



HAL
open science

Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules à base de dioxyde de titane et application à la production d'éthylène par photocatalyse

Juliette Karpel

► **To cite this version:**

Juliette Karpel. Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules à base de dioxyde de titane et application à la production d'éthylène par photocatalyse. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF062 . tel-04368506

HAL Id: tel-04368506

<https://theses.hal.science/tel-04368506v1>

Submitted on 1 Jan 2024

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.

Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules à base de dioxyde de titane et application à la production d'éthylène par photocatalyse

*Synthesis of TiO₂-based nanoparticles by laser pyrolysis and application
in photocatalysis for ethylene production*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS),
sous la direction de **Nathalie HERLIN-BOIME**, directrice de recherche,
la co-direction de **Chantal GUILLARD**, directrice de recherche

Soutenance de thèse à Paris-Saclay, le 06 octobre 2023, par

Juliette KARPIEL

Composition du Jury

Membres du jury avec voie délibérative

Hynd REMITA

Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Saclay (LCP)

Présidente

Olivier DURUPHTY

Professeur des universités, Sorbonne Université (LCMCP)

Rapporteur & Examineur

Nicolas KELLER

Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg (ICPEES)

Rapporteur & Examineur

Didier LEONARD

Professeur des universités, Université Lyon 1 (ISA)

Examineur

Stéphane PAROLA

Professeur des universités CNRS, ENS Lyon, Université Lyon 1

Examineur

Titre : Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules à base de dioxyde de titane et application à la production d'éthylène par photocatalyse

Mots clés : Pyrolyse Laser, Nanoparticules, TiO_2 , Cuivre, Photocatalyse, Ethylène

Résumé : L'éthylène (C_2H_4) est un produit essentiel à la base de l'industrie pétrochimique et de la chimie des polymères. La demande mondiale de cet alcène ne cesse d'augmenter et actuellement, sa synthèse repose quasi-exclusivement sur le vapocraquage de ressources fossiles. Cependant, ce procédé nécessite des apports significatifs en énergie thermique ce qui pousse l'industrie à développer des technologies de production alternatives améliorant les bilans aussi bien sur le plan économique qu'environnemental. Parmi celles-ci, la photocatalyse qui permet de synthétiser des composés organiques à température ambiante à l'aide d'énergie lumineuse apparaît particulièrement intéressante. Néanmoins, peu de travaux étudient la production photocatalytique d'éthylène, notamment à partir de molécules organiques pouvant être issues de la fermentation de biomasse comme l'acide propionique. En ce qui concerne cet acide carboxylique, la littérature mentionne des traces de C_2H_4 avec une sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ autour de 2%, l'hydrocarbure majoritairement formé étant l'éthane (C_2H_6), aussi bien avec des photocatalyseurs de dioxyde de titane (TiO_2) pur que modifiés par dépôt de métaux nobles (Pt, Au). Ce travail de thèse propose pour la première fois d'étudier la valorisation photocatalytique de l'acide propionique en vue de la production accrue d'éthylène, à l'aide de photocatalyseurs à bas coût à base de matériaux abondants. Dans ce but, la pyrolyse laser a été mise en œuvre pour l'élaboration de photocatalyseurs à base de TiO_2 modifiés ou non par des oxydes de cuivre (Cu_xO_y).

Ce procédé de synthèse permet de contrôler finement la nature et la morphologie des nanoparticules par le choix des conditions expérimentales. Ainsi, l'influence de divers paramètres comme la méthode de préparation des précurseurs, la nature de l'atmosphère de réaction, la puissance laser ou encore les débits en gaz ont été étudiés vis-à-vis de leur impact sur les caractéristiques des nanoparticules (structure cristalline *i.e.* anatase et/ou rutile, taille, teneur en cuivre, dispersion des espèces Cu_xO_y sur le support TiO_2 etc.). Des paramètres structuraux permettant d'orienter la réaction photocatalytique de dégradation de l'acide propionique vers la production d'éthylène ont ainsi pu être identifiés. Un type de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ s'est avéré remarquablement efficace pour la synthèse de l'éthylène : il s'agissait de l'hydrocarbure produit majoritairement, avec une sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ supérieure à 85%, dépassant jusqu'à 130 fois les vitesses de production observées avec le TiO_2 non modifié. En complément, une étude de concentration en acide propionique ainsi que des tests de réduction et de vieillissement de photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ont été réalisés. Sur la base de ces résultats, un mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acide propionique favorisant la formation de l'éthylène est proposé. Ce travail ouvre la voie à de nouvelles voies de synthèse de l'éthylène par photocatalyse, s'affranchissant ainsi des contraintes de coût en énergie thermique et des ressources non renouvelables.

Title : Synthesis of TiO₂-based nanoparticles by laser-pyrolysis and application in photocatalysis for ethylene production

Keywords : Laser Pyrolysis, Nanoparticles, TiO₂, Copper, Photocatalysis, Ethylene

Abstract : Ethylene (C₂H₄) is a key building block for petrochemical industry and polymer chemistry. The global demand for this alkene is rising inexorably and currently, its synthesis is based almost exclusively on steam cracking of fossil fuels. However, such a process requires significant thermal energy inputs, which drives the development of alternative production technologies improving balance in both economic and environmental spheres. Among them, photocatalysis appears particularly interesting because it allows the synthesis of organic compounds at ambient temperature using light as energy source. However, few studies report the photocatalytic production of ethylene, particularly from organic molecules possibly produced from biomass fermentation such as propionic acid. Regarding this carboxylic acid, the literature reports C₂H₄ in trace amounts with C₂H₄/CO₂ selectivity around 2%. The mainly produced hydrocarbon gas is ethane (C₂H₆), using either pure titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts or TiO₂ materials modified by deposition of noble metals (Pt, Au). This thesis work proposes for the first time to study the photocatalytic valorization of propionic acid for enhanced production of ethylene, using low-cost photocatalysts based on abundant materials. In order to achieve this aim, the laser pyrolysis method has been implemented for the development of TiO₂-based photocatalysts, possibly modified with copper oxides (Cu_xO_y).

This synthesis technique allows precise control of the nature and morphology of nanoparticles through the choice of experimental conditions. Thus, the influence of various parameters such as precursor preparation method, atmosphere of reaction, laser power or gas flow rates has been studied in correlation with their impact on the nanoparticles characteristics (crystalline structure *i.e.* anatase and/or rutile, size, copper content, dispersion of Cu_xO_y species on titania support *etc.*). Structural parameters have been identified to induce ethylene production from the photocatalytic degradation of propionic acid. One specific Cu_xO_y/TiO₂ nanomaterial exhibited a remarkable efficiency for the synthesis of ethylene: it was the major hydrocarbon product, with a C₂H₄/CO₂ selectivity higher than 85%, exceeding by 130 times the production rates observed with pure TiO₂. In addition, studies based on propionic acid concentration as well as reduction and aging tests of Cu_xO_y/TiO₂ were carried out. Based on these results, a mechanism for photocatalytic degradation of propionic acid promoting the formation of ethylene is proposed. This work paves the way for new synthesis routes of ethylene, breaking free from the constraints of thermal energy and non-renewable resources.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier chaque membre du jury pour la relecture attentive de ce manuscrit ainsi que les discussions constructives pendant de la soutenance. Merci à Mme Hynd Remita d'avoir présidé le jury, à M. Olivier Durupthy et M. Nicolas Keller pour le temps consacré à évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie M. Didier Leonard pour ses conseils, et M. Stéphane Parola pour son accompagnement tout au long de cette thèse. Merci également à Mme Sophie Cassaignon pour sa présence en tant qu'invitée.

Je tiens à remercier chaleureusement mes chères directrices de thèse, Nathalie Herlin-Boime et Chantal Guillard. Merci pour votre confiance, votre disponibilité et votre encadrement pendant ces trois riches années. Merci de votre soutien indéfectible, de votre optimisme et de vos encouragements qui m'ont permis de toujours aller plus loin. Je conserverai précieusement vos enseignements, comme la tenacité et la capacité de Nathalie à simplifier les problèmes les plus compliqués, et les multiples interrogations scientifiques de Chantal pour toujours mieux comprendre les mystères de la photocatalyse. J'ai pu apprécier chacun de nos échanges, et je garderai un heureux souvenir des moments passés avec vous au LEDNA et à IRCELYON.

Je remercie Eric Leroy, Eric Larquet, Ileana Florea et Ludovic Largeau pour leur accueil et leur aide considérable en microscopie. Merci également à Diana Dragoie, qui a beaucoup contribué à ce travail de recherche avec son expertise en XPS. Je n'oublie pas Christophe Colbeau-Justin qui m'a fait découvrir la TRMC. Je remercie particulièrement Bruno Coltrinari pour son travail de verrier, et qui manque énormément à ses collègues du NIMBE.

Je remercie également Frédéric Dappozze qui m'a énormément aidée à IRCELYON lors des tests de photocatalyse. Véritable solutionneur, il est capable de réparer la moindre panne et même de résoudre un escape game à distance au téléphone...

Merci à Pierre Lonchambon de m'avoir accompagnée au LEDNA au sein de l'équipe pyrolyse laser. Je me souviendrai avec sourire de nos journées passées sur les synthèses et les collectes de nanoparticules sur fond musical.

J'adresse mes remerciements aussi aux autres permanents du LEDNA, et plus particulièrement à Dominique Porterat, Emeline Charon, Vincent Mertens et Charles Rivron pour leur aide et les discussions joyeuses au quotidien. Merci à Suzy d'avoir partagé notre bureau lors de ma dernière année de thèse, pour ses conseils innombrables notamment en DRX, et sans qui la période de rédaction du manuscrit aurait été beaucoup plus difficile. Nos discussions me manqueront beaucoup.

Je remercie chacun de mes collègues d'IRCELYON, dont Gilles Berhault pour ses avis constructifs, Pascale Mascunan et Nicolas Bonnet pour leur travail d'analyse chimique. Merci aussi à toute l'équipe CARE de m'avoir accueillie pendant mes séjours à Lyon. Je pense notamment à ma camarade de thèse Jie, et mes collègues de bureau *i.e.* l'équipe de choc en « -a » : Eva, Ziba, Nouha, Tania et Eya.

Merci à Paul de m'avoir rejoint en cours de route pour m'épauler sur ces travaux de thèse. Je garde un bon souvenir de son entrain et de son dynamisme pendant ton stage. Je lui souhaite le meilleur et j'espère qu'il s'épanouit dans la suite de ses études.

Je reviens maintenant vers mes camarades LEDNAïens que je remercie pour avoir égayé chaque jour passé au laboratoire, et avec qui j'ai pu nouer de précieuses amitiés. Merci aux « anciens » thésards et qui ont été pour moi de véritables modèles, Marc, Antoine et Corentin Q. Merci à Kamilia, Lorris, Charlène et Marie J.F. pour l'entraide et les rires. Un mot pour mon voisin Massicois Fabien, et pour Florent dont nos chemins ne cessent de se croiser depuis plus de six ans. Merci aux plus jeunes, Marie F., Léo, Adrien, Corentin C. et Estéban pour tous ces bons moments au café et les visites crépusculaires au bureau.

Je remercie enfin mes amis de toujours pour leur soutien, j'étais particulièrement touchée de vous retrouver le jour de ma soutenance.

Enfin, je souhaite remercier ma famille sans qui je ne me serais probablement pas lancée dans l'aventure du doctorat : mes parents ainsi que mes frères Nicolas, François, Timothée et ma sœur Laetitia. Merci d'avoir pris soin de moi tout au long de ma vie.

Grâce à vous tous, j'ai pu mener ma thèse à son terme en toute confiance.

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes	15
Introduction générale.....	17
Chapitre I – Etat de l’art.....	21
Partie I.A – Ethylène : enjeux économiques et environnementaux.....	23
I.A.1. L’éthylène au cœur de l’industrie pétrochimique	23
<i>I.A.1.1. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques.....</i>	<i>23</i>
<i>I.A.1.2. Le marché et sa segmentation à l’échelle mondiale.....</i>	<i>23</i>
I.A.2. Procédé de synthèse majeur : le vapocraquage d’hydrocarbures	25
I.A.3. Approches alternatives pour la production d’éthylène	27
<i>I.A.3.1. Technologies alternatives à base d’hydrocarbures (C₂H₆ et CH₄).....</i>	<i>27</i>
<i>I.A.3.2. Technologies alternatives à partir d’alcools.....</i>	<i>29</i>
<i>I.A.3.3. Autres procédés de synthèse.....</i>	<i>31</i>
I.A.4. Bilan sur les procédés d’obtention du C₂H₄.....	34
Partie I.B – La photocatalyse hétérogène pour la synthèse d’éthylène	36
I.B.1. La photocatalyse hétérogène	36
<i>I.B.1.1. Définition et principe de la photocatalyse</i>	<i>36</i>
<i>I.B.1.2. Paramètres influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène</i>	<i>37</i>
<i>I.B.1.3. Historique et semi-conducteurs usuels.....</i>	<i>39</i>
I.B.2. Photocatalyseurs à base TiO₂	43
<i>I.B.2.1. Le TiO₂ pour la photocatalyse</i>	<i>43</i>
<i>I.B.2.2. Modifications du TiO₂ en vue de l’amélioration de son activité photocatalytique.....</i>	<i>47</i>
<i>I.B.2.3. Modifications surfaciques du TiO₂ : le cas du cuivre.....</i>	<i>49</i>
I.B.3. Etat de l’art sur la production photocatalytique d’éthylène à partir de composés organiques	51

<i>I.B.3.1. A partir d'alcane</i>	52
<i>I.B.3.2. A partir d'éthanol</i>	54
<i>I.B.3.3. A partir d'acides carboxyliques</i>	56
<i>I.B.3.4. A partir du glucose</i>	61
I.B.4. Bilan sur la valorisation photocatalytique de composés organiques en éthylène	61

Partie I.C – Méthodes de synthèse de nanoparticules à base de TiO₂ **62**

I.C.1. Voie mécanique	62
I.C.2. Synthèse en phase liquide	62
<i>I.C.2.1. Méthode sol-gel</i>	63
<i>I.C.2.2. Méthodes hydrothermales et solvothermales</i>	63
<i>I.C.2.3. Microémulsion</i>	63
<i>I.C.2.4. Méthode électrochimique et oxydation directe</i>	64
<i>I.C.2.5. Autres méthodes en voie liquide</i>	64
I.C.3. Synthèse en phase gaz	64
<i>I.C.3.1. Méthodes de dépôt en voie gaz</i>	64
<i>I.C.3.2. La combustion</i>	65
<i>I.C.3.3. La pyrolyse laser</i>	65
<i>I.C.3.4. Techniques de synthèses de TiO₂ modifié en surface</i>	66

