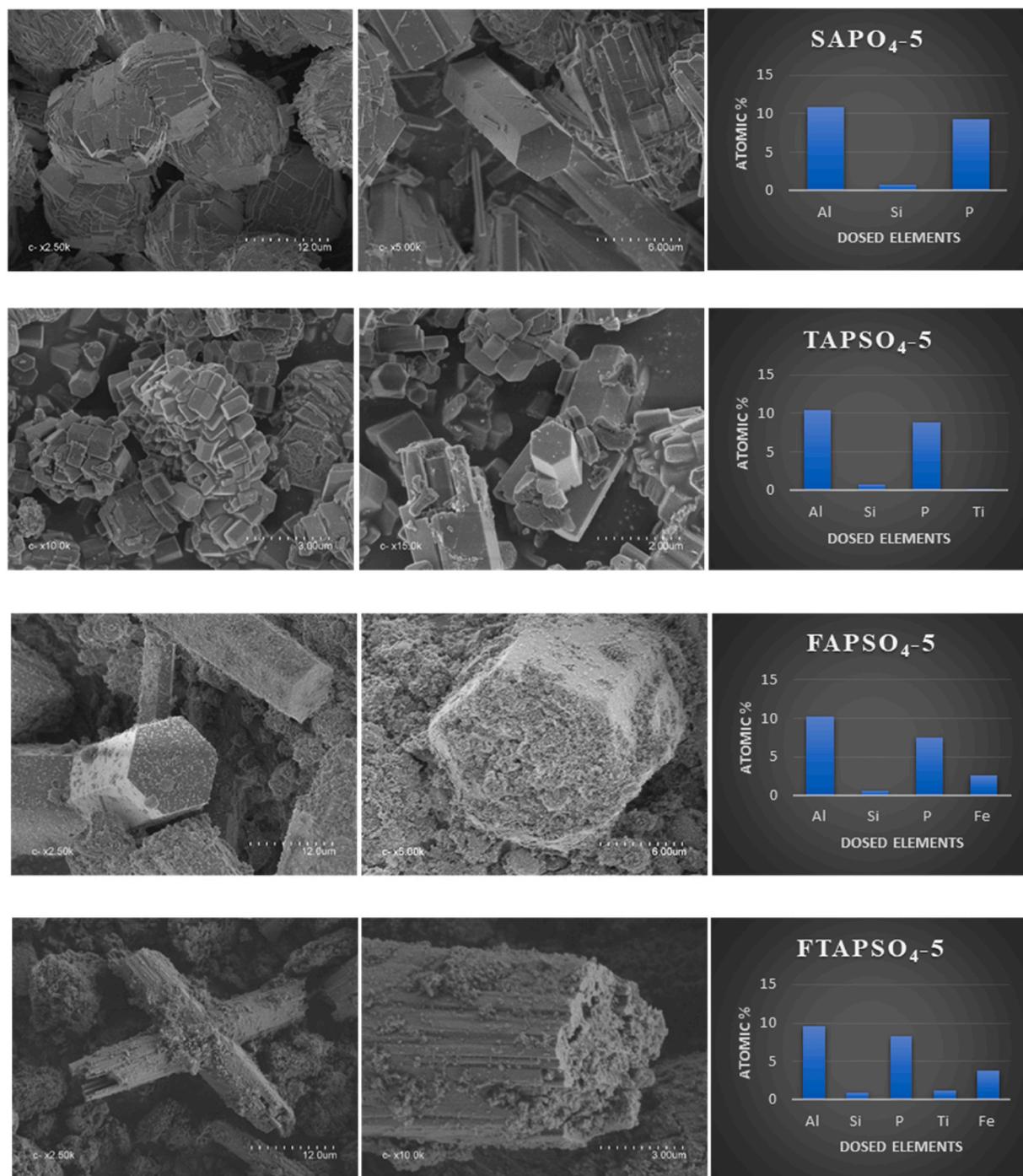


Fig. 2. Electron scanning micrographs and average compositions of the prepared catalysts.

Table 3
Textural characteristics of the catalysts.

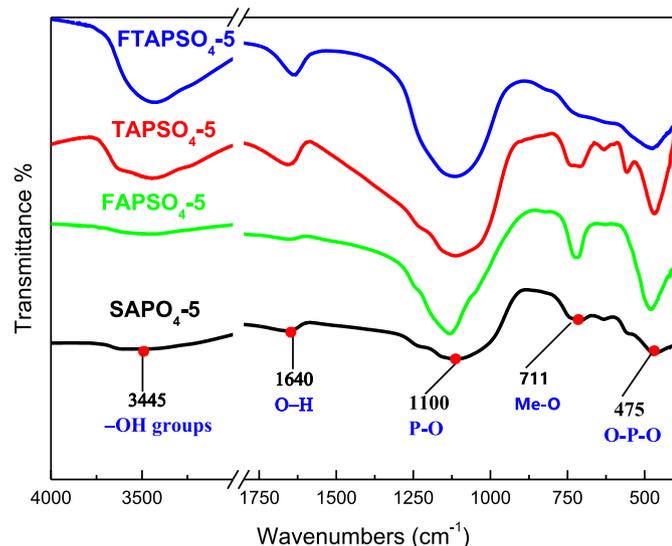
| Solids | BET surface area (m ² .g ⁻¹) | External surface area (m ² .g ⁻¹) | Microporous surface area (m ² .g ⁻¹) | Total pore volume (cm ³ .g ⁻¹) | Micropore volume (cm ³ .g ⁻¹) |
|-----------------------|---|--|---|---|--|
| SAPO ₄₋₅ | 207 | 14 | 193 | 0.113 | 0.075 |
| TAPSO ₄₋₅ | 264 | 21 | 243 | 0.114 | 0.094 |
| FAPSO ₄₋₅ | 163 | 24 | 139 | 0.213 | 0.055 |
| FTASPO ₄₋₅ | 149 | 63 | 86 | 0.363 | 0.036 |

In fact, at lower relative pressures, we notice a fast increase of the N₂ adsorbed volume which characterizes monolayer adsorption. A very slight inclination is observed on the landing, indicating a multilayer adsorption over an external surface area. At higher relative pressures, an adsorption stair is observed for the SAPO₄₋₅ and TAPSO₄₋₅ solids. The obtained isotherms have a H4 hysteresis type for SAPO₄₋₅ and TAPSO₄₋₅ and a H3 type for FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅, characteristic of capillary condensation through the intergranular space. From the results of Table 3, we note an increase of the specific surface area and micropore volume in the case where titanium is incorporated into the SAPO₄₋₅ framework, and a decrease when iron or both iron and titanium are introduced into the framework. This evolution can be explained by the relationship between the specific surface area and the adsorption energy