Partie I.D – Conclusion et objectifs de thèse **67**

Chapitre II – Techniques expérimentales..... **69**

II.1. Synthèses de nanoparticules à base TiO₂	71
<i>II.1.1. Synthèse par pyrolyse laser</i>	71
<i>II.1.2. Imprégnation de supports TiO₂ en voie humide</i>	79
II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules	80
<i>II.2.1. Diffraction des rayons X</i>	80

II.2.2.	<i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	82
II.2.3.	<i>Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)</i>	83
II.2.4.	<i>Spectroscopie Raman</i>	83
II.2.5.	<i>Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS)</i>	84
II.2.6.	<i>Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)</i>	86
II.2.7.	<i>Réduction en température programmée (H₂-TPR)</i>	87
II.2.8.	<i>Dosage de métaux par spectroscopie d'émission à plasma (ICP-OES)</i>	88
II.2.9.	<i>Dosage du carbone par analyse chimique élémentaire</i>	88
II.3.	Tests d'évaluation de l'activité photocatalytique	88
II.3.1.	<i>Source et domaine d'irradiation</i>	89
II.3.2.	<i>Dégradation de l'acide formique sous air</i>	89
II.3.3.	<i>Valorisation de l'acide propionique sous atmosphère inerte</i>	92
Chapitre III – Etude exploratoire : impact de l'atmosphère de synthèse en pyrolyse laser sur les nanoparticules de Cu_xO_y/TiO₂		99
III.1.	Synthèses PL de nanoparticules Cu_xO_y/TiO₂ sous Ar et He	101
III.1.1.	<i>Préparation des précurseurs</i>	101
III.1.2.	<i>Conditions expérimentales</i>	101
III.1.3.	<i>Calcinations post-synthèse</i>	103
III.2.	Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules	104
III.2.1.	<i>Morphologie et structure des nanoparticules</i>	104
III.2.2.	<i>Etats d'oxydation du cuivre étudiés par méthode optique et XPS</i>	111
III.2.3.	<i>Bilan des caractérisations</i>	115
III.3.	Evaluation de l'activité photocatalytique des poudres	116
III.3.1.	<i>Dégradation de l'acide formique sous air</i>	116
III.3.2.	<i>Production d'éthylène par photocatalyse à partir d'acide propionique</i>	119
III.4.	Conclusion	127

Chapitre IV – Synthèse de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: études de la teneur en Cu, de la structure cristalline et de la taille du TiO_2 129

IV.1. Synthèses par pyrolyse laser de différentes nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	131
IV.1.1. Préparation des précurseurs	131
IV.1.2. Conditions de synthèse.....	132
IV.1.3. Calcinations post-synthèse.....	135
IV.1.4. Conclusion intermédiaire.....	139
IV.2. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules série 2	140
IV.2.1. Morphologie et structure des nanoparticules.....	140
IV.2.2. Spectroscopie en réflexion diffuse (DRS).....	151
IV.2.3. Bilan des caractérisations	155
IV.3. Synthèses de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par imprégnation.....	159
IV.3.1. Choix des supports de TiO_2	159
IV.3.2. Imprégnations des supports TiO_2 et caractérisations.....	160
IV.3.3. Bilan des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ élaborés par imprégnation	164
IV.4. Conclusion	165

Chapitre V – Evaluation photocatalytique de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: études paramétriques 167

V.1. Dégradation photocatalytique de l'acide formique	169
V.1.1. Matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ PL série 2.....	169
V.1.2. Matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ IMP et supports TiO_2 associés	171
V.1.3. Discussion des résultats des tests en acide formique sur TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	174
V.1.4. Comparaison Pt/TiO_2 avec $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	175
V.1.5. Conclusion sur les tests en acide formique.....	176
V.2. Valorisation de l'acide propionique en milieu anaérobie pour la production d'éthylène.....	177

V.2.1.	<i>Effet de la teneur en cuivre des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 PL pour la dégradation de l'AP</i>	178
V.2.2.	<i>Effet du support de TiO_2 des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 IMP pour la dégradation de l'AP</i>	191
V.2.3.	<i>Conclusion intermédiaire</i>	195
V.2.4.	<i>Tests photocatalytiques complémentaires</i>	196
V.3.	Discussion générale : vers un mécanisme réactionnel pour la production de C_2H_4 à partir d'acide propionique ?	208
V.4.	Conclusion sur les tests photocatalytiques	212
	Conclusion générale et perspectives	215
	Annexes	221
A.I.	Synthèse de nanoparticules de TiO_2 par pyrolyse laser à partir de Tyzor LA[©]	222
A.II.	Synthèses de nanoparticules composites graphène/TiO_2 et application pour la photocatalyse d'acides carboxyliques	223
A.III.	Technique de caractérisation complémentaire des matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 : analyse thermogravimétrique (ATG) et ATG couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	228
A.IV.	Compléments de Microscopie Electronique en Transmission (MET) pour les matériaux Cu_xO_y/TiO_2 (série 2)	230
A.V.	Compléments des tests photocatalytiques en acide propionique : corrélation des productions des composés d'intérêt en fonction du CO_2 formé (matériaux Cu_xO_y/TiO_2-PL série 2 et Cu_xO_y/TiO_2-IMP)	231
A.VI.	Possibilités de mécanismes associées à la dégradation photocatalytique d'acide propionique en milieu anaérobie (non exhaustif)	234
A.VII.	Test complémentaire : analyse HPLC d'une solution d'acide propionique (0,1 %vol) après photocatalyse	237
A.VIII.	Synthèses de matériaux M/TiO_2 (M = Zn, Cu, Fe, Ni) et application à la dégradation d'acides carboxyliques en milieu aérobie et anaérobie	238
	Références	242

Liste des abréviations et acronymes

ACC	<i>1-Aminocyclopropane-1-Carboxylique</i>
AF	<i>Acide Formique</i>
AGV	<i>Acide Gras Volatil</i>
AP	<i>Acide Propionique</i>
ATG	<i>Analyse Thermogravimétrique</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device – Dispositif à Transfert de Charges</i>
DEE	<i>Diethyl ether – Ether Diéthylique</i>
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy – Spectroscopie en Réflexion Diffuse</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie Différentielle à Balayage</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy – Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie</i>
EFE	<i>Ethylene-Forming Enzyme – Enzyme Formant l'Éthylène</i>
E_g	<i>Energy gap – Énergie de bande interdite</i>
EL	<i>Énergie de Liaison</i>
ENH	<i>Electrode Normale à Hydrogène</i>
ETE	<i>Ethanol-To-Ethylene – Ethanol-En-Éthylène</i>
FFT	<i>Fast Fourier Transform – Transformée de Fourier Rapide</i>
FID	<i>Flame Ionisation Detector – Détecteur à Ionisation de Flamme</i>
GC	<i>Gas Chromatography – Chromatographie en Phase Gazeuse</i>
GNP	<i>Graphene Nanopellets – Nanoplaquettes de Graphène</i>
GPL	<i>Gaz de Pétrole Liquéfié</i>
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark Field Detector – Détecteur Annulaire Grand Angle en Champ Sombre</i>
HAP	<i>Hydrocarbure Aromatique Polycyclique</i>
HC	<i>Hydrocarbure</i>
HDPE	<i>High-Density Polyethylene – Polyéthylène à Haute Densité</i>
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography – Chromatographie Liquide à Haute Performance</i>
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy – Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution</i>
HVC	<i>High-Value Chemicals – Produits Chimiques à Haute Valeur ajoutée</i>

ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy</i> – Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IMP	<i>Imprégnation</i>
IR	<i>Infra-Rouge</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
KMBA	<i>2-Keto-4-Methylthiobutyric Acid</i>
LDPE	<i>Low-Density Polyethylene</i> – Polyéthylène à Basse Densité
LLDPE	<i>Linear Low-Density Polyethylene</i> – Polyéthylène à Basse Densité Linéaire
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> – Résonance Plasmonique de Surface Localisée
MTO	<i>Methanol-To-Olefins</i> – Méthanol-En-Oléfines
NOCM	<i>Non-Oxidative Coupling of Methane</i> – Couplage Non-Oxydatif du Méthane
NODH	<i>Non-Oxidative Dehydrogenation</i> – Déshydrogénation Non-Oxydative
OCM	<i>Oxidative Coupling of Methane</i> – Couplage Oxydatif du Méthane
ODH	<i>Oxydative Dehydrogenation</i> – Déshydrogénation Oxydative
PDHID	<i>Pulsed-Discharged Helium Ionization Detector</i> – Détecteur à Ionisation d'Hélium à Décharge Pulsée
PDA	<i>Photo Diode Array</i> – Détecteur à Barrettes de Diodes
PL	<i>Pyrolyse Laser</i>
RDM	<i>Régulateur de Débit Massique</i>
SAM	<i>S-Adénosyl-Méthionine</i>
SAPO-34	<i>Silicoaluminophosphate-34</i>
S_{BET}	<i>Surface spécifique déterminée par la méthode BET</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopie Electronique en Transmission à Balayage
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopie Electronique en Transmission
TTIP	<i>Titanium Tetra Isopropoxide</i> – Isopropoxyde de Titane
tr	<i>Trapped – piégé</i>
USD	<i>United States Dollar</i> – Dollar des Etats-Unis
UV	<i>Ultraviolet</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> – Spectroscopie Photoélectronique des rayons X
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>

Introduction générale



Introduction générale

Dans le cadre de la transition écologique, il paraît fondamental de développer l'industrie vers une chimie durable et une économie circulaire.

L'éthylène (C_2H_4) est la molécule organique la plus produite et la plus utilisée au monde. Cet alcène est à la base des industries de la chimie et pétrochimie, et la consommation mondiale ne cesse d'augmenter, dépassant actuellement 150 millions de tonnes par an. L'éthylène est le monomère de base pour l'élaboration de plus de 75% des produits pétrochimiques, ce qui explique ces tonnages élevés. Il est principalement utilisé pour la synthèse de plastiques, de matières textiles ou encore de surfactants. On le retrouve ainsi dans de nombreux domaines d'application : emballage, automobile, construction, agrochimie etc.

A l'heure actuelle, la production industrielle de l'éthylène repose à 99% sur le vapocraquage du naphta ou d'hydrocarbures tels que l'éthane, usuellement chauffés entre 750 et 950°C. Cependant, en plus d'être très énergivore, cette synthèse est polluante et dépend des ressources pétrolières. Ainsi, avec la limitation des énergies fossiles et l'enjeu climatique, il est devenu primordial de développer de nouveaux procédés de synthèse de l'éthylène à basse énergie et à bas coût à partir de ressources renouvelables.

Compte tenu de ces enjeux, de nombreux travaux de recherche ont été mis en œuvre afin de développer des procédés alternatifs au vapocraquage de dérivés pétroliers pour la production d'éthylène. Cependant, malgré des années de recherche, nombre de ces solutions alternatives nécessitent toujours des températures et des pressions de travail élevées. De plus, ces procédés ne sont pas viables économiquement.

Dans ce contexte, la photocatalyse hétérogène apparaît comme une solution particulièrement prometteuse du fait de la possibilité de synthétiser des composés organiques en conditions douces (température et pression ambiantes). Elle repose sur l'interaction entre un matériau semi-conducteur et la lumière, ressource naturelle inépuisable se substituant à l'énergie thermique. A la suite de l'absorption de photons d'énergie égale ou supérieure au gap optique du semi-conducteur, un électron est transféré de sa bande de valence à sa bande de conduction. Les réactions d'oxydo-réduction qui en découlent peuvent ainsi aboutir à la synthèse de composés d'intérêt. Actuellement, le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus étudié en photocatalyse en raison notamment de son abondance, son faible coût ainsi que ses propriétés optiques et sa stabilité. Toutefois, peu de travaux étudient la production photocatalytique d'éthylène, notamment à partir de molécules organiques. Il est également nécessaire de développer des photocatalyseurs s'affranchissant de matériaux onéreux et/ou nocifs pour l'environnement.

Ce projet de recherche propose de synthétiser des photocatalyseurs à base de TiO_2 à bas coût (sans métaux nobles) en vue de valoriser une molécule organique modèle en éthylène à température ambiante. Dans ce cadre, l'acide propionique pouvant être issu de la fermentation de biomasse a été sélectionné comme modèle. En particulier, il s'agira de promouvoir la production et la sélectivité en C_2H_4 à partir de cet acide carboxylique. Pour cela, ce travail a bénéficié d'une collaboration entre le laboratoire des édifices nanométriques (LEDNA, CEA

Saclay) et IRCELYON. Il comprend la synthèse de nanoparticules TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par une méthode compatible avec une montée à l'échelle industrielle, la pyrolyse laser, ainsi que l'évaluation des propriétés photocatalytiques de ces matériaux vis-à-vis de la production d'éthylène.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le **Chapitre I** dresse dans un premier temps un état de l'art sur la production d'éthylène et compare le vapocraquage avec les procédés alternatifs d'obtention du C_2H_4 . L'étude bibliographique se focalise dans un second temps sur la photocatalyse hétérogène pour la synthèse d'éthylène à partir de composés organiques. Enfin, dans une troisième partie sont abordées les principales méthodes de synthèse de nanomatériaux à base de TiO_2 .

Le **Chapitre II** décrit tout d'abord les différentes méthodes de synthèse des matériaux à base de TiO_2 appliquées au cours de ce travail de thèse. Il comprend en particulier le montage de la pyrolyse laser mis en œuvre. Les principales techniques de caractérisation des matériaux sont présentées par la suite. Les tests photocatalytiques ainsi que les appareils d'analyse permettant l'évaluation de l'activité photocatalytique pour la production d'éthylène y sont également détaillés.

Le **Chapitre III** est consacré à une première étude exploratoire de synthèse de nanomatériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et de leurs références TiO_2 par pyrolyse laser. En particulier, l'impact de la nature de l'atmosphère de réaction est évalué vis-à-vis de la morphologie et des propriétés photocatalytiques des matériaux. A l'issue de ce travail, des premières hypothèses de mécanisme réactionnel orientant la dégradation d'acide propionique vers l'éthylène sont formulées.

En continuité avec le Chapitre III, le **Chapitre IV** présente de nouvelles conditions de synthèse de matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Ces photocatalyseurs sont obtenus par pyrolyse laser ou par imprégnation en voie humide dans le but d'obtenir des teneurs en cuivre et des supports TiO_2 de taille et de structure cristalline variables. Les caractérisations morphologiques, structurales et optiques de ces matériaux sont ensuite corrélées avec les conditions expérimentales.

Enfin, le **Chapitre V** est dédié à la description et à la discussion des résultats de photocatalyse obtenus à partir des échantillons synthétisés en Chapitre IV. Les paramètres favorisant la production de C_2H_4 à partir d'acide propionique sont identifiés et permettent de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. En particulier, l'effet de la teneur en cuivre et du support de TiO_2 y sont discutés. Des tests photocatalytiques complémentaires sont également présentés. A l'issue de ces tests, les mécanismes d'obtention de l'éthylène suggérés par l'état de l'art sont discutés et de nouvelles voies réactionnelles compatibles avec nos résultats sont proposées.

Des **Annexes** sont également fournies en fin de manuscrit, avec notamment : un travail de synthèse portant sur l'élaboration de matériaux TiO_2 par pyrolyse laser à partir d'un précurseur de titane commercial compatible avec un solvant aqueux ; une étude portant sur la synthèse, la caractérisation et l'évaluation photocatalytique de nanocomposites graphène/ TiO_2

Chapitre I – Etat de l'art



Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de la production de l'éthylène. Les principales caractéristiques et méthodes de synthèse de l'éthylène sont présentées dans une première partie. La seconde partie vise à présenter le procédé de photocatalyse, et se focalise en particulier sur les systèmes photocatalytiques qui ont permis la synthèse d'éthylène à partir de composés organiques. Enfin, dans une dernière partie, il sera abordé les principales méthodes de synthèse d'un photocatalyseur usuel, le dioxyde de titane. Il sera également décrit le principe de la pyrolyse laser, méthode de synthèse employée dans ce travail de thèse.

Chapitre I – Etat de l'art.....	21
Partie I.A – Ethylène : enjeux économiques et environnementaux.....	23
I.A.1. L'éthylène au cœur de l'industrie pétrochimique	23
I.A.2. Procédé de synthèse majeur : le vapocraquage d'hydrocarbures	25
I.A.3. Approches alternatives pour la production d'éthylène	27
I.A.4. Bilan sur les procédés d'obtention du C ₂ H ₄	34
Partie I.B – La photocatalyse hétérogène pour la synthèse d'éthylène	36
I.B.1. La photocatalyse hétérogène	36
I.B.2. Photocatalyseurs à base TiO ₂	43
I.B.3. Etat de l'art sur la production photocatalytique d'éthylène à partir de composés organiques	51
I.B.4. Bilan sur la valorisation photocatalytique de composés organiques en éthylène	61
Partie I.C – Méthodes de synthèse de nanoparticules à base de TiO₂	62
I.C.1. Voie mécanique.....	62
I.C.2. Synthèse en phase liquide	62
I.C.3. Synthèse en phase gaz	64
Partie I.D – Conclusion et objectifs de thèse	67

Partie I.A – Ethylène : enjeux économiques et environnementaux

I.A.1. L'éthylène au cœur de l'industrie pétrochimique

I.A.1.1. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques

L'éthylène (nom IUPAC : éthène, de formule $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), est un gaz incolore, volatil et inflammable à l'odeur légèrement musquée. Les principales propriétés physico-chimiques de l'éthylène sont présentées en Tableau I.1.

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de l'éthylène [1].

Propriété	Valeur
Formule chimique	C_2H_4
Masse molaire (g.mol^{-1})	28,05
Densité de vapeur	0,978
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-169,2
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	-103,9
Température d'auto-inflammation ($^{\circ}\text{C}$)	490
Solubilité dans l'eau	Insoluble

Etant le plus simple des alcènes, il appartient à la classe des oléfines légères (C2-C4). L'éthylène est caractérisé par sa double liaison plane hautement réactive de 1,34 Å de longueur entre deux carbones sp^2 . De cette réactivité découle son importance en tant que monomère à la base des industries chimique et pétrochimique. En effet, les réactions chimiques dans lesquelles il est employé comme intermédiaire sont multiples : on peut citer par exemple les réactions de polymérisation, d'alkylation, d'hydratation ou encore d'halogénéation (section I.A.1.2). C'est également du fait de sa forte réactivité que l'éthylène est synthétisé avec de nombreux co-produits sous forme de mélange complexe [2].

L'éthylène peut être naturellement synthétisé chez les végétaux sous forme d'hormone responsable de leur croissance et de leur maturation [3]. Mais ce composé organique doit être produit artificiellement en large quantité pour répondre à une demande mondiale toujours croissante.

I.A.1.2. Le marché et sa segmentation à l'échelle mondiale

L'éthylène est la molécule organique la plus produite au monde du fait de son éventail d'application très large : c'est le monomère à la base d'environ 75% de produits pétrochimiques [4,5]. Son volume de production compte parmi les indicateurs de performance principaux de l'industrie chimique. En 2017, la consommation mondiale de l'éthylène a dépassé les 150 millions de tonnes par an et ne cesse d'augmenter [6]. Le marché mondial représentait 176 milliards de dollars en 2021, avec un taux de croissance annuel composé estimé à 5,5% sur la période 2022-2030 (Figure I.1) [7-9].

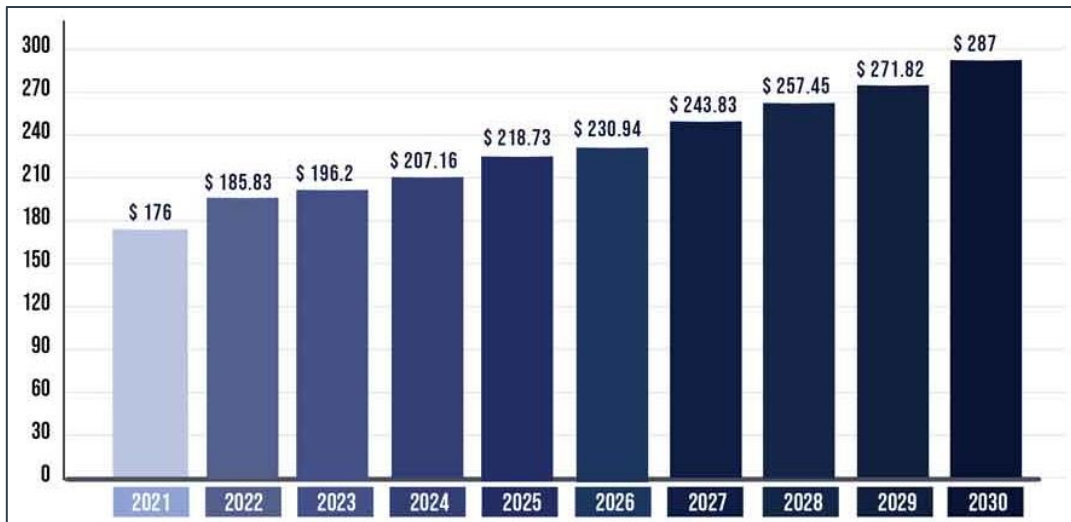


Figure I.1. Taille du marché mondial de l'éthylène en 2021 et prévisions sur la période 2022-2030 (en milliards USD). Source : www.precedenceresearch.com [9].

Le marché de l'éthylène peut être divisé en quatre secteurs [7,9] (Figure I.2) :

- **Matières premières** : la synthèse d'éthylène repose essentiellement sur le vapocraquage du naphta et d'hydrocarbures, principalement l'éthane ;
- **Type d'application** : l'éthylène est majoritairement utilisé pour fabriquer le polyéthylène (HDPE, LDPE et LLDPE), matière plastique représentant 56% des parts de revenus en 2021. La Figure I.3 présente les réactions typiques dans lesquelles il est employé dans l'industrie chimique ;
- **Utilisation finale** : L'emballage représente 52% des parts de revenu en 2021, suivi des secteurs de l'automobile et de la construction ;
- **Région** : la production est globalement assurée par l'Asie du Pacifique avec 43% des parts de marché en 2021 suivi par l'Amérique du Nord (26%).

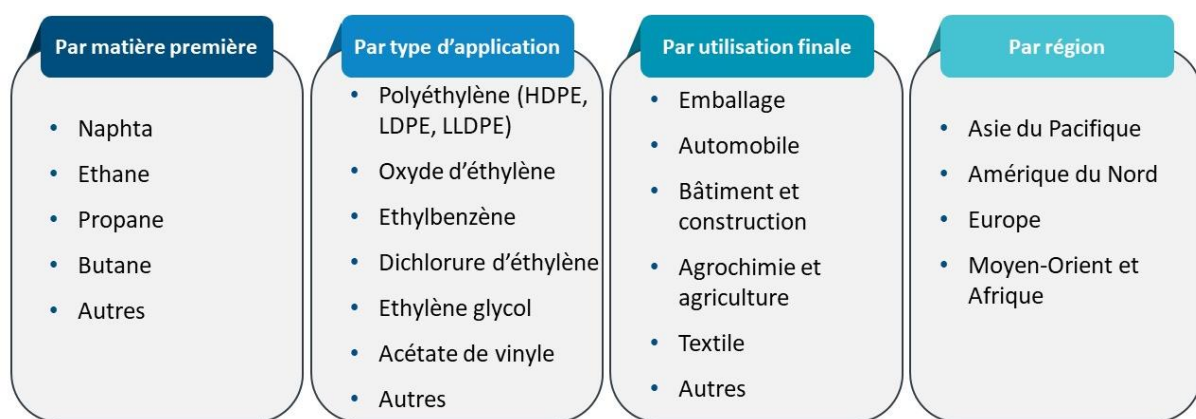


Figure I.2. Segmentation du marché de l'éthylène [7,9].

La croissance du marché de l'éthylène a pour source la hausse soutenue de la demande de produits à base de polyéthylène (emballages), polyester (fibres textiles synthétiques) et de polychlorure de vinyle (construction, tuyauterie) dont il est l'intermédiaire (Figure I.3) [10].

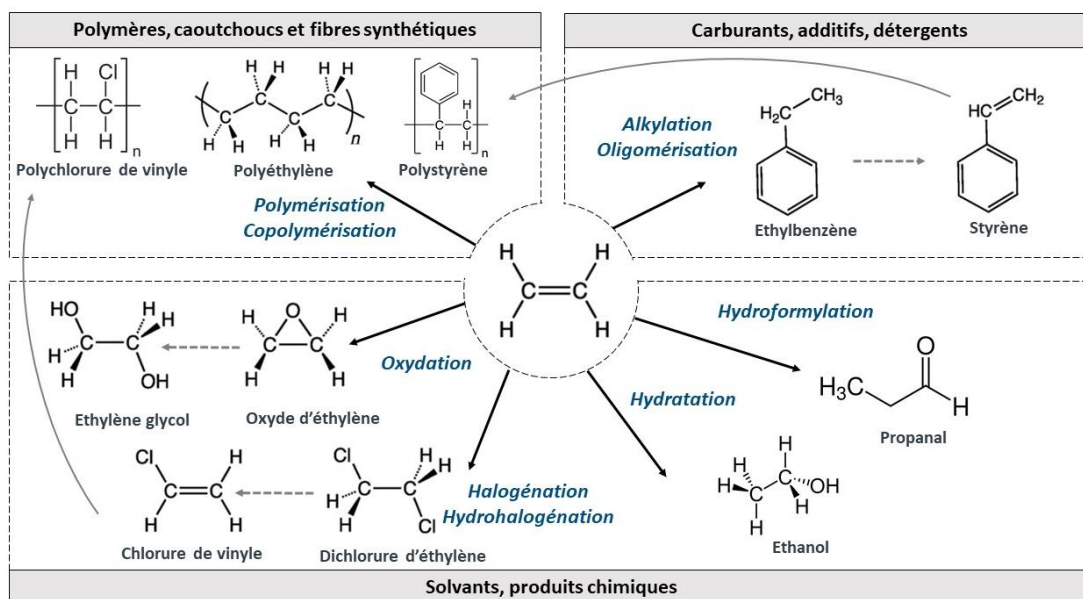


Figure I.3. Produits chimiques principaux issus de l'éthylène (adapté de [11,12]).

I.A.2. Procédé de synthèse majeur : le vapocraquage d'hydrocarbures

Afin d'avoir une capacité de production répondant à la demande importante en éthylène, les industriels utilisent la technologie de vapocraquage d'hydrocarbures. Développé dans les années 1960, ce procédé est toujours bien établi : il représente actuellement 99% de la production mondiale d'éthylène [13].

Le procédé du vapocraquage (Figure I.4a) repose sur le chauffage d'hydrocarbures saturés en présence de vapeur d'eau en vue de les casser en hydrocarbures insaturés de plus petite taille. Plus précisément, les hydrocarbures sont chauffés à 750-950°C à basse pression (0,2 MPa), conduisant à de nombreuses réactions homolytiques et radicalaires de courte durée (0,4-1,0 s). Les produits craqués, sous forme gazeuse, subissent dès lors une trempe thermique. L'éthylène formé est ensuite séparé des autres sous-produits par compressions et distillations cryogéniques répétées. C'est donc un procédé fortement endothermique qui nécessite des apports conséquents en énergie. L'énergie nécessaire pour produire une tonne d'éthylène est estimée entre 16 et 22 GJ [14].

Les matières premières pour le vapocraquage sont toutes issues des énergies fossiles. Il peut s'agir de fractions légères du pétrole (naphta, GPL) ou de gaz naturel liquéfié (éthane, propane, butane) [15]. Si l'éthane est la matière première la plus utilisée aux Etats-Unis, plus de 80% de l'éthylène produit en Europe et en Asie du Pacifique provient du naphta [2,16]. La sélectivité en éthylène varie fortement selon la nature de sa charge et des conditions de fonctionnement (Figure I.4b), elle est par exemple à hauteur de 30% avec le naphta contre 80% avec l'éthane [12].