Table 4

Chemical compositions obtained by XPS and EDX compared with the expected chemical formulae of the synthesized materials.

| Samples | Chemical composition from XPS | | | | | Chemical composition from EDX | | | | | Cationic charge ^a | Expected formula ^b |
|-----------------------|-------------------------------|------|------|-------|------|-------------------------------|------|------|-------|------|------------------------------|--|
| | Al | P | Si | Ti | Fe | Al | P | Si | Ti | Fe | | |
| SAPO ₄₋₅ | 0.45 | 0.42 | 0.13 | – | – | 0.52 | 0.45 | 0.04 | – | – | 4.0 | Si _{0.048} Al _{0.476} P _{0.476} O ₂ |
| TAPSO ₄₋₅ | 0.49 | 0.40 | 0.08 | 0.02 | – | 0.52 | 0.44 | 0.04 | 0.003 | – | 3.9 | Si _{0.048} Ti _{0.024} Al _{0.434} P _{0.482} O ₂ |
| FAPSO ₄₋₅ | 0.52 | 0.38 | 0.07 | – | 0.04 | 0.49 | 0.37 | 0.03 | – | 0.11 | 3.8 | Si _{0.048} Fe _{0.048} Al _{0.428} P _{0.476} O ₂ |
| FTASPO ₄₋₅ | 0.48 | 0.42 | 0.05 | 0.003 | 0.05 | 0.40 | 0.35 | 0.04 | 0.05 | 0.16 | 3.8 | Si _{0.046} Fe _{0.09} Ti _{0.046} Al _{0.364} P _{0.455} O ₂ |

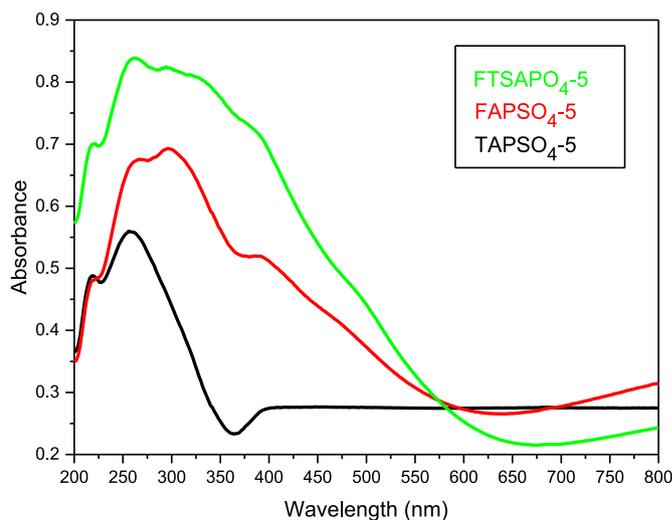
^a Cationic charge obtained by considering Al³⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ and Fe³⁺.^b Deduced from the gel composition (Table 1).**Fig. 3.** FTIR spectra of the prepared catalysts and attribution of the main peaks with wavenumbers in cm⁻¹.

of the solids, which depends on the insertion rate of the metallic species in the aluminophosphate framework and their surface distribution. For iron containing catalysts, it can be predicted that the structure with the highest specific surface area can offer more catalytically active sites and, therefore, presents the best efficiency.

The bulk and surface chemical compositions of the different samples were determined by EDX and XPS, respectively (Table 4). All the expected elements were detected but there are some differences with the expected composition based on the molecular amounts of precursors used for the syntheses as reported in Table 1. The relative amount of Al evaluated by EDX is higher than expected while the P amount is lower, suggesting lower cationic charge and eventual existence of O vacancies, especially in Fe-based catalysts. The relative amount of Fe is higher than expected, which can be beneficial for catalyst properties. The amount of Si is as expected in bulk but higher at surface, while the evaluation of the weak amounts of Ti is not reliable.

The binding energies of the 2p core levels of Al, P, Si, Ti and Fe obtained by XPS are similar for all the catalysts and are typical of Al³⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ and Fe³⁺ bonded to O atoms in tetrahedral environments (Table S1) [36–42]. The observed broadened peaks for these spectra can be related to the distribution of different types of cations in the second coordination shells (Fig. S2).

The FTIR spectra of the studied catalysts, given in Fig. 3, allow us to ensure that the organic matter is totally evacuated from the solids after calcination. Indeed, the branches at 2800–3000 cm⁻¹ and 1300–1400 cm⁻¹, characteristic of C–H bonds, are non-existent. In the obtained spectra, the wide absorption band, observed at approximately 3441–3610 cm⁻¹ is assigned to the surface hydroxyl groups that may be bonded to Ti, Fe, Al and P atoms [43–45]. A slight increase in the intensity of this band is observed with the insertion of Ti and Fe in the

**Fig. 4.** UV-Vis absorption spectra of the photocatalyst samples.

SAPO₄₋₅ framework. However, this band can also be ascribed to the silanol groups (SiOH) [46]. Wide and low-absorbent band observed at 1637–1662 cm⁻¹ is attributed to the O–H stretching mode [25] and can reveal the existence of adsorbed water molecules [44]. The intense band at 1100–1128 cm⁻¹, present in all the samples, is due to the symmetrical and asymmetrical vibrations of the triple degenerated phosphate (P–O) bonds and the band observed at 475 cm⁻¹ is attributed to the triple degenerated bending vibration of the O–P–O bond in the PO₄³⁻ tetrahedron [47–49]. All the prepared catalysts show an absorption band at approximately 711 cm⁻¹ due to the stretching vibrations of the Al–O and P–O bonds, and possibly Me–O bonds for the MeSAPO samples [47,50,51]. Thus, the FTIR spectra of the prepared solids indicate clearly that the bending vibrations of hydroxyl and phosphate groups in the above-mentioned range are influenced by the nature of the transition metal. These bands shift to lower wavenumbers when the atomic number of the metal increases.