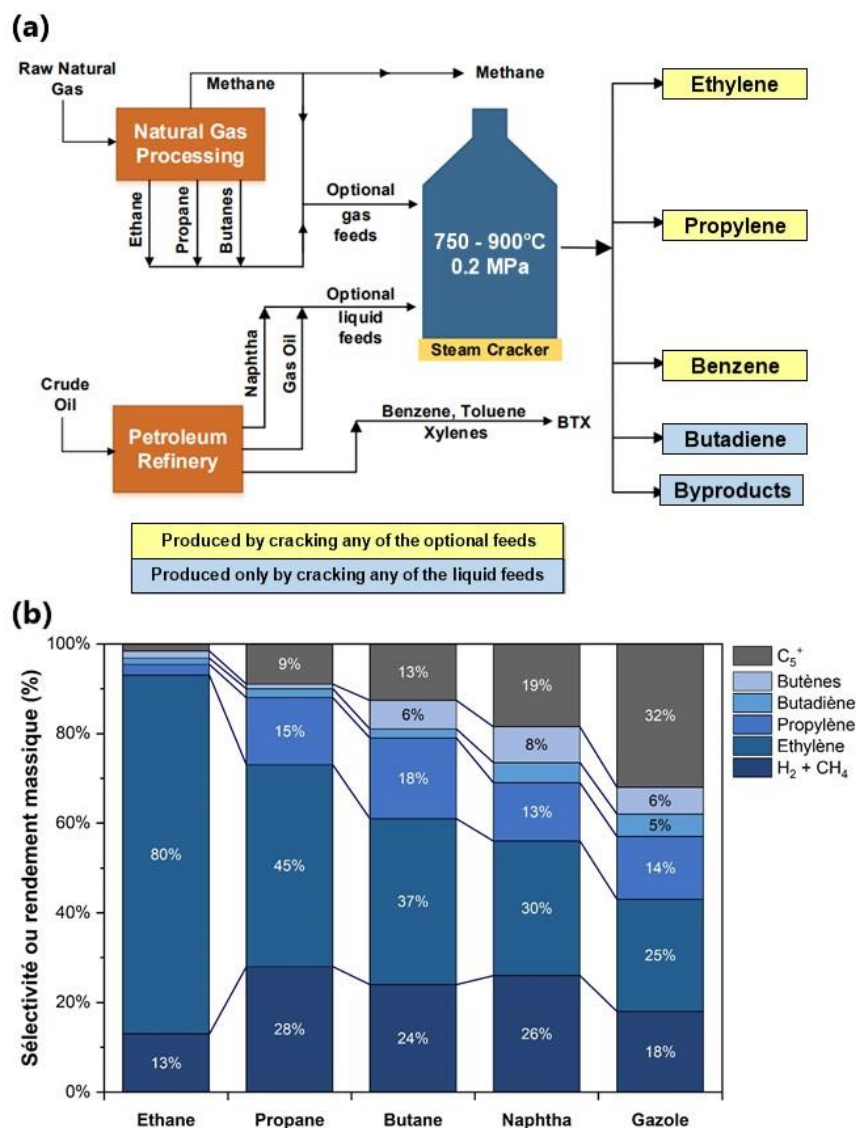


Figure I.4. Vapocraquage d'hydrocarbures : diagramme schématique du fonctionnement du vapocraquage, adapté de [17] (a) ; sélectivités en produits pétrochimiques selon la matière première, adapté de [12] (b).

Ainsi, s'appuyant sur des énergies non renouvelables, la production d'éthylène à travers le vapocraquage est très énergivore, coûteuse et complexe au vu de sa variété en sous-produits. Mais elle est également très polluante. En effet, la production génère entre 1,0 et 1,6 tonnes de CO₂ par tonne d'éthylène [2,16]. La molécule est à elle-seule responsable de 150 à 280 millions de tonnes de CO₂ par an à l'échelle mondiale, soit près de 0,8% des émissions carbonées totales d'après le Global Carbon Project [18].

A la fin des années 2000 avec la flambée des prix sur le pétrole s'ajoutant aux problématiques de la demande croissante, d'énergie et de pollution liées à sa production, il est apparu primordial de développer de nouvelles technologies alternatives pour la synthèse de l'éthylène [2].

I.A.3. Approches alternatives pour la production d'éthylène

I.A.3.1. Technologies alternatives à base d'hydrocarbures (C_2H_6 et CH_4)

D'autres technologies utilisant des charges conventionnelles (hydrocarbures) sont recensées dans la littérature, le but étant d'intensifier la production d'éthylène tout en limitant les émissions polluantes. Dans cette section, on abordera rapidement et seulement les procédés alternatifs principaux pour la conversion directe d'alcane, étant donné la possibilité de les employer sans passer par des étapes de synthèse additionnelles.

a. Déshydrogénation Non-Oxydative (NODH) d'éthane

La déshydrogénation non-oxydative de l'éthane ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$) permet de synthétiser l'éthylène en maximisant sa sélectivité et tout en abaissant les températures de travail. Pour cela, il est d'usage d'utiliser des catalyseurs, en général à base de chrome ou de platine [11], supportés sur des oxydes. Les matériaux catalytiques sont sélectionnés pour leur aptitude à casser les liaisons C-H. Avec les meilleurs catalyseurs, la littérature recense des sélectivités en éthylène comprises entre 72 et 100%. Cependant, le procédé reste très endothermique ($T > 600^\circ C$, $\Delta H_{298} = 136 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [19]), avec des taux de conversions autour de 10-40% [20–26]. De plus, le dépôt de coke et le frittage désactivent rapidement les catalyseurs ; le prix important du platine ainsi que la toxicité des composés à base de chrome s'ajoutent à ces freins majeurs de développement.

b. Déshydrogénation Oxydative (ODH) d'éthane

Contrairement à la NODH, la déshydrogénation oxydative d'éthane ($C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$) se produit en présence d'agent oxydant. La réaction étant exothermique ($\Delta H_{298} = -105 \text{ kJ.mol}^{-1}$), l'apport d'énergie extérieure est considérablement abaissé avec des températures de travail comprises entre 300 et 700°C [27]. L'oxydant (généralement l'air ou l'oxygène pur) permet également de limiter le dépôt de coke en surface du catalyseur (le plus souvent à base de Cr, V, Mo et La) [28–31], ce qui améliore la durabilité du catalyseur et évite de passer par des étapes de régénération. Toutefois, l'emploi d'oxygène nécessite des installations fiables en termes de sûreté et coûteuses, et diminue la sélectivité en éthylène (40-95%) du fait de la formation de composés CO_x indésirables [19,32].

Pour contrebalancer les inconvénients de l'ODH, l'utilisation de CO_2 en tant qu'oxydant doux attire de plus en plus l'attention. La dissociation du CO_2 en $CO + O$ permet de limiter la suroxydation et donc d'améliorer la conversion et la sélectivité en C_2H_4 comparé à la NODH à même température. Néanmoins, l'ODH en présence de CO_2 est très endothermique avec des températures de réaction autour de 550-850°C [19,33].

A noter que d'autres efforts de recherche au stade préliminaire d'ODH en présence de CO_2 ont récemment été menés en utilisant la photocatalyse [34]. L'énergie thermique utilisée pour l'ODH classique est remplacée par de l'énergie lumineuse, permettant ainsi de travailler à température ambiante et de considérablement améliorer le procédé [35]. Zhang *et al* (2018)

ont ainsi démontré que des photocatalyseurs de type Pd/TiO₂ oxydent l'éthane en éthylène avec une vitesse de production de 230,5 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et une sélectivité de 95%. Néanmoins, la conversion de l'éthane initial est très faible (0,14%). De manière générale, la conversion photocatalytique d'éthane en éthylène reste très peu étudiée.

c. Couplage du méthane

Le méthane est l'une des ressources carbonées les plus abondantes. Le CH₄ sous forme de gaz naturel ou de biogaz remplace de plus en plus les ressources polluantes à base de pétrole ou de charbon [36]. La conversion du méthane peut se faire par voie oxydante (OCM – Oxidative Coupling of Methane) ou non-oxydante (NOCM – Non-Oxidative Coupling of Methane).

Etudiée depuis les années 1980, la production d'éthylène par OCM ($2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = -281 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fait intervenir des réactions catalytiques de surface ainsi que des réactions en phase gaz (Figure I.5).

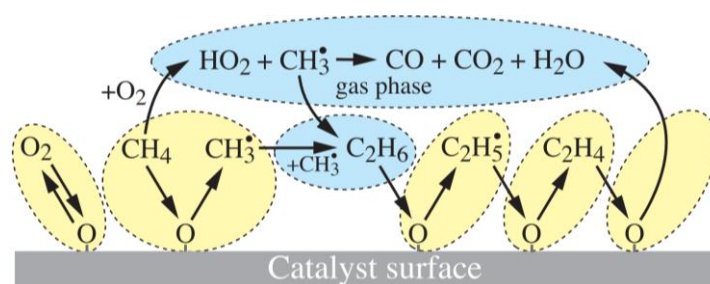


Figure I.5. Mécanisme général du couplage oxydatif du méthane considérant les réactions en phase gaz (en bleu) ainsi que les réactions catalytiques de surface (en jaune) [37].

Le catalyseur, traditionnellement à base d'oxydes métalliques, dissocie un atome H du méthane via la formation d'un groupement hydroxyle, suivie d'une recombinaison pour former de l'eau et une lacune d'oxygène. Le catalyseur est régénéré par apport extérieur d'O₂. Les radicaux méthyles se couplent pour former l'éthane qui subit ensuite une déshydrogénation en éthylène [38]. Le degré de conversion du CH₄ est de l'ordre de 25 à 40%. Cependant, la réaction est peu sélective : les catalyseurs utilisés pour le clivage de la liaison très stable C-H du CH₄ (~ 439 kJ/mol) ne sont actifs qu'au-delà de 700°C et les radicaux méthyles forment préférentiellement des produits d'oxydation totale CO_x sous oxygène [39]. Si les travaux de Li *et al* (2019) [40] rapportent la synthèse de C₂H₄ par couplage photochimique du méthane avec Ag/TiO₂ à température ambiante, la production d'éthylène n'a en principe pas lieu par photocatalyse [41]. Ainsi, malgré des années d'efforts de recherches pour l'optimisation de matériaux catalytiques, les faibles sélectivités (9-42%) et rendements résultants en éthylène (<30%) compromettent le développement industriel de l'OCM [11].

Quant à lui, le procédé de NOCM ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est fortement limité par la désactivation du catalyseur (zéolites, Pt/oxyde, GaN etc.) par cokage. De manière générale, si la réaction est plus sélective en éthylène (23-71%) par rapport à l'OCM, la conversion en méthane est plus faible, de l'ordre de 1 à 48% et nécessite toujours des températures importantes supérieures à 700°C [37,42-45].

Malgré les récents progrès menés sur la production d'éthylène, les principales technologies alternatives utilisant des hydrocarbures (C_2H_6 et CH_4) sont toujours très énergivores de par l'utilisation de hautes températures tout en conduisant à de faibles rendements finaux en C_2H_4 . De ce fait, le vapocraquage du naphta ou d'éthane continue d'être préféré par l'industrie, demeurant le procédé le plus rentable avec des émissions de CO_2 moindres et une consommation en énergie d'environ 60 GJ/t de produits chimiques à haute valeur ajoutée (HVCs). En comparaison, l'énergie totale utilisée pour le couplage du méthane est de l'ordre de 80 GJ/t_{HVCs}, soit 30% de plus [46]. Sans avancées significatives dans l'intensification de la production d'éthylène, le vapocraquage ne sera pas facilement remplacé. Toutefois, d'autres procédés s'affranchissant des ressources fossiles existent et pourraient concurrencer le vapocraquage en termes d'émissions de CO_2 et de pérennité des ressources.

1.A.3.2. Technologies alternatives à partir d'alcools

On recense deux technologies pour la production d'éthylène à base d'alcools : le procédé « Methanol-To-Olefins » ainsi que la déshydratation catalytique de l'éthanol. Ces deux voies alternatives présentent l'avantage de limiter les émissions de gaz à effet de serre et/ou d'utiliser des charges biosourcées et donc durables.

a. Procédé « Methanol-To-Olefins » (MTO)

Le procédé MTO a initialement été développé pour répondre à la crise énergétique des années 1970 [47]. Le méthanol est produit à partir de syngaz (CO , H_2), eux-mêmes issus de la pyrolyse de biomasse, de charbon ou de gaz naturel. La réaction consiste en une déshydratation du méthanol et sa condensation en diméthyléther, suivi d'une seconde déshydratation pour former des oléfines (éthylène, propylène et butènes) [48]. Les catalyseurs les plus performants sont à base de zéolites, sorte de « tamis moléculaires », comme par exemple ZSM-5 et SAPO-34. La technologie, développée à l'échelle industrielle, présente l'avantage de pouvoir convertir totalement le méthanol avec de hautes sélectivités en oléfines.

Une limitation du procédé MTO est la désactivation rapide du catalyseur via dépôt de coke avec la nécessité de régénérer le matériau. Le MTO peut également former des quantités importantes de CO_2 . La technologie comporte également de nombreuses sous-étapes de séparation et de purification, ce qui en fait un procédé 1,3 fois plus énergivore (80 GJ/t_{HVCs}) que le vapocraquage [11,46,49].

b. Déshydratation catalytique de l'éthanol (ETE – Ethanol To Ethylene)

La déshydratation catalytique de l'éthanol en éthylène (ETE) est une voie alternative de production durable de l'éthylène. Cette réaction, détaillée dès 1797 et développée commercialement au début du XX^{ème} siècle, permet de s'affranchir du pétrole en utilisant par exemple du bioéthanol, ressource renouvelable produite à bas coût [50].

Le bioéthanol peut être produit par fermentation de sucres ou à partir de matières à base de féculé ou lignocellulosiques. Les sucres sont généralement extraits à partir de canne à sucre ou de jus de betterave sucrière, ou obtenus à partir de l'hydrolyse de féculents comme le maïs. Des microorganismes comme les levures sont employés pour la fermentation en éthanol [51]. Les matériaux lignocellulosiques nécessitent d'être prétraités puis hydrolysés avant l'étape de fermentation suivie d'une distillation pour éliminer les impuretés [52].

La déshydratation de l'éthanol (Figure I.6) utilise des catalyseurs acides tels que des oxydes monofonctionnels, typiquement l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou des structures zéolitiques comme le ZSM-5. Les rendements sont élevés, la réaction peut atteindre une sélectivité en éthylène supérieure à 99% selon la température et le catalyseur employés [2,53].

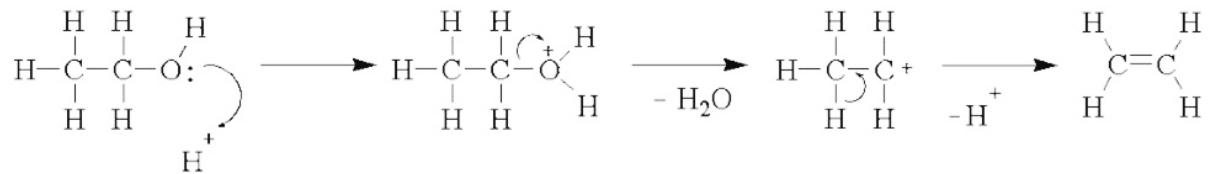


Figure I.6. Mécanisme réactionnel de déshydratation de l'éthanol en catalyse acide ($\Delta H_{298} = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [2,54].

Néanmoins, malgré l'utilisation de catalyseurs acides, la réaction de déshydratation de l'éthanol reste très endothermique et n'est déplacée vers l'éthylène qu'à hautes températures et pressions. En effet, la température et la pression de travail affectent sensiblement le rendement en éthylène. Des températures trop élevées favorisent la production d'acétaldéhyde, tandis que des températures plus faibles aboutissent à la formation d'éther diéthylique (DEE) [50]. En présence de catalyseur acide, la fenêtre de températures pour une sélectivité optimale en éthylène est de 300-500°C. Les pressions appliquées sont importantes – jusqu'à 4 MPa.

De nouveaux procédés visent à abaisser les conditions de température ($T < 300^\circ\text{C}$) et de pression lors déshydratation de l'éthanol, mais se font au détriment de la conversion et de la sélectivité en C_2H_4 [55–58]. Aussi, le catalyseur est la plupart du temps désactivé par un dépôt de coke, et sa régénération à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$) entraîne une baisse d'efficacité catalytique et des coûts additionnels [59].

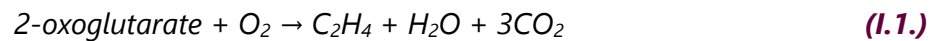
En dépit d'une grande maturité technologique, l'ETE n'est pas un procédé économiquement viable à l'heure actuelle du fait des multiples étapes d'obtention de bioéthanol impactant fortement son prix. Le bilan énergétique est de 95 à 125 $\text{GJ/t}_{\text{HVCs}}$, soit jusqu'à deux fois plus énergivore que le vapocraquage [46]. Néanmoins, avec la montée constante du prix du pétrole, l'ETE pourrait à l'avenir devenir une technologie de substitution de grand intérêt, comme c'est déjà le cas depuis 2010 avec l'entreprise brésilienne Braskem, qui produit du polyéthylène à partir d'éthanol provenant de canne à sucre.

I.A.3.3. Autres procédés de synthèse

a. Biosynthèse chez les plantes et les microorganismes

L'éthylène peut être produit par voie biologique en conditions douces ($T=20-50^{\circ}\text{C}$). Les plantes la synthétisent naturellement en tant qu'hormone impliquée dans leur croissance, leur développement et leurs mécanismes de défense [3]. La biosynthèse chez les végétaux se fait en deux étapes, où la S-adénosyl-méthionine (SAM) est d'abord convertie en acide 1-aminocyclopropane-1-carboxylique (ACC) par l'ACC synthase. L'ACC oxydase dégrade ensuite l'ACC en éthylène, CO_2 et en cyanure HCN. L'utilisation de cette voie de biosynthèse pour une application biotechnologique est néanmoins limitée du fait de la toxicité du cyanure [60].

Une autre voie de biosynthèse consiste à produire de l'éthylène à partir de microorganismes. Deux types de mécanismes ont été recensés dans la littérature. L'un repose sur l'oxydation de l'acide 2-keto-4-méthylthiobutyrique (KMBA) en éthylène chez des variétés de bactéries et de fungi. Le second mécanisme a lieu chez certains microorganismes à partir du 2-oxoglutarate (Equation I.1) en présence de l'enzyme formant l'éthylène (EFE, « ethylene-forming enzyme ») :



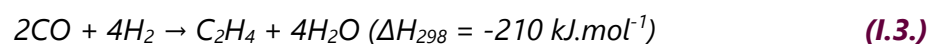
C'est cette dernière voie de biosynthèse via EFE qui est la plus prometteuse en termes d'efficacité de production d'éthylène. De plus, la réaction ne requiert qu'un seul enzyme additionnel et le 2-oxoglutarate est un substrat commun, rendant possible une bio-ingénierie sur de nombreux organismes (typiquement *E. Coli*) [60,61]. Cependant, cette technologie n'est encore qu'à un stade de développement préliminaire avec de faibles volumes de production (jusqu'à $64 \text{ mL.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ de cellules sèches [62]). La montée à l'échelle industrielle n'est quant à elle pas encore au point [50].

b. Réduction du CO_2 en éthylène

En plus de limiter la consommation des ressources fossiles, l'utilisation du CO_2 fait partie des stratégies de réduction directe des émissions de gaz à effet de serre. Sa valorisation en éthylène attire de plus en plus l'attention.

Production d'éthylène par procédé Fischer-Tropsch (FT)

Le procédé Fischer-Tropsch (FT) a initialement été employé dans la synthèse de carburants « e-fuels ». On constate ces vingt dernières années des efforts de recherche pour des applications de production d'oléfines (FTO, pour « Fischer-Tropsch to Olefins »), en particulier l'éthylène [11]. La production d'éthylène par FTO consiste en une succession d'hydrogénations du CO_2 et du CO en présence d'un catalyseur (Equations I.2-3) [63] :



La conversion du CO_2 varie de 10 à 70% selon les conditions de températures ($T=330-500^{\circ}\text{C}$) et de pression (jusqu'à 4 MPa) élevées, ainsi que le ratio H_2/CO_2 .

Le mécanisme décrit en Figure I.7 est largement accepté par la littérature. A la suite de l'adsorption et de la dissociation de CO et H₂ en surface, il en découle un nombre important de produits de synthèse, comme le CO₂, le méthane, le méthanol, des hydrocarbures et des oléfines. De manière générale, la sélectivité totale en oléfines ne dépasse statistiquement pas 60%.

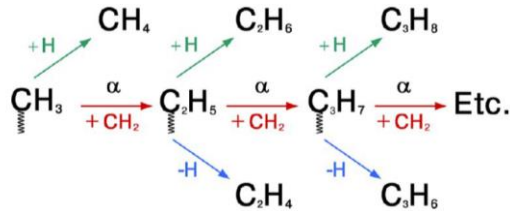


Figure I.7. Mécanisme de réaction simplifié Fischer-Tropsch (mécanisme de carbure en surface) – α fait référence à la probabilité de croissance de chaîne [64].

Si la réaction est souvent majoritairement déplacée vers la production de méthane, les catalyseurs à base de Fe sont particulièrement sélectifs envers la production d'oléfines. De façon remarquable, à l'aide d'un catalyseur Fe-Mo₂C sous 400°C, 4 MPa et un ratio H₂/CO₂ de 3, Raghav *et al* [65] ont pu obtenir 9,8% de conversion de CO₂ avec une sélectivité en éthylène de 92%.

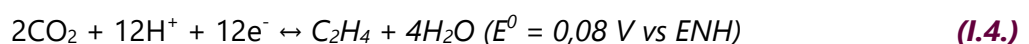
Outre une limitation de sélectivité envers les oléfines, les matériaux catalytiques ont une durée de vie limitée. La réaction est énergivore, jusqu'à 180 GJ/t_{HVCs}. Enfin, l'intérêt de la FTO présuppose en amont une synthèse de dihydrogène « durable ».

Réduction électrocatalytique du CO₂

La réduction du CO₂ par voie électrochimique est une voie prometteuse du fait de nombreux avantages, entre autres [66] :

- La possibilité de travailler à température ambiante avec de l'électricité issue de sources renouvelables ;
- La possibilité d'orienter la conversion électrochimique du CO₂ vers un composé chimique d'intérêt selon la nature de l'électrolyte, de l'électro-catalyseur et les conditions de travail – comparé à la FTO, la sélectivité en oléfines peut être accrue de l'ordre de 60-80% [11] ;
- Les électrons sont directement utilisés dans la formation du produit ciblé.

La réduction électrocatalytique du CO₂ à la surface d'une cathode peut aboutir à de nombreux composés : hydrocarbures (CH₄, C₂H₄), alcools (C₂H₅OH, C₃H₇OH) ou acides carboxyliques (HCOO⁻, CH₃COO⁻). Le couplage C-C en éthylène est donc un défi. Il est également très énergivore du fait de sa consommation en protons et en électrons (Equation I.4) [67] :



Différents métaux catalytiques ont été testés en tant que cathodes. Le CO₂ est tout d'abord réduit en CO adsorbé. Ensuite, la réaction catalytique suit le principe de Sabatier décrit ci-après. Une liaison forte entre un groupement CO avec des métaux type Pt, Co, Fe ou Ni conduit à l'empoisonnement du centre métallique ; la réaction est déplacée vers la production de H₂. Au

contraire, une liaison trop faible comme avec Au, Ag ou Zn désorbe facilement le CO, faisant de lui le composé majoritaire. Il apparaît dans l'état de l'art que les catalyseurs à base cuivre ont montré une haute sélectivité envers l'éthylène du fait d'une force de liaison avec CO optimale [11,68]. Avec ce dernier type de catalyseurs, le rendement de Faraday s'étend de 20 à 90%.

Néanmoins, la technologie fait face à de nombreux verrous scientifiques, notamment l'instabilité des catalyseurs cuivrés dans les électrolytes alcalins. De plus, les électrodes sont détériorées via un phénomène de « flooding » en l'espace de quelques heures [49]. Enfin, l'industrie reste frileuse quant à la question de l'électrification de la filière chimique du fait du coût important de l'électricité contre de faibles degrés de conversion et de sélectivité [69,70].

Réduction photocatalytique du CO₂

De la même manière que pour l'OCM et l'ODH, il est également possible de réduire le CO₂ à température ambiante en substituant l'énergie thermique par de la lumière. Comme la réduction électrocatalytique du CO₂, la réduction photocatalytique du CO₂ en C₂H₄ est complexe à mettre en œuvre car elle repose sur un couplage C-C efficace ainsi que sur une réaction multi-électrons (Equation I.4) [71]. Les électrons sont issus de l'excitation d'un semi-conducteur sous irradiation lumineuse. De ce fait, les produits de la photo-réaction sont majoritairement des produits C1 comme CO, HCOOH, CH₃OH et CH₄ [67,72]. Néanmoins, de récents articles montrent une production de C₂H₄ à partir du CO₂ [73–81]. Lorsque le C₂H₄ est détecté, sa sélectivité est très variable, de 2 à 89%, et s'accompagne d'une production de CO et de CH₄. Les natures des catalyseurs efficaces pour l'obtention d'éthylène sont multiples : à base de TiO₂ [82,83], ZnO [78], CuGaS₂ [73], Fe-MOF [74], CdS [76], etc.

Néanmoins, si certains articles rapportent des sélectivités records en éthylène, la conversion photocatalytique du CO₂ demeure extrêmement faible. A titre d'exemple, Shao *et al* [77] ont converti du CO₂ en C₂H₄ avec une sélectivité de 74,3% en utilisant un catalyseur à base de Co/NiS₂, sous 10% de CO₂/90% de N₂. Dans ces conditions, la vitesse de production de C₂H₄ était de 2,5 μmol.g⁻¹.h⁻¹. Ainsi, cette voie de synthèse est actuellement en cours de développement afin de maximiser le rendement en éthylène.

I.A.4. Bilan sur les procédés d'obtention du C₂H₄

Le Tableau I.2 résume l'état de l'art sur les procédés existants pour la production d'éthylène.

Tableau I.2. Comparaison des différentes voies de synthèse pour la production d'éthylène. NODH – déshydrogénation non-oxydative, ODH – déshydrogénation oxydative, OCM – couplage oxydatif du méthane, NOCM – couplage non-oxydatif du méthane, MTO – methanol-to-olefins, ETE – ethanol-to-ethylene, EFE – ethylene-forming enzyme, FTO – Fischer-Tropsch to olefins.

Technologie	Echelle	Matière première	T (°C)	P (bar)	Type de catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité en C ₂ H ₄ (%mol)	Emissions (t CO ₂ /t _{C₂H₄})	Energie consommée (GJ/t _{HVCs})	Réf.
Vapocraquage	Industrielle	Naphta Ethane	750-950	1-2	/	100% (recyclage)	30 ^a (naphta) 80 ^a (éthane)	1,8-2,0 (naphta) 1,0-1,2 (éthane)	60	[2,11,12,16,46]
NODH	Pilote	Ethane	550-750	0,3-2	Pt, Cr	3-40	50-100			[19-26]
ODH	Pilote	Ethane	300-700 (O ₂) 550-850 (CO ₂)	1-2	Cr, V, Mo, La	30 (O ₂) 60 (CO ₂)	40-95 (O ₂) 60-96 (CO ₂)			[11,19,27,31]
OCM	Laboratoire	Méthane	700-900	1-2	Li, Na, Mn	25-40	9-42	0,9-1,4	70-80	[11,39,46,84-87]
NOCM	Laboratoire	Méthane	700-1100	1-2	Mo, Fe, Pt, Bi, GaN	1-48	23-71			[42-45]
MTO	Industrielle Pilote	Méthanol	350-500	2-3	ZSM-5, SAPO-34	90-99	30-40	(-3,5)-6,1	80-135	[11,46-48]
ETE	Industrielle Pilote	Bio-éthanol	200-550	3-40	γ-Al ₂ O ₃ , ZSM-5	>99	95-100	(-0,7)-(-4,3)	95-125	[46,53,54]
Biosynthèse (EFE)	Laboratoire	CO ₂ Cellulose Glucose	20-50	1	/	/	/			[60-62]
FTO	Laboratoire	CO ₂	330-500	20-40	Fe, Co	10-70	10-92	(-7,1)-7,8	95-180	[11,46,63,65,88-90]
Electrocatalyse	Laboratoire	CO ₂	20-80	1	Cu		20-90 ^b	(-2,2)-12,8		[11,66,67]
Photocatalyse	Laboratoire	Ethane Méthane CO ₂	Ambiante	1	Métaux nobles/TiO ₂ , ZnO, CdS etc.	<0,1 (éthane)	0-95 (éthane) 0-35 (méthane) 0-89 (CO ₂)			[34,40,71]

^a Sélectivités massiques (%m)

^b Rendement de Faraday (%)

En conclusion sur la production d'éthylène, il s'agit d'une molécule clé pour l'industrie pétrochimique et dont la demande ne cesse d'augmenter. Cependant, sa synthèse actuelle repose quasi-exclusivement sur le vapocraquage d'hydrocarbures, en particulier le naphta et l'éthane. Cette technologie fortement endothermique et énergivore pèse lourd aussi bien sur le plan économique que sur le plan environnemental. Outre la question de l'énergie, l'emploi de ressources fossiles et les émissions de CO₂ conséquentes poussent l'industrie chimique à développer des technologies de production de l'éthylène alternatives.

Pour cela, plusieurs stratégies ont été déployées. La première consiste à maximiser les rendements en éthylène à partir d'hydrocarbures (éthane, méthane) tout en abaissant les températures de travail. Une seconde option est de substituer l'énergie fossile par des alcools (méthanol, éthanol). En particulier, le bioéthanol permettrait de diminuer considérablement les émissions de CO₂. Dans le même sens, malgré un degré de maturité technologique faible, la conversion directe du CO₂ en éthylène par procédé Fischer-Tropsch ou électrocatalyse pourrait permettre de valoriser efficacement ce gaz à effet de serre. Toutefois, malgré des années d'efforts de recherche, toutes ces technologies restent plus énergivores que le vapocraquage d'hydrocarbures, avec des températures/pressions ou des besoins en électricité importants. C'est pourquoi le vapocraquage d'hydrocarbures demeure le procédé majoritaire de l'industrie chimique pour la production d'oléfines.

Récemment, des approches photocatalytiques pour la synthèse de C₂H₄ ont commencé à émerger. Celles-ci s'inspirent de technologies alternatives existantes telles que l'ODH, l'OCM ou l'électrocatalyse du CO₂ et consistent à substituer l'énergie thermique ou électrique par de l'énergie lumineuse. Bien que très peu explorée, la valorisation en éthylène par photocatalyse semble être une piste particulièrement intéressante du fait des conditions douces (température et pression ambiantes) sous lesquelles elle est opérée. Le principe et l'emploi de la photocatalyse sont donc approfondis dans une seconde partie (Partie I.B).