The UV-visible DRS is used to determine the coordination of incorporated iron and titanium atoms in the SAPO framework. The spectra of the titanium and/or iron containing silicoaluminophosphates (Fig. 4) have a common band at 220 nm, usually assigned to tetrahedral aluminium atoms, arising from Al–O charge transfer transitions [52,53]. The position and the intensity of this band are related to different parameters such as aluminium and oxygen charge density, Al–O distances and the crystallographic position of aluminium atoms in the structure. For the titanium containing solids (TAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅), the spectra show a band absorption at 260 nm assigned to charge transfer between Ti⁴⁺ and O ligands, indicating the presence of isolated tetrahedral titanium. This allows us to confirm the incorporation of titanium in the SAPO₄₋₅ framework [43,54,55]. Moreover, the absence of band at 300–350 nm in the spectra of titanium containing solids suggests there is no anatase-like titanium oxide extra framework [45]. Iron containing catalysts spectra show an absorption band at 260 nm assigned to charge

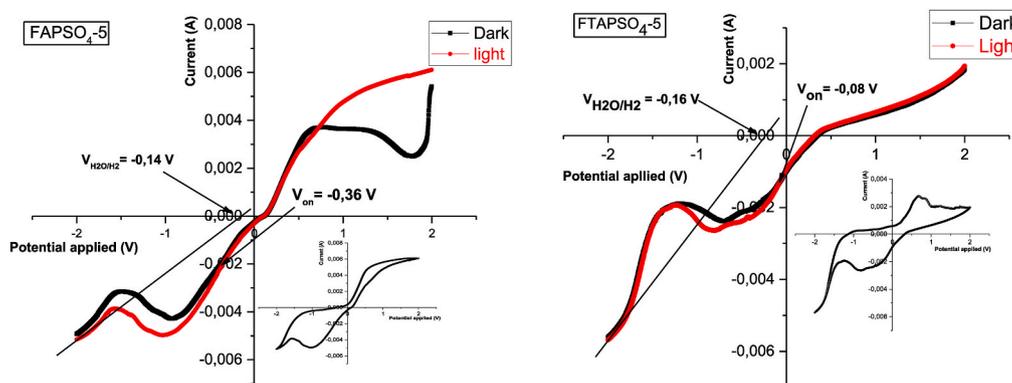


Fig. 5. Photocurrent-potential curves of FAPSO₄-5 and FTAPSO₄-5 photocatalysts in the dark and under illumination. Insert: the cyclic J(V) characteristics of the catalysts plotted in the dark.

transfer between O ligands and metal Fe³⁺ involving isolated Fe(III) framework [56–58]. In addition, the bands observed at 290 and 340 nm, showing higher intensity for the FTAPSO₄-5 solid, are assigned to forbidden d-d transitions of Fe(III) in distorted tetrahedral coordination [59], confirming the introduction of Fe(III) in the synthesized FAPSO₄-5 and FTAPSO₄-5 solids. Beside these intense bands, a slight shoulder is observed at 470 nm, suggesting the presence of a minor portion of octahedral Fe(III). In this case, octahedral symmetry can be achieved only if the Fe³⁺ ions are present in the lattice defect sites that are coordinated to both the bridging lattice oxygen atoms and the terminal oxygen atoms resulting from bond rupture and ligand coordination [35]. However, the presence of nanoscopic extra-framework iron species cannot be excluded, forming Fe₂O₃-like domains originating from the migration of four-coordination iron atoms from the framework when calcined in air at high temperature [59].

3.1.2. Optical and photo-electrochemical properties

The optical properties of the catalysts are studied by UV-Vis DRS spectra. It is clearly observed from Fig. 4 that only iron containing catalysts exhibit visible range absorption.

The absorption coefficient (α) is obtained from reflectance using the Kubelka-Munk (K-M) equation [60].

$$F(R) = \alpha / s = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

Where R is the diffuse reflectance of sample divided by the reflectance of the reference material (BaSO₄) and S is a dispersion factor which depend on particle size [60].

For the iron and/or titanium containing catalysts, the band gap

energy can be determined from the Tauc relation [61,62]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Thus, data of diffuse reflectance are related to both the energy of incident photon ($h\nu$) and the band-gap energy, E_g , according to the following equation [61,62]:

$$F(R) \cdot h\nu = \frac{A}{S}(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

where A is a constant depending on the properties of the studied solid and the (e^-/h^+) mobility, and n represents the transition type ($n = 0.5$ for a direct transition and $n = 2$ for an indirect transition). It is demonstrated (supplementary data) that TAPSO₄-5 presents a direct gap and Fe containing SAPO₄-5 presents an indirect gap. The curves $(F(R)h\nu)^2$ and $(F(R)h\nu)^{0.5}$ vs. $h\nu$ are shown in Fig. S6. The band gap energy for the catalysts is evaluated from the intersection of the linear region of the plot with the x-axis. Thus, the E_g values for TAPSO₄-5, FAPSO₄-5 and FTAPSO₄-5 are 4.05, 2.08 and 1.65 eV respectively. The decrease of the band gap value compared to bulk AlPO₄-5 ($E_g = 5.7$ eV) [63] is probably due to the presence of impurity bands induced by the partial substitution of Fe, Al and Si for Al and/or P. The band gap values of the iron containing materials suggest strong photocatalytic efficiency under visible radiations.

Fig. 5 shows the cyclic voltammogram (CV) of FAPSO₄-5 and FTAPSO₄-5 recorded at a scan rate 10 mV/s in the range [-2V, +2V]. A good electrochemical stability of the material is observed with a dark current (J_d) less than 2 mA/cm². The voltammogram exhibits two reversible redox peaks at -0.98 and +0.53 V vs. SCE for FAPSO₄-5, and at -0.80 and +0.66V for FTAPSO₄-5, assigned to the Fe⁺²/Fe⁺³ redox process [64]. For FTAPSO₄-5, other reversible redox peaks are observed

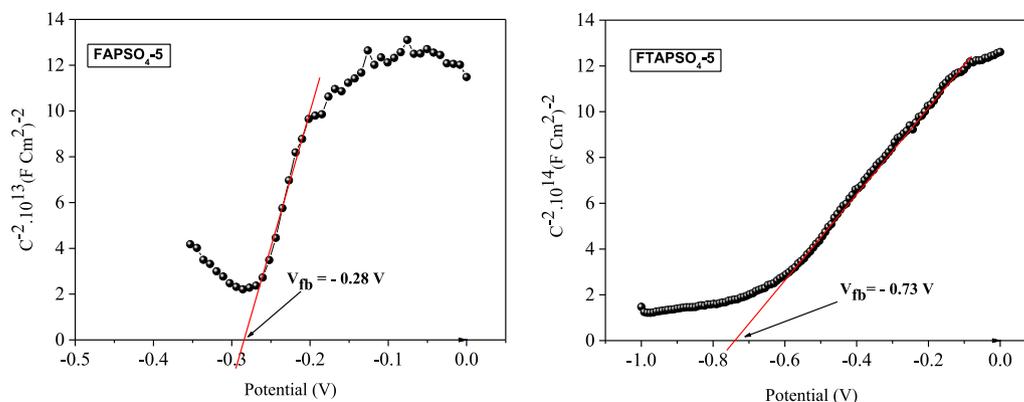


Fig. 6. Mott-Schottky curves of FAPSO₄-5 and FTAPSO₄-5 catalysts.

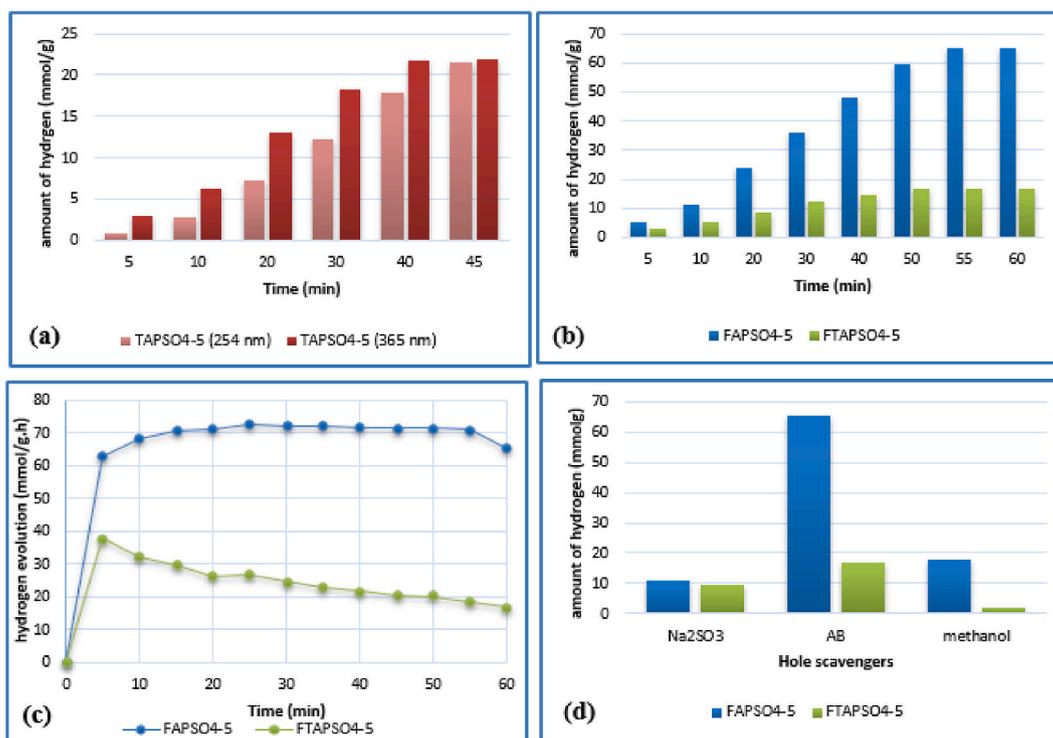
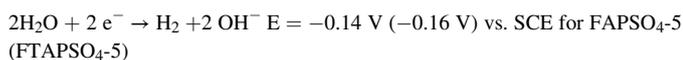


Fig. 7. (a) Hydrogen emission in the presence of TAPSO₄₋₅ catalyst under UV radiation; (b) hydrogen evolution amount in the presence of FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ catalysts under visible radiation; (c) hydrogen evolution rate in the presence of FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ catalysts under visible radiation; (d) effect of the nature of the hole scavenger (1h reaction time).

at -0.43 and $+0.86$ V vs. SCE probably due to the $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ couple [65]. The increase of the photo-current (J_{ph}), along the anodic region, indicates a n -type conductivity where the electrons are the majority carriers (Fig. 5). Furthermore, the sharp increase in the current below -1 V is associated with the reduction of water to hydrogen (appearance of gas bubbles on the electrode) according to the following reaction [27]:



Moreover, we can see from the CV curves that FAPSO₄₋₅ presents a lower onset potential V_{on} (-0.36 V) compared with FTAPSO₄₋₅ (-0.08 V), which allows us to predict a better photocatalytic activity for FAPSO₄₋₅ [66].

To discuss the semiconducting properties of the studied solids, the Mott-Schottky spectra were investigated (Fig. 6):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 eND} \left(V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right)$$

The plots of C^{-2} against potential V (Fig. 6) present a linear evolution with a positive slope indicating n -type conductivity [67]. The flat band potentials, $V_{fb} = -0.28$ and -0.73 V for FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅, respectively, were determined from the abscissa at the origin of the Mott-Schottky plots. The difference between the values of V_{fb} and V_{on} indicates the existence of surface states within the band gap and indirect transitions, which is in accordance with the DRS results.

3.2. Photocatalytic performance of the prepared catalysts

The photocatalytic efficiency of iron and/or titanium-based silico-aluminophosphates in water splitting experiments was studied under visible light in Na_2SO_4 electrolyte with benzoic acid (BA) as a hole scavenger. When the experiments were conducted in dark, no reaction was observed and no gas was emitted, which proves that the process is

indeed photocatalytic. Because of its large band gap, the TAPSO₄₋₅ solid is inefficient under visible radiation. Thus, the reaction is conducted under UV radiations at 245 and 365 nm. The best performance of the catalyst is obtained under 365 nm (Fig. 7 (a)) and this shows the dependence of the process upon the radiation wavelength. According to the data obtained for FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ catalysts in Fig. 7 (b), we can note that H_2 generation starts immediately upon light irradiation and the produced H_2 quantity increases very significantly to reach $65 \text{ mmol.g}_{cat}^{-1}$ with FAPSO₄₋₅ and $16.8 \text{ mmol.g}_{cat}^{-1}$ with FTAPSO₄₋₅ after 1 h. For FAPSO₄₋₅, the H_2 evolution rate increases rapidly during the first 5 min and the stabilisation at $71 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ is observed after 10 min reaction (Fig. 7 (c)). The same observation can be made for the FTAPSO₄₋₅ photocatalyst where the rate achieves $38 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ after 5 min reaction and then decreases slightly until stabilisation at $20 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ after 45 min of reaction process.