Partie I.B – La photocatalyse hétérogène pour la synthèse d'éthylène

I.B.1. La photocatalyse hétérogène

I.B.1.1. Définition et principe de la photocatalyse

Le terme « photocatalyse » désigne l'augmentation de la cinétique d'une réaction chimique par l'intermédiaire d'un « photocatalyseur » activé par absorption d'énergie lumineuse sans qu'il n'intervienne dans l'équation-bilan. La lumière solaire étant une source d'énergie propre et abondante, la recherche sur photocatalyse ne cesse de s'intensifier [91]. Fondamentalement, la photocatalyse se base sur des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu à la surface du photocatalyseur. On parle de « photocatalyse hétérogène » lorsque le photocatalyseur et le(s) réactif(s) sont dans deux phases distinctes. Généralement, les réactifs sont en phase liquide tandis que le photocatalyseur (semi-conducteur SC) est sous forme solide [92,93].

La Figure I.8 schématise le processus de photocatalyse selon le modèle de paires électron-trou proposé en 1995 par Linsebigler *et al* [94].

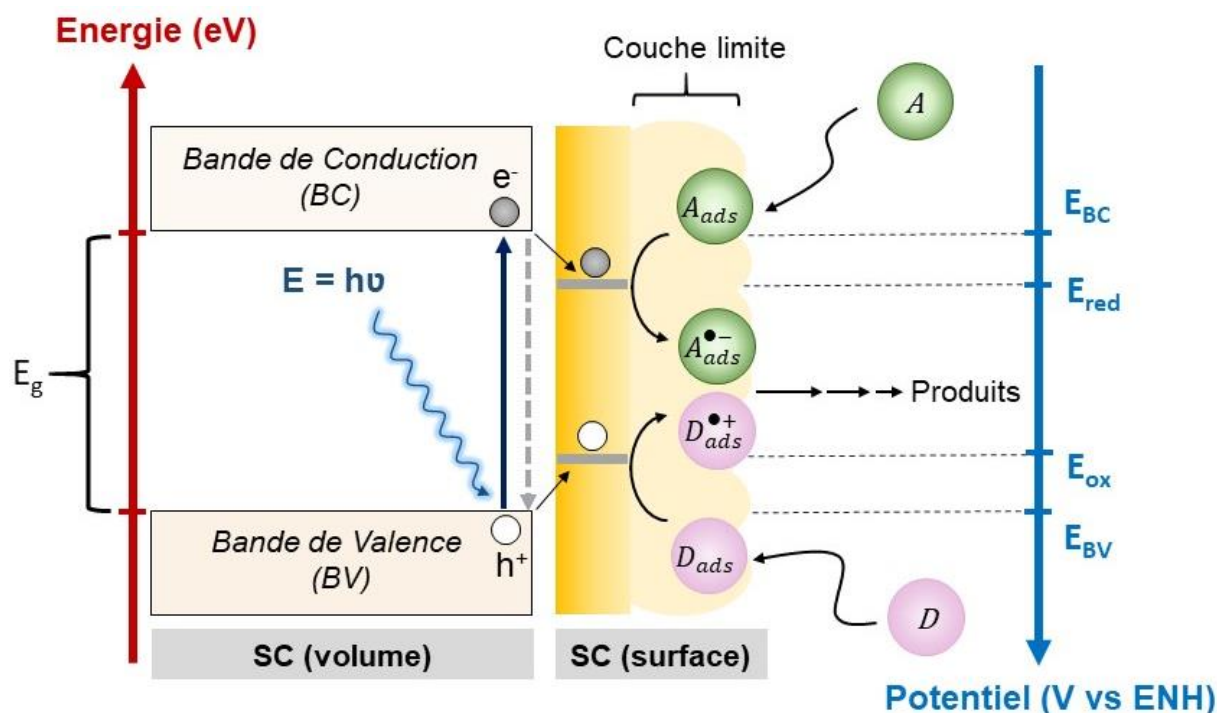


Figure I.8. Mécanisme général de la photocatalyse.

Le comportement d'un photocatalyseur fait appel à la théorie des bandes d'énergie. Plus précisément, sous irradiation lumineuse, le semi-conducteur est tout d'abord photo-excité par absorption de photons. L'énergie des photons incidents doit être supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) du SC, c'est-à-dire être au moins équivalente à la différence d'énergie entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). Cette énergie se calcule par la formule de Planck (Equation I.5) :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (I.5)$$

Avec : E – l'énergie du photon (J) ; h – la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) ; ν – la fréquence du photon (Hz ou s^{-1}) ; c – la célérité de la lumière dans le vide ($3,00 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$) ; λ – la longueur d'onde du photon (m).

Généralement, les SC sont excités dans l'UV ($\lambda < 380$ nm). A la suite de la photo-excitation, un électron e^- quitte la BV formant un trou h^+ et migre vers la BC (Equation I.6) :



Pour être photocatalytiquement actives, les paires e^-/h^+ doivent migrer à la surface du SC sans se recombiner sur des défauts, en volume ou en surface. Dans le cas où les charges se recombinent, il y a réémission d'énergie sous forme de photons ou phonons (processus radiatifs) ou de chaleur. Autrement, un transfert efficace de charges piégées en surface (e_{tr}^- et h_{tr}^+) peut avoir lieu avec un oxydant A (accepteur d' e^-) et un réducteur D (donneur d' e^-) adsorbés en surface (Equations I.7-8) :



Généralement, le temps de vie des électrons est beaucoup plus court que celui des trous [95].

Une autre condition nécessaire est que les potentiels redox pour les réactions d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) se situent entre les potentiels d'énergie de la bande de valence (E_{BV}) et de la bande de conduction (E_{BC}) avec $E_{BC} < E_{red}$ et $E_{BV} > E_{ox}$ (Figure I.8).

A l'issue du transfert de charges, les espèces radicalaires formées ($A_{ads}^{\bullet-}$ et $D_{ads}^{\bullet+}$) aboutissent généralement à dégradation de polluants et/ou à la formation de composés d'intérêt sans apport de chaleur.

Plusieurs étapes se produisent lors du processus de photocatalyse hétérogène (Figure I.8) [96,97] :

- 1) Transfert par diffusion d'un ou des réactif(s) de la phase liquide à la surface du SC ;
- 2) Adsorption d'un ou des réactif(s) à la surface du SC ;
- 3) Réaction photocatalytique à la surface du SC ;
- 4) Désorption des produits de réaction ;
- 5) Transfert par diffusion des produits de réaction de la surface du SC vers la phase liquide.

L'ensemble de ces phénomènes surfaciques rend compte de la cinétique globale et donc de l'efficacité photocatalytique totale d'une réaction de photocatalyse hétérogène.

I.B.1.2. Paramètres influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène

La vitesse des réactions photocatalytiques peut être influencée par divers paramètres expérimentaux [97].

La **concentration en photocatalyseur** en suspension dans une solution de polluant à dégrader est directement proportionnelle à la vitesse de dégradation jusqu'à atteindre un palier de vitesse. Au-delà d'une certaine concentration, la vitesse de dégradation devient indépendante du fait de l'absorption totale des photons par le photocatalyseur. A très haute concentration, il peut se produire un effet « écran » induit par les particules en excès qui limitent l'absorption des photons. En conséquence, la concentration de catalyseur doit être choisie de façon optimale afin d'éviter un excès de particules et d'assurer l'absorption totale des photons.

L'**énergie du photon** incident doit être au moins supérieure ou égale au gap optique du semi-conducteur afin de générer des charges e^-/h^+ (Equation 1.5). De plus, les polluants ne doivent pas absorber de photons dans la même gamme de longueurs d'onde afin de conserver la photo-activation exclusive du photocatalyseur pour avoir un réel régime de catalyse hétérogène. Le **flux de photons** est également proportionnel à la vitesse de réaction. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur de flux lumineux, la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée du flux. La puissance lumineuse optimale se situe donc dans le domaine où la vitesse est directement proportionnelle au flux de photons.

La **concentration initiale en réactif** impacte la vitesse de réaction. De manière générale, la cinétique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, avec la vitesse de dégradation r variant proportionnellement avec le taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le réactif :

$$r = k\theta = k\left(\frac{K.C}{1+K.C}\right) \quad (1.9)$$

k représente la constante cinétique de la réaction, K est la constante d'équilibre d'adsorption et C désigne la concentration du réactif en milieu aqueux. Pour de faibles concentrations ($C < 10^{-3}$ mmol/L ; $KC \ll 1$), la réaction suit un comportement d'ordre 1. Pour des milieux plus concentrés ($C > 5 \cdot 10^{-3}$ mmol/L ; $KC \gg 1$), la vitesse de réaction atteint un maximum avec l'apparition d'un palier (ordre 0).

La **nature de l'atmosphère** du milieu photocatalytique a un impact crucial dans les réactions d'oxydo-réduction. En particulier, la présence et la teneur en oxygène, accepteur d'électrons, modifie fortement la vitesse de dégradation de composés organiques [98].

De façon générale, la **température** n'influence pas la vitesse de dégradation de réactif sur la gamme 20-80°C du fait de l'activation photonique. Toutefois, à basse température ($T < 0^\circ\text{C}$), cette vitesse tend à diminuer en raison notamment de la désorption des produits qui devient l'étape limitante. A haute température ($T > 80^\circ\text{C}$), c'est la phase d'adsorption du réactif qui constitue l'étape limitante, ce qui a tendance à décroître sa vitesse de dégradation.

Enfin, le **pH** modifie les charges surfaciques du réactif et du matériau semi-conducteur, ce qui a également pour conséquence de modifier l'adsorption du réactif à la surface du semi-conducteur [99].

I.B.1.3. Historique et semi-conducteurs usuels

Si la photocatalyse a été découverte au début du 20^{ème} siècle avec les travaux de J. Plotnikow en 1910 [100] et M. Landau en 1912-1913 [101,102], la photocatalyse hétérogène s'est particulièrement développée dans les années 1980 [103]. Ainsi, après plus d'un siècle de développement, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés.

Dans une revue publiée par Sordello *et al* (2022) [104], les auteurs distinguent quatre périodes principales de développement des photocatalyseurs :

- **Jusqu'en 1980** : lors de ces années pionnières, l'attention des chercheurs était principalement portée sur l'étude des mécanismes photocatalytiques dans les semi-conducteurs purs, principalement des oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , ...) [105–108] ou encore des sulfures comme CdS [109] ;
- **1981-1995** : les recherches sur la photocatalyse se sont caractérisées par l'association d'un semi-conducteur (principalement le TiO_2 , absorbant dans l'UV) avec des métaux en surface (co-catalyseurs) ou insérés au sein de la structure cristalline du SC (dopage), le but étant de décaler l'absorption du SC vers la lumière visible et/ou d'améliorer la séparation des charges photo-générées [110] ;
- **1996-2010** : la recherche a concerné le dopage de SC par des espèces non-métalliques (C, N, F, ...) [111–113] et/ou des lacunes d'oxygène [114]. C'est également lors de cette période que les hétérostructures (association de deux ou plusieurs SC, comme TiO_2/CdS [115]) ont émergé. Aussi, les photocatalyseurs $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et BiVO_4 ont bénéficié d'un intérêt particulier ;
- **2011-présent** : les travaux se focalisent de plus en plus sur la décoration en surface des SC avec des métaux pour obtenir des effets de résonance de plasmons [116,117], ainsi que des associations de photocatalyseurs avec des matériaux à base de carbone (graphène, C_3N_4 , puits quantique de carbone) [118–120]. Le TiO_2 , combiné avec d'autres matériaux, reste le semi-conducteur à base d'oxyde le plus étudié. De nombreux éléments d'association sont considérés : Mo, Cd, In, Ga, Ag, Zn, Cu, Fe, Ce, W, C, N, F, S etc., quand bien même il est de plus en plus suggéré d'utiliser des éléments abondants et peu coûteux.

Ainsi, le large éventail dans le choix du photocatalyseur fait entrevoir des utilisations de longueurs d'ondes (Figure I.9) ainsi que des champs d'application variés.

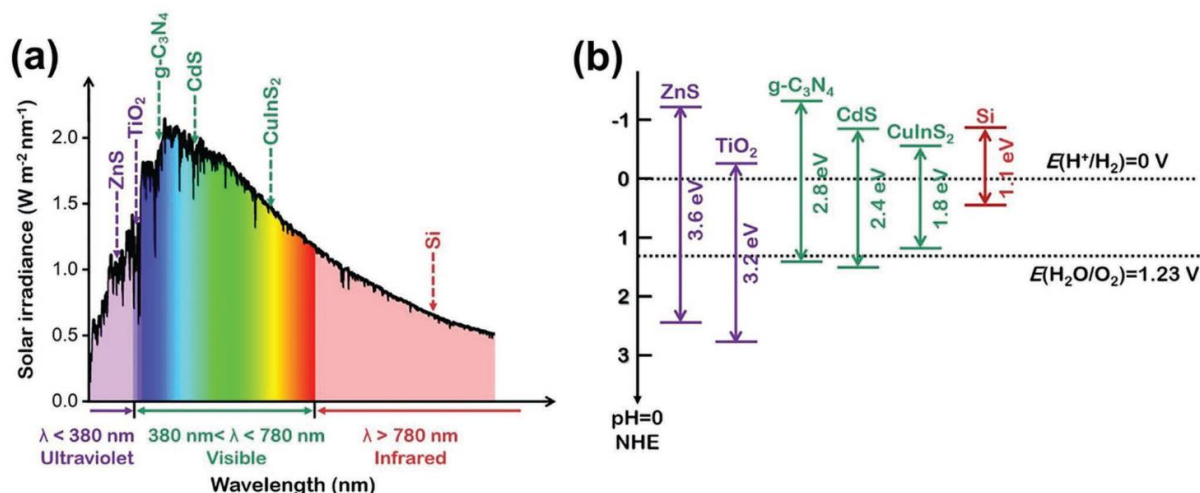


Figure 1.9. Spectre solaire (a) et positions des bandes interdites de photocatalyseurs semi-conducteurs typiques pour la production de H_2 et d' O_2 (b) [121].

I.B.1.4. Champs d'application : environnement et énergie

a. Applications à la dépollution

La photocatalyse est traditionnellement employée dans des applications environnementales pour la dégradation des polluants organiques ou inorganiques en phase liquide ou gazeuse. Généralement, ces réactions ont lieu sous air.

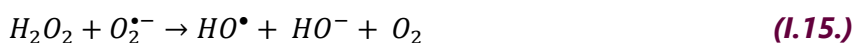
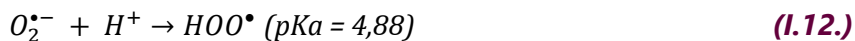
Concernant la dégradation de composés inorganiques, il est possible d'éliminer des hétéroatomes en les oxydant à leur degré d'oxydation maximal. Il est également possible de réduire des ions métalliques si leur potentiel redox le permet (Equation I.10) [122].