Hole scavenger process prevents the (e^-/h^+) recombination permitting exclusively hydrogen production in the water splitting reaction and protects the photo-catalysts against photo-corrosion [68]. The effect of the nature of the hole scavenger on hydrogen production is investigated by conducting the reactions in the presence of Na_2SO_3 , BA and methanol. The obtained results are presented in Fig. 7(d) and show that the highest hydrogen production is obtained in the presence of BA for iron-containing catalysts, which is probably due to the COOH functional groups. The efficiency of BA as a hole scavenger has been shown in previous studies [68,69] and is probably due to the partial dissociation of BA, which can give the ability enhancement of electron donation to scavenge the photo-generated holes and also for providing more quantity of protons in the solution to perform the proton reduction reaction for hydrogen production [70]. On the other hand, the pH of the solution has an important role during the photocatalytic process since it affects the surface of the photocatalyst and the charge of the framework while the formation of benzoates under herein employed concentrations decreases the pH value of the aqueous solution to 3.2. It has been reported that pH values close to 3 are the best to promote transfer of

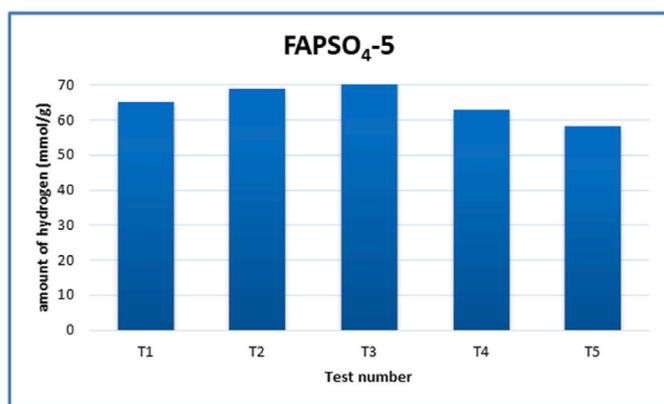


Fig. 8. Recycled performance of FAPSO₄₋₅ for hydrogen evolution (1h reaction time, BA as hole scavenger).

charge from ligand to transition metal atoms (Fe or Ti) enhancing thus, the holes trapping effect [71,72].

The stability and the recycling capacity were investigated for the FAPSO₄₋₅ photocatalyst that exhibits the best efficiency in H₂ production. Thus, the reaction was repeatedly conducted for five cycles by renewing the aqueous solution of BA, and hydrogen production was measured during 1 h cycle under illumination. The evolved H₂ amount reaches 65 mmol g⁻¹ in the first cycle, eventually slightly increases to 70 mmol g⁻¹ in the third cycle and then decreases to 63 mmol g⁻¹ in the fifth cycle, indicating that the activity of the studied photocatalyst does not show significant decrease within five cycles (Fig. 8). These results confirm the high activity and robustness of the FAPSO₄₋₅ photocatalysts compared with the other catalysts of the present work under the same conditions. To the best of our knowledge, the obtained hydrogen evolution rate observed for FAPSO₄₋₅ is the highest reported value. As shown in Table S5, with the lowest catalyst concentration, our material gives the best performance in term of activity and stability.

To explain the catalyst efficiency and the reaction mechanism, the band structures of the iron-containing catalysts are examined using our observed values of the flat band potential (E_f) obtained from the Schottky plot (Fig. 6) and the band gap energy values (E_g) deduced from the Tauc plot (Fig. S6). Principally, for n-type semiconductors, the Fermi level, E_f , is within the impurity band located just under the bottom of the conduction band, E_c , and the difference $\Delta E = E_c - E_f$ is assumed to be 0.1 eV for iron oxide complexes when the conductivity is lower than 10 Ω^{-1} cm⁻¹ [73], which is generally the case for iron-containing microporous zeolites [74]. Therefore, the conduction band potential of FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ can be estimated at -0.38 and -0.83 V vs. SCE respectively. Associating the band gap values, the valence band potentials are

estimated at 1.7 and 0.82 V vs. SCE for FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅, respectively.

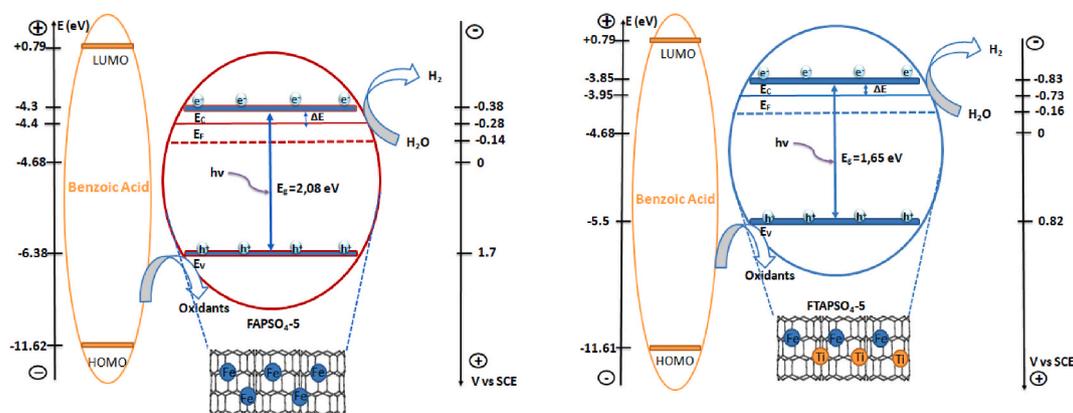
Based on the mentioned results, the proposed photo-evolution hydrogen mechanism is elucidated in Scheme 2 for FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅. Electron-hole pairs are photogenerated once the photocatalyst is excited with visible light. At the top of the valence band, the holes are inhibited with BA (as hole scavenger) to avoid oxygen formation from water oxidation while at the bottom of the conduction band the electrons react either with H⁺ or H₂O to form hydrogen (H₂). The redox ability of the catalyst can be improved when the potential vs. SCE of its conduction band minimum is more negative and that of the valence band maximum is more positive, but an excessively large band gap will reduce the light absorption [66]. Thus, the highest light energy conversion efficiency can be obtained only when a reasonable balance between the band gap and the position of the energy band edges is achieved. Moreover, for the photoelectrochemical H₂ production, low photoelectrode potential, V_{on} , promotes an efficient kinetic of the redox reaction on the electrode surface. Besides, an increase in the surface area could provide more active sites. All these factors explain the better efficiency of FAPSO₄₋₅ compared to FTAPSO₄₋₅.

4. Conclusion

In this study, we have proposed iron- and/or titanium-containing silico-aluminophosphates as novel and efficient catalysts for H₂ produced by water splitting process with visible light. An hydrogen evolution rate up to 71 mmol g⁻¹ h⁻¹ was obtained, which is, as far as we know, the highest reported value in the literature. By combining different physico-chemical characterization methods, we have explained the high H₂ production in the presence of the FAPSO₄₋₅ catalyst. Investigations based on a photo-electrochemical analysis have contributed to describe the semiconducting properties of the catalysts and the charge transfer mechanism through its surface. This work also reveals the stability of the FAPSO₄₋₅ catalyst that can be reused up to 5 times.

CRediT authorship contribution statement

S. Larbaoui: Data curation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **H. Hentit:** Writing – review & editing, Project administration, Methodology, Validation. **A. Bentouami:** Methodology, Supervision, Visualization. **C. Belayachi:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **A. Boudjemaa:** Methodology, Supervision, Visualization. **K. Bachari:** Visualization, Supervision. **M.T. Sougrati:** Supervision, Visualization. **P.E. Lippens:** Writing – review & editing, Validation, Project administration, Methodology.



Scheme 2. Charge transfer mechanism for hydrogen evolution under visible radiation with FAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅ photocatalysts. E_v , E_c , E_f , E_g denote the energies of the top of the valence band, the bottom of the conduction band, the Fermi level and the band gap, respectively.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful to Campus France through the PHC-Tassili program in this collaborative project N°19MDU205 and the General Direction for Scientific Research and Technological Development DGRSDT (Algeria) for their financial support

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>.

References

- D. Manoj, M. Naushad, M.M. Khan, A.F. Lee, M.A. Gracia-Pinilla, R. Saravanan, F. Gracia, J. Qin, Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methyl orange degradation and hydrogen production, *Process Saf. Environ. Protect.* 120 (2018) 339–347, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.015>.
- M.J. Rivero, O. Iglesias, P. Ribao, I. Ortiz, Kinetic performance of TiO₂/Pt/reduced graphene oxide composites in the photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 2 (2018) 101–109, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.115>.
- S. Ray, J.A. Lalman, F. Arefi-Khonsari, H. Fakhouri, T. Peng, F. Saadat Ghareh Bagh, J. Zhang, Optimizing one-dimensional TiO₂ for photocatalytic hydrogen production from a water-ethanol mixture and other electron donors, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102868, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102868>.
- D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2363–2376, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00337-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00337-6).
- J.A. Turner, A realizable renewable energy future, *Science* 285 (1999) 687–689, <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>.
- J. Dufour, D.P. Serrano, L.G. Jose, J. Moreno, A. Gonz, U. Rey, J. Carlos, Hydrogen production from fossil fuels : life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions, *Energy Fuels* 25 (2011) 2194–2202, <https://doi.org/10.1021/ef200124d>.
- R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952–3991, <https://doi.org/10.1021/cr0501994>.
- A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–40, <https://doi.org/10.1038/238038a0>.
- Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy* 2 (2013) 1031–1045, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- S. MiarAlipour, D. Friedmann, J. Scott, R. Amal, TiO₂/porous adsorbents: recent advances and novel applications, *J. Hazard Mater.* 341 (2018) 404–423, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>.
- C. Chawengkijwanich, Y. Hayata, Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate *Escherichia coli* in vitro and in actual tests, *Int. J. Food Microbiol.* 123 (2008) 288–292, <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.12.017>.
- Y. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, R. Vajtai, L. Ci, P.M. Ajayan, Nanostructured VO₂ photocatalysts for hydrogen production, *ACS Nano* 2 (2008) 1492–1496, <https://doi.org/10.1021/nn800223s>.
- A. Suligoj, I.A. Con, M. Mazaj, G. Drazic, D. Arcon, P. Cool, U.L. Sstangar, N. N. Tusar, Surface modified titanium dioxide using transition metals: nickel as a winning transition metal for solar light photocatalysis, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 9882–9892, <https://doi.org/10.1039/c7ta07176k>.
- N. Helaili, G. Mitran, I. Popescu, K. Bachari, I.C. Marcu, A. Boudjema, Photoelectrochemical properties of AF₂O₄ (A = Co, Cu, Zn) ferrosinels for water photo-reduction, *J. Electroanal. Chem.* 742 (2015) 47–53, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.01.018>.
- B.C. Hernández-Majalca, M.J. Meléndez-Zaragoza, J.M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez, Visible-light photo-assisted synthesis of GO-TiO₂ composites for the photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2018) 12381–12389, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.152>.
- M.W. Kadi, R.M. Mohamed, Preparation and characterization of Pt, N-TiO₂-graphene nanocomposites for hydrogen production, *Ceram. Int.* 45 (2019) 6058–6065, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.077>.
- H. Shi, C. Wang, E. Liu, X. Hu, J. Fan, Y. Yan, M. Yang, CuInS₂ sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation and hydrogen production, *Ceram. Int.* 45 (2018) 6093–6101, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.083>.
- M.K. M. Jagannatham, A.J. Berkman, P. Haridoss, L.R. N. M.V. Shankar, Influence of pre-oxidation, versus post-oxidation of carbon nanohorns in TiO₂ nanohybrid for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Mater. Res. Bull.* 109 (2018) 34–40, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.010>.
- J. Bharatvaj, V. Preethi, S. Kanmani, Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺-TiO₂ photocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 3935–3945, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.069>.
- J. Huang, G. Li, Z. Zhou, Y. Jiang, Q. Hu, C. Xue, W. Guo, Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods, *Chem. Eng. J.* 337 (2017) 282–289, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.088>.
- A. Sinhamahapatra, H.Y. Lee, S. Shen, S.S. Mao, J.S. Yu, H-doped TiO_{2-x} prepared with MgH₂ for highly efficient solar-driven hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 613–621, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.030>.
- S. Wei, S. Ni, X. Xu, A new approach to inducing Ti³⁺ in anatase TiO₂ for efficient photocatalytic hydrogen production, *Chin. J. Catal.* 39 (2018) 510–516, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62968-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62968-1).
- W. Lei, G. Ziqian, L. Yuan, S. Houde, H. Jingwei, Y. Bingran, W. Qizhao, Photosensitization of CdS by acid red-94 modified alginate: dual ameliorative effect upon photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 492 (2019) 598–606, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.222>.
- A. Boudjema, K. Bachari, M. Trari, Photo-electrochemical characterization of porous material Fe-FSM-16. Application for hydrogen production, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 838–844, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.01.008>.
- H. Hentit, A. Boudjema, A. Bouchama, J.C. Jumas, K. Bachari, M.S. Ouali, Cobalt containing microporous aluminophosphates as new photocatalyst for hydrogen generation under visible irradiation, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 418–427, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.025>.
- B. Gilbert, C. Frandsen, E.R. Maxey, D.M. Sherman, Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 79 (2009) 1–7, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035108>.
- A. Boudjema, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia, Physical and photo-electrochemical characterizations of α-Fe₂O₃. Application for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4268–4274, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.044>.
- A. Boudjema, C. Daniel, C. Mirodatos, M. Trari, A. Aroux, R. Bouarab, In situ DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on chromium-free iron oxide catalysts, *Compt. Rendus Chem.* 14 (2011) 534–538, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.11.007>.
- A. Boudjema, M. Trari, Photo-catalytic hydrogen production over Fe₂O₃ based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7684–7689, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.096>.
- H. Hentit, M.R. Ghezzer, M. Womes, J.C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal. Chem.* 390 (2014) 37–44, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003>.
- M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* 417 (2002) 813–821, <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
- R.M. Irfan, T. Wang, D. Jiang, Q. Yue, L. Zhang, H. Cao, Y. Pan, P. Du, Highly active homogeneous molecular iron catalysts for direct photocatalytic conversion of formic acid to syngas (CO+H₂) at room temperature by visible light, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 14818–14824, <https://doi.org/10.1002/anie.202002757>.
- C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4, vol. 544, 1985, p. 143.
- B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, U.S. Patent, 5, vol. 550, 1984, p. 871.
- H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, Alkylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over iron-containing aluminophosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal. Chem.* 275 (2007) 158–166, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.032>.
- B. Liu, P. Jiang, P. Zhang, H. Zhao, J. Huang, Aluminum phosphate-based solid acid catalysts : facile synthesis, characterization and their application in the esterification of propanoic acid with n-butanol, *Compt. Rendus Chem.* 20 (2017) 540–548, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.07.006>.
- S. Silveri, S. Chirra, S. Goskula, S.R. Gujjula, V. Narayanan, Pd/SAPO-35 : synthesis , characterization and its catalytic application studies on Suzuki-Miyaura Cross Coupling reaction, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 3778–3783, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.277>.
- D. Chandra, N. Kishor Mal, M. Mukherjee, A. Bhaumik, Titanium-rich highly ordered mesoporous silica synthesized by using a mixed surfactant system, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1802–1807, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.020>.
- M.H. Zahedi-niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, H₂O₂ oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36, *J. Catal.* 177 (1998) 231–239, <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2127>.
- N. Venkathathi, V.N. Shetty, Synthesis and characterization of TAPO-31 molecular sieves using tripropylamine template, *Catal. Commun.* 7 (2006) 1015–1021, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.010>.
- K. Leng, C. Zhang, X. Li, C. Hou, Y. Sun, Iron-containing MIL-101(Cr) as highly active and stable heterogeneous catalysts for the benzylation of aromatics with benzyl chloride, *React. Kinet. Mech. Catal.* 120 (2016) 345–357, <https://doi.org/10.1007/s1144-016-1084-8>.
- P. Wenqin, Q.L.U. Shilun, K.A.N. Qiubin, W.U. Zhiyun, P. Shaoyi, Synthesis and characterization of FAPO-5 crystallized from clear homogeneous solutions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 281–289, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(88\)61726-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(88)61726-7).
- B. Notari, Microporous crystalline titanium silicates, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253–334, [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60042-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60042-5).