La présence d'oxygène et d'eau ont un rôle prépondérant quant à la dégradation de composés organiques. En effet, il est communément admis que l'oxygène dissous est accepteur d' e^- et de ce fait est réduit en radical $O_2^{\bullet-}$ [123,124] :



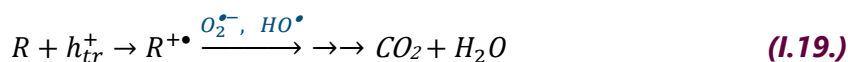
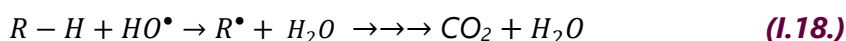
Selon le pH, le superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut être protoné en radical hydroperoxyde HOO^\bullet (Equation I.12), puis éventuellement se recombiner en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Equation I.13), et former le radical HO^\bullet (Equations I.14-15) :



L'eau et les ions HO^- sont généralement des donneurs d' e^- , s'oxydant avec un trou h^+ pour former le radical HO^\bullet :



Les polluants organiques R peuvent réagir avec les radicaux HO^\bullet (Equation I.18) ou suivant leur potentiel d'oxydation réagir directement avec un trou h^+ , comme c'est le cas des acides carboxyliques (Equation I.19) [125].



Ainsi, la photocatalyse hétérogène permet d'oxyder des composés organiques en composés intermédiaires, jusqu'à l'oxydation complète en CO_2 et H_2O . On parle alors de minéralisation.

Sur le même principe, la photocatalyse permet également de détruire des microorganismes pathogènes (bactéries, virus etc.) en milieu aqueux. A titre d'exemple, des photocatalyseurs à base de TiO_2 ont permis l'inactivation d'*Escherichia Coli* ou encore d'*Aspergillus Niger* [126–131].

b. Applications à la synthèse de produits à valeur ajoutée

L'application de la photocatalyse hétérogène pour la synthèse de composés d'intérêt est beaucoup plus rare que les thématiques de dégradation de polluants. En effet, les réactions photocatalytiques sont généralement non sélectives, particulièrement en milieu aqueux [132]. Une autre raison qui peut expliquer la rareté de ce type de travaux est le fait que les réactions se déroulent majoritairement en l'absence d'oxygène, ce qui est plus contraignant au niveau de la mise en place du réacteur photocatalytique.

Néanmoins, si ces dernières années la synthèse de composés organiques par photocatalyse reste très peu explorée, la production de dihydrogène (H_2) attire de plus en plus l'attention (Figure I.10) [104]. En effet, la demande en dihydrogène ne cesse d'augmenter, notamment pour ses propriétés de vecteur énergétique : en combinant de l' O_2 et du H_2 dans une pile à combustible, il est possible de produire simultanément de l'électricité et de la chaleur avec dégagement d'eau comme seul sous-produit. Cependant, tout comme le C_2H_4 , la synthèse d' H_2 repose sur le craquage de ressources pétrolières à haute température (700-900°C) ; ainsi la photocatalyse s'avère être un procédé de synthèse alternatif prometteur de par l'utilisation de conditions ambiantes et de ressources renouvelables de type biomasse [133,134].

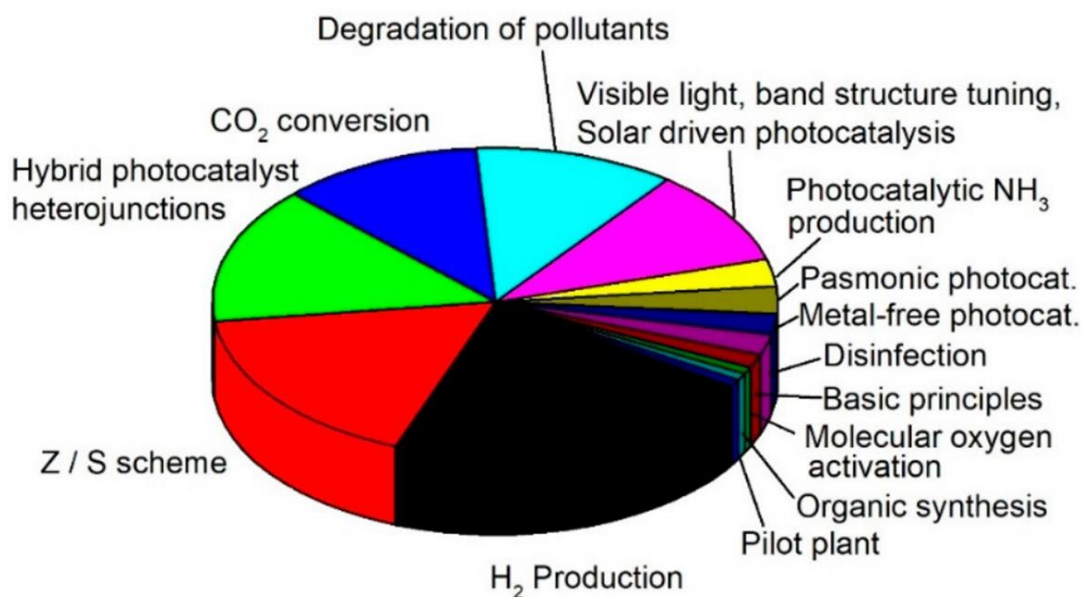


Figure 1.10. Sujets de recherche principalement abordés en photocatalyse sur la période 2017-2021 [104].

Sous l'impulsion des travaux de dissociation photoélectrochimique de l'eau réalisés par Fujishima et Honda en 1972 [135], le craquage direct de l'eau (en anglais : *water splitting*) a été intensément étudié par photocatalyse pour la production de O_2 ($H_2O + 2h^+ \rightarrow 0,5 O_2 + 2H^+$) et H_2 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), la plupart du temps avec des photocatalyseurs à base TiO_2 [136]. Cependant, le *water splitting* demeure difficile à mettre en œuvre aussi bien sous lumière UV ou que visible. Cela s'explique notamment par la réversibilité de la réaction entre H_2 et O_2 , ainsi que des limitations thermodynamiques et cinétiques comme la recombinaison rapide des paires e^-/h^+ . Si l'utilisation de co-catalyseurs métalliques (Pt, Au, Cu, Ni...) permet d'améliorer la production de H_2 en optimisant la séparation des charges, l'emploi d'agents sacrificiels a également fait ses preuves [133,137] (Figure 1.11, i et ii). Ces espèces « donneuses d'électrons » peuvent s'oxyder plus facilement que l'eau et de manière irréversible avec les h^+ photo-générés ou bien avec les radicaux $\cdot OH$ formés selon l'Equation 1.16. Les électrons sont alors mieux séparés et disponibles pour produire le H_2 . En particulier, l'utilisation d'espèces organiques $C_xH_yO_z$ (également sources de protons), comme les alcools, les acides ou les sucres sont des bons candidats pour la production d'hydrogène ; ce type de réaction est appelé « *photoreforming* » (Figure 1.11, i et iv), terme qu'on pourrait traduire par « valorisation de composés organiques en H_2 ». Contrairement à l'oxydation traditionnelle de la biomasse (Figure 1.11, iii et iv), le *photoreforming* a lieu en milieu anaérobie [138–140].

De plus, comme il a été vu en Partie I.A.3.3.b, la communauté des sciences photocatalytiques porte de plus en plus d'intérêt à la conversion du CO_2 . Pour rappel, la photo-réduction du CO_2 aboutit en général à des produits C1 comme CO , $HCOOH$, CH_3OH et CH_4 [67,72].

Quant à la production photocatalytique d'éthylène, elle est extrêmement peu étudiée. Dans la majorité des articles de la littérature, le C_2H_4 est présenté comme un polluant qu'on cherche à oxyder [141,142]. Néanmoins, les thématiques de production de H_2 à partir de composés organiques présentent un point de départ stratégique pour l'établissement d'un état de l'art au sujet de la formation d'éthylène par photocatalyse.

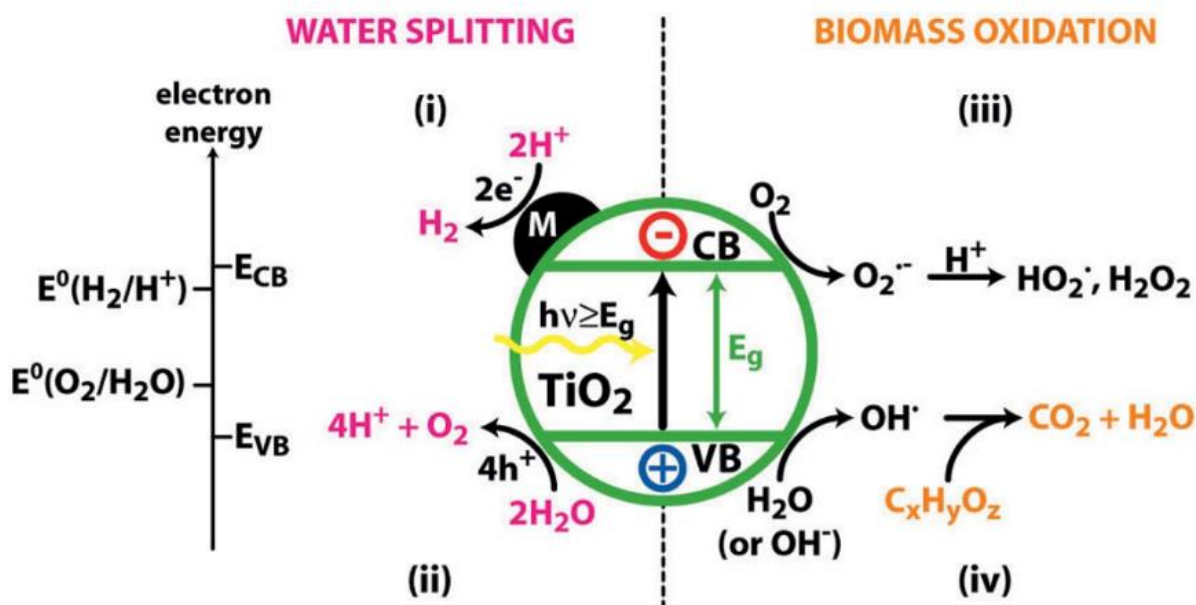


Figure 1.11. Représentation schématique du « water splitting » (sous atmosphère inerte - i et ii), de l'oxydation de la biomasse (sous atmosphère riche en oxygène - iii et iv) ainsi que du « photoreforming » (sous atmosphère inerte - i et iv) sur photocatalyseur M/TiO_2 sous illumination. [133,143].

Les photocatalyseurs à base de TiO_2 demeurent les plus étudiés pour ces types d'application. Ainsi, avant de nous intéresser en détail aux procédés photocatalytiques de l'état de l'art permettant la formation d'éthylène à partir de composés organiques $C_xH_yO_z$, nous nous intéresserons plus particulièrement aux caractéristiques des matériaux à base de TiO_2 .

I.B.2. Photocatalyseurs à base TiO_2

I.B.2.1. Le TiO_2 pour la photocatalyse

Le TiO_2 compte parmi les oxydes métalliques les plus étudiés. Abondant, peu coûteux, non toxique et chimiquement stable, il est employé dans de nombreuses applications à grande échelle par exemple en tant que pigment blanc. Mais ces dernières années, l'attractivité du dioxyde de titane est essentiellement liée à ses excellentes propriétés photo-chimiques et photo-physiques. Employé dans les cellules photovoltaïques dites « de Grätzel » [144], il est aussi le semi-conducteur ayant suscité le plus d'intérêt dans l'histoire de la photocatalyse, avec une efficacité marquée pour l'abatement de certains polluants [145] ou comme agent biocide [146]. Depuis la découverte décisive en 1972 de la photolyse de l'eau en H_2 et O_2 par photoélectrocatalyse [135], le TiO_2 est devenu un système d'intérêt pour des applications dans le domaine de l'énergie.

Le dioxyde de titane est employé en photocatalyse sous forme de particules nanométriques (<100 nm), afin de maximiser sa surface spécifique et donc d'avoir une surface d'échange plus grande avec les réactifs. En outre, la taille des nanoparticules permet une absorption plus efficace de la lumière et donc une meilleure activité photocatalytique.

Les caractéristiques du TiO_2 influençant ses propriétés photocatalytiques sont revues ci-après.

a. Propriétés structurales, électroniques et optiques

A l'état naturel, le TiO_2 cristallise majoritairement sous trois phases : le rutile (stable), l'anatase (métastable) et la brookite (métastable). Les caractéristiques principales de ces trois polymorphes sont présentées en Tableau I.3. Toutes ces structures sont constituées d'octaèdres TiO_6 avec un empilement qui leur est propre, où chaque ion Ti^{4+} est entouré par un octaèdre de six ions O^{2-} (Figure I.12). Si l'anatase et le rutile sont les deux formes de TiO_2 les plus étudiées, il existe également d'autres phases cristallines formées synthétiquement sous hautes pressions comme le TiO_2 -B [147].

A l'échelle macroscopique, le rutile est considéré comme la phase la plus stable. En revanche, c'est la phase anatase qui est favorisée à l'échelle nanométrique, du fait d'énergies de surface plus basses [147–149]. L'anatase peut subir une transition de phase irréversible vers le rutile sous air et à haute température. Cette transition anatase-rutile dépend essentiellement de la taille du TiO_2 : dans un matériau massif, l'anatase évolue en rutile à $\sim 600^\circ\text{C}$, tandis que la température de transition varie entre 400 et $1\,200^\circ\text{C}$ lorsque l'on considère des nanoparticules [150].

Tableau I.3. Propriétés structurales, électroniques et optiques du TiO_2 [151].