- [44] A. V Vijayasankar, N. Nagaraju, Preparation and characterisation of amorphous mesoporous aluminophosphate and metal aluminophosphate as an efficient heterogeneous catalyst for transesterification reaction, *Compt. Rendus Chem.* 14 (2011) 1109–1116, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.09.013>.
- [45] G. Liu, Z. Wang, M. Jia, X. Zou, X. Zhu, W. Zhang, D. Jiang, Thermally stable amorphous mesoporous aluminophosphates with controllable P/Al ratio: synthesis, characterization, and catalytic performance for selective O-methylation of catechol, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16953–16960, <https://doi.org/10.1021/jp062824u>.
- [46] A. Tuel, Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphate TAPSO-5, *Zeolites* 15 (1995) 228–235, <https://www.nbk1560.com/en/products/specialscrew/medzicom/titaniumscrew/point/>.
- [47] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, Effect of phosphate precursor and organic additives on the structural and catalytic properties of amorphous mesoporous AlPO₄ materials, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3352–3364, <https://doi.org/10.1021/cm030206+>.
- [48] Y.S. Kim, W.G. Choi, B.K. Ryu, Effect of ZnO content change on the structure and properties of zinc borophosphate glasses 1, *glas, Phys. Chem.* 40 (2014) 408–414, <https://doi.org/10.1134/S1087659614040142>.
- [49] S.T. Reis, et al., Structural features of lead iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 188–194, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01021-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01021-9).
- [50] M.M. El-Desoky, A. Al-Hajry, M. Tokunaga, T. Nishida, M.Y. Hassaan, Effect of sulfur addition on the redox state of iron in iron phosphate glasses, *Hyperfine Interact.* 156/157 (2004) 547–553, <https://doi.org/10.1023/b:hype.0000043276.50691.16>.
- [51] A.K. Paul, M. Prabu, G. Madras, S. Natarajan, Effect of metal ion doping on the photocatalytic activity of aluminophosphates, *J. Chem. Sci.* 122 (2010) 771–785, <https://doi.org/10.1007/s12039-010-0065-0>.
- [52] M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, Structural charge transfer in the aluminophosphate molecular sieves by diffuse reflectance spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 947–954, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00207-8).
- [53] M.A. Zanjanchi, A. Ghanadzadeh, F. Khadem-Nahvi, Incorporation of silicon into AlPO₄-5 framework sites: higher thermal stability and lower extra-framework aluminum concentration, *J. Incl. Phenom.* 42 (2002) 295–299, <https://doi.org/10.1023/A:1016015210310>.
- [54] A. Tuel, Y. Ben, Synthesis and catalytic properties of titanium-substituted silicoaluminophosphate TAPSO-5, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1667–1668, <https://doi.org/10.1039/C39940001667>.
- [55] E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, The identity of titanium centres in microporous aluminophosphates compared with Ti-MCM-41 mesoporous catalyst and titanosilsesquioxane dimer molecular complex: a spectroscopy study, *J. Mol. Catal. Chem.* 204–205 (2003) 483–489, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00330-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00330-3).
- [56] J.W. Park, H. Chon, Isomorphous substitution of iron ions into aluminophosphate molecular sieve, AlPO₄-5, *J. Catal.* 133 (1992) 159–169, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90194-M](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90194-M).
- [57] D. Goidfaib, M. Bernardo, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan, H. Thomann, Characterization of iron in zeolites by X-band and Q-band ESR, pulsed ESR, and UV-visible spectroscopies, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344–6353, <https://doi.org/10.1021/ja00093a039>.
- [58] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods, *J. Catal.* 158 (1996) 486–501, <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0048>.
- [59] L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, Block copolymer templating syntheses of ordered large-pore stable mesoporous aluminophosphates and Fe-aluminophosphate based on an “acid – base pair” route, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.007>.
- [60] J.A. Torres-Luna, N.R. Sanabria, J.G. Carriazo, Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite, *Powder Technol.* 302 (2016) 254–260, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>.
- [61] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569–585, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [62] P.R. Jubu, F.K. Yam, V.M. Igba, K.P. Beh, Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – a case study of β-Ga₂O₃, *J. Solid State Chem.* 290 (2020) 121576, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>.
- [63] K. Persson, Materials Data on AlPO₄ (SG:82) by Materials Project, United States, 2014.
- [64] H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr(VI) onto the spinel CaFe₂O₄ nanoparticles, *Optik* 223 (2020) 165610, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165610>.
- [65] C. Guang-sen, M. Okido, T. Oki, Electrochemical studies of titanium ions (Ti⁴⁺) in equimolar KClNaCl molten salts with 1 wt% K₂TiF₆, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1637–1642, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)90017-X).
- [66] G.Q. Liu, Y. Yang, Y. Li, L. Wu, Q. Xu, J. Zhu, S.H. Yu, Band structure engineering toward low-onset-potential photoelectrochemical hydrogen production, *ACS Mater. Lett.* 2 (2020) 1555–1560, <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00424>.
- [67] R. Bagtache, I. Sebai, M. Trari, Visible light induced H₂ evolution on the hetero-junction Pt/CuCo₂O₄ prepared by hydrothermal route, *Sol. Energy* 211 (2020) 971–976, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.10.046>.
- [68] I. Ghat, A. Boudjemaa, A. Saadi, K. Bachari, N.J. Coville, Efficient hydrogen generation over a novel Ni phyllosilicate photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 382 (2019) 111952, <https://doi.org/10.1016/j.jpchem.2019.11.1952>.
- [69] Y. Zhou, Y. Qin, W. Dai, X. Luo, Highly efficient degradation of tartrazine with a benzoic acid/TiO₂ system, *ACS Omega* 4 (2019) 546–554, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03267>.
- [70] T. Puangpetch, S. Chavadej, T. Sreethawong, Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalyst : effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2256–2261, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.026>.
- [71] J.T. Schneider, D.S. Firak, R.R. Ribeiro, P.P. Zamora, Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 15723–15733, <https://doi.org/10.1039/D0CP02411B>.
- [72] Y. Sun, J.J. Pignatello, Evidence for a surface dual hole- radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4D, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2065–2072, <https://doi.org/10.1021/es00008a028>.
- [73] Y. Matsumoto, Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 227–234, <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0333>.
- [74] J. Shivanand, M.K. Dongar, S.B. Kulkarni, Electrical conductivity of iron (III)-exchanged Y zeolites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 3019–3021, <https://doi.org/10.1039/F19817703019>, <http://pubs.rsc.org>.

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration, la caractérisation et la valorisation de catalyseurs constitués d'un tamis moléculaire dopé par des métaux de transition ou imprégnés par des oxydes de métaux de transition.

Le support est le silicoaluminophosphate microporeux de type AFI (SAPO₄₋₅) synthétisé par voie hydrothermale. Les métaux de transition, titane et fer, sont insérés dans la charpente du SAPO₄₋₅ par substitution isomorphe lors de la synthèse hydrothermale ou déposés sous forme d'oxydes par imprégnation. Trois séries de catalyseurs à base de SAPO₄₋₅ ont ainsi été préparées : dopés au fer et/ou titane (FAPSO₄₋₅, TAPSO₄₋₅ et FTAPSO₄₋₅), imprégnés au fer (Fe/SAPO₄₋₅) et imprégnés au titane (TiO₂/SAPO₄₋₅) avec, dans ces deux derniers cas, différents taux massiques d'imprégnation (20, 30, 40 et 50%).

Les matériaux ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie infrarouge, spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe, spectroscopie à réflexion diffuse et analyse photoélectrochimique.

Les catalyseurs ont été valorisés dans le domaine de l'énergie avec la production d'hydrogène par photoréduction de l'eau et dans le domaine de l'environnement avec l'élimination d'un produit pharmaceutique (le diclofénac) en solution aqueuse par photocatalyse.

Mots-clés : tamis moléculaire, substitution isomorphe, imprégnation, oxydes de métaux de transition, MAPSO₄₋₅, photocatalyse.

Abstract:

This work is devoted to the elaboration, characterization and valorization of catalysts based on transition metals inserted in molecular sieves or transition metal oxides impregnated on the same type of molecular sieves.

The prepared support is the microporous silicoaluminophosphate of AFI-type phase (SAPO₄₋₅) synthesized by hydrothermal method. The transition metals, titanium and iron, are inserted into the framework of SAPO₄₋₅ by isomorphic substitution during the hydrothermal synthesis or deposited as oxide particles by impregnation on the SAPO₄₋₅. Three series of catalysts were prepared: iron and/or titanium-doped SAPO₄₋₅ (FAPSO₄₋₅, TAPSO₄₋₅ and FTAPSO₄₋₅), SAPO₄₋₅ impregnated with iron (Fe/SAPO₄₋₅) and titanium (TiO₂/SAPO₄₋₅) with different rates (20, 30, 40 and 50 wt%).

The prepared materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), textural analyses by nitrogen adsorption-desorption (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy and photoelectrochemical analysis.

The catalysts were valorized in two reactions with the production of hydrogen by the photoreduction of water and the elimination of a pharmaceutical product (diclofenac) in aqueous solution by photocatalysis, respectively.

Keywords: molecular sieve, isomorphic substitution, impregnation, metal oxides, MAPSO₄₋₅, photocatalysis.