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I41/amd$	$Pcab$
Paramètres de maille (Å)	a = 4,5933 b = – c = 2,9592	a = 3,7852 b = – c = 9,5139	a = 9,1819 b = 4,4558 c = 5,1429
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4,24	3,83	4,17
Energie de bande interdite (eV)	3,0	3,2	3,1-3,4

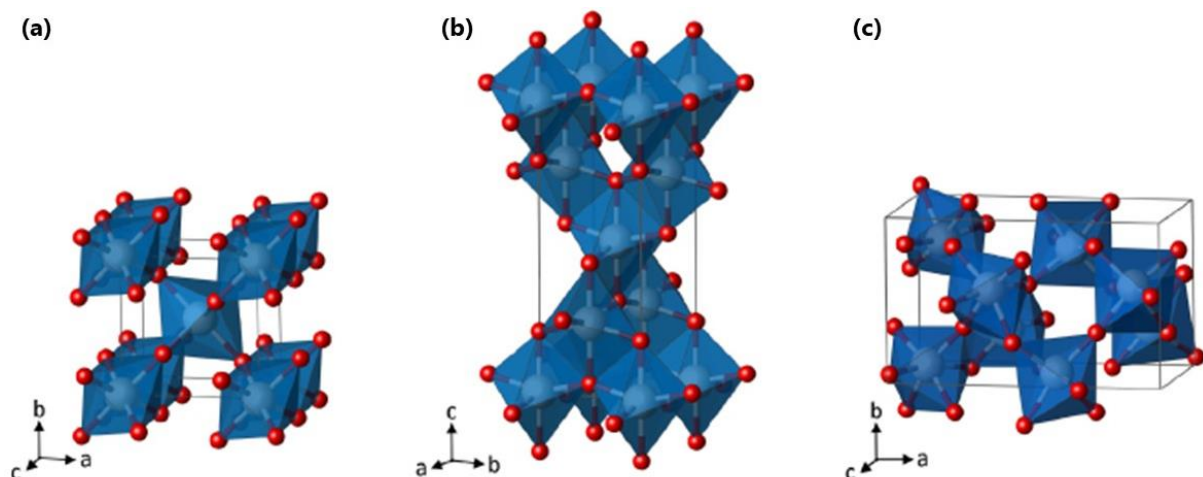


Figure I.12. Structures cristallines du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c). Les atomes de Ti sont représentés en bleu, les atomes d'O en rouge.

Les propriétés électroniques et optiques du dioxyde de titane dépendent de son état cristallin. L'énergie de bande interdite du rutile est « directe » ($E_g = 3,0$ eV soit $\lambda = 411$ nm), tandis que

celle de l'anatase est « indirecte » ($E_g = 3,2$ eV soit $\lambda = 384$ nm). Ainsi, ces deux phases absorbent principalement les photons UVA (400-315 nm).

b. Paramètres physico-chimiques du TiO_2 influençant la cinétique de photocatalyse

L'activité photocatalytique du TiO_2 dépend de ses propriétés intrinsèques, principalement de sa taille et de sa structure cristalline. L'influence de ces deux paramètres physico-chimiques est revue ci-après.

Effet de la taille du TiO_2

La taille des particules de TiO_2 influence l'activité photocatalytique. Cette taille est directement reliée à la surface spécifique, qui elle détermine le nombre de sites d'adsorption des réactifs. De nombreux auteurs ont comparé l'activité photocatalytique de nanoparticules de TiO_2 de différentes tailles. De manière générale, une taille inférieure à 30 nm favorise la photo-activité [152,153]. La valeur optimale de taille de TiO_2 varie selon les auteurs et la nature du polluant. Utilisant la technique de dynamique des porteurs de charges résolue en temps (TRMC), Carneiro *et al* ont étudié la dépendance du temps de vie des électrons avec la taille de particules de TiO_2 anatase [154]. Les auteurs ont constaté une décroissance plus rapide des charges photogénérées dans des particules de faible taille. En faisant l'hypothèse que cette décroissance est causée par le piégeage efficace des électrons de la bande de conduction, ces résultats indiquent que des échantillons en-dessous d'un diamètre moyen de 15 nm contiennent une plus large concentration en sites de piégeage efficace comparé à des particules de taille plus importante. Murakami *et al* rapportent également que pour des particules anatase, l'intensité maximale du signal TRMC à 600 nm (associé au nombre de charges photogénérées) augmente lorsque la taille des nanomatériaux décroît de 40 à 6 nm [155]. Cela suggère un processus de piégeage des électrons plus efficace pour des particules de plus petite taille et de surface spécifique plus importante. De plus, Lin *et al* ont étudié des particules anatase de 3,8 à 29 nm pour la photo-dégradation de 2-chlorophénol sous UV, et notent que la vitesse de disparition du polluant augmente lorsque la taille des particules diminue [156]. Les auteurs ont également noté une diminution du gap optique quand la taille diminue de 29 à 17 nm. Au contraire, la valeur du gap optique s'accroît lorsque la taille de particule augmente de 3,8 à 5,7 nm.

Ainsi, la taille et la surface spécifique des particules de TiO_2 influencent l'efficacité du piégeage des charges photo-générées ainsi que l'énergie de bande interdite du photocatalyseur. La taille du TiO_2 définit également la capacité du matériau à adsorber les espèces réactives en surface.

Effet de la structure cristalline

Malgré la bande interdite de l'anatase (3,2 eV) plus large que celle du rutile (3,0 eV), la phase anatase est généralement considérée comme la plus photo-active parmi le rutile et la brookite [150]. Cela est attribué à une durée de vie des charges plus importante pour l'anatase du fait

de sa bande interdite indirecte et de leur migration plus rapide jusqu'à la surface du semi-conducteur [157]. De plus, le niveau de l'énergie de Fermi est légèrement plus élevé dans la phase anatase, induisant une baisse d'affinité avec l'oxygène et une augmentation du nombre de groupements hydroxyles à la surface. Ces phénomènes contribuent à une séparation des charges et donc à une activité photocatalytique plus importante. Le taux de recombinaisons des charges e^-/h^+ dans le rutile résulte généralement de la taille des grains typiquement plus large avec cette structure, diminuant ainsi sa capacité à adsorber des espèces en surface.

Toutefois, le mélange des phases anatase et rutile s'avère généralement plus efficace comparé aux phases anatase et rutile pures [158–160]. Le P25 (TiO_2 commercial de chez Evonik, anciennement Degussa), comprend environ 75 à 80% d'anatase et 20 à 25% de rutile. Ce photocatalyseur est plus efficace photocatalytiquement que d'autres catalyseurs tels que UV100 (100% anatase, Hombikat) et PC105 (100% anatase, Millennium inorganic chemicals) [161]. La meilleure performance de ce système bi-phasique est attribuée à la présence d'une hétérojonction entre l'anatase et le rutile. Cette interface permettrait le transfert d'électrons de la bande de conduction de l'anatase vers celle du rutile, du fait de la position de cette dernière en dessous de celle de l'anatase [158,162] (Figure I.13a). Ainsi, la séparation des charges est améliorée. Un second mécanisme peut expliquer ce gain d'efficacité de par l'absorption de photons étendue dans la gamme du visible avec la phase rutile, augmentant la densité de charges. Aussi, les électrons générés par la phase rutile seraient transférés à la bande de conduction de l'anatase, ce qui diminue encore une fois la séparation des charges et ainsi la probabilité de recombinaison des paires électrons-trous (Figure I.13b).

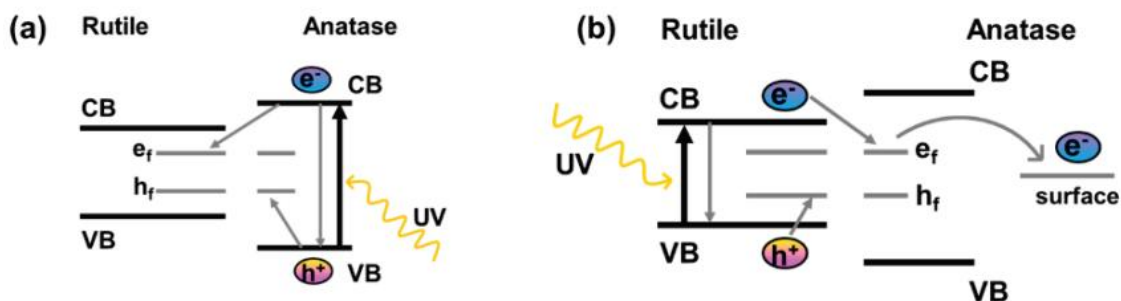


Figure I.13. Propositions de mécanismes synergétiques impliqués par la présence d'une hétérojonction anatase-rutile. Adapté de [158].

Néanmoins, certains auteurs comme Ohtani *et al* [163] ont montré que les phases anatase et rutile du TiO_2 P25 ont pu être isolées et concluent en l'absence d'un éventuel effet synergétique entre les deux phases. Ainsi, des controverses demeurent au sujet la microstructure du P25 et l'explication de l'activité supérieure du mélange des phases anatase et rutile reste encore aujourd'hui débattu [164].

I.B.2.2. Modifications du TiO_2 en vue de l'amélioration de son activité photocatalytique

Malgré de nombreux avantages, le TiO_2 et plus particulièrement la phase anatase présentent quelques limitations. Premièrement, avec un gap optique large (3,2 eV pour l'anatase), le dioxyde de titane pur ne peut être activé que par irradiation UV. Or cette gamme de longueur d'onde ne représente que 3 à 4% du spectre d'énergie solaire, tandis que la lumière visible constitue environ 48% de ce spectre [111]. De ce fait, un large pan de la recherche en photocatalyse est voué à accroître l'absorption de la lumière visible par TiO_2 . Deuxièmement, le TiO_2 est sujet à des phénomènes de recombinaison des charges, ce qui limite son activité photocatalytique. Il existe diverses stratégies en vue de l'amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO_2 , telles que le couplage avec un second semi-conducteur (hétérojonction), la modification par ajout de métaux (nobles ou non), ou encore le dopage.

a. Construction d'hétérojonctions de surface

La construction d'hétérojonctions de surface s'est avérée être une stratégie prometteuse afin de promouvoir l'activité photocatalytique de matériaux à base TiO_2 . Ce type d'interface permet de faciliter le transfert de charges et de limiter la recombinaison des paires électrons-trous photogénérées [165].

A l'échelle nanométrique, un couplage entre deux semi-conducteurs peut conduire à la création d'une hétérojonction. Les électrons et les trous générés par les deux semi-conducteurs sont séparés à l'interface de l'hétérojonction, en raison des différentes structures de bande d'énergie des deux SC. Les e^- sont transférés du semi-conducteur à la bande de conduction la plus négative au semi-conducteur à la bande de conduction la plus positive. Les h^+ photogénérés sont transférés du semi-conducteur avec la bande de valence la plus positive au semi-conducteur à la bande de valence la plus négative [166]. Différents types d'hétérojonctions peuvent être envisagés, dépendant de la position et de la largeur des bandes interdites des deux semi-conducteurs (type I, type II et type III, Figure I.14) [167].

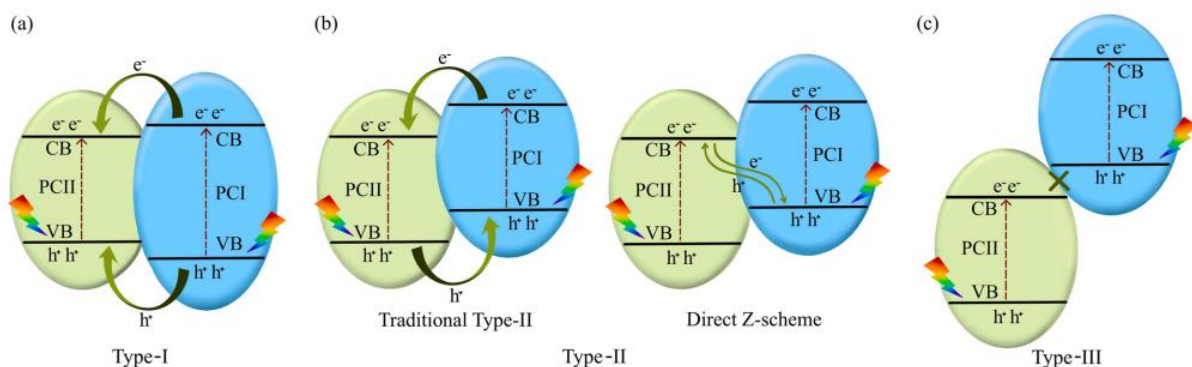


Figure I.14. Transferts de charges au sein des hétérojonctions de type I (a), type II (b) et type III (c) [167].

Les photocatalyseurs hétérogènes utilisent principalement TiO_2 , ZnO , CdS et Fe_2O_3 . L'association de deux semi-conducteurs de structure de bande adaptée permet ainsi de réduire

la recombinaison des paires e^-/h^+ , d'améliorer l'absorption dans le visible et la migration des charges photogénérées [168].

On trouve également dans la littérature des stratégies d'association de semi-conducteurs avec des architectures carbonées. Par exemple, des hétérojonctions entre TiO_2 et nanotubes de carbone [169–171], graphène [172–174] ou encore carbone graphitique [82,175] ont permis la séparation des charges via une jonction Schottky entre le TiO_2 et les matériaux nanocarbonés très conducteurs. Les nanostructures carbonées facilitent également l'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.

b. Dopage cationique et anionique

La stratégie de dopage du TiO_2 vise à modifier son absorption vers le domaine du visible. Il s'agit d'insérer au sein du réseau de TiO_2 des métaux (dopage cationique) ou des atomes non métalliques (dopage anionique), ce qui permet d'introduire des niveaux énergétiques localisés entre la bande de valence et la bande de conduction du TiO_2 . Parmi les éléments de dopage, l'azote N [111,126,176], le carbone C [177,178], le fluor F [112,179], le fer Fe [74,127,180] ou encore le cuivre Cu [181,182] se sont montrés particulièrement efficaces pour une amélioration de l'absorption du TiO_2 vers le visible.

c. Modifications surfaciques avec des co-catalyseurs métalliques

L'ajout de co-catalyseurs métalliques M en surface du TiO_2 , de manière créer une interface M/ TiO_2 peut être favorable aux réactions photocatalytiques [103]. On parle alors de modifications surfaciques du TiO_2 . Les métaux comprennent aussi bien des métaux nobles (Pt, Au, Ag...) que des métaux plus abondants tels que les métaux de transition (Cu, Ni, Fe...).

Les co-catalyseurs métalliques sont des accepteurs d'électrons. Si le niveau de Fermi de ces métaux est plus faible que celui du TiO_2 , les électrons photogénérés par TiO_2 peuvent migrer de sa bande de conduction vers le métal. Le métal agit alors un « puits » d'électrons. Ce phénomène crée une interface appelée « barrière Schottky » et diminue considérablement la recombinaison des paires e^-/h^+ [183,184]. Ce type de modification est particulièrement utilisé dans les réactions de réduction, en particulier de H^+ vers H_2 , du fait du transfert des électrons vers le milieu de réaction (Figure I.15a).

Un autre effet intéressant, le phénomène de plasmons de surface (effet SPR – Surface Plasmon Resonance) peut être induit du fait de l'ajout de métaux nobles ou semi-nobles (Ag, Au, Pt, Pd, Cu). L'effet SPR est obtenu lorsque la lumière visible interagit avec les électrons libres d'une structure métallique, ce qui a pour conséquence leur oscillation : on parle alors de plasmons de surface libres à la surface du métal. L'existence de cette bande de résonance absorbant dans le domaine du visible permet d'accroître l'activité photocatalytique sous lumière visible, probablement du fait d'un transfert efficace des électrons du métal vers la bande de conduction du TiO_2 (Figure I.15b) [185].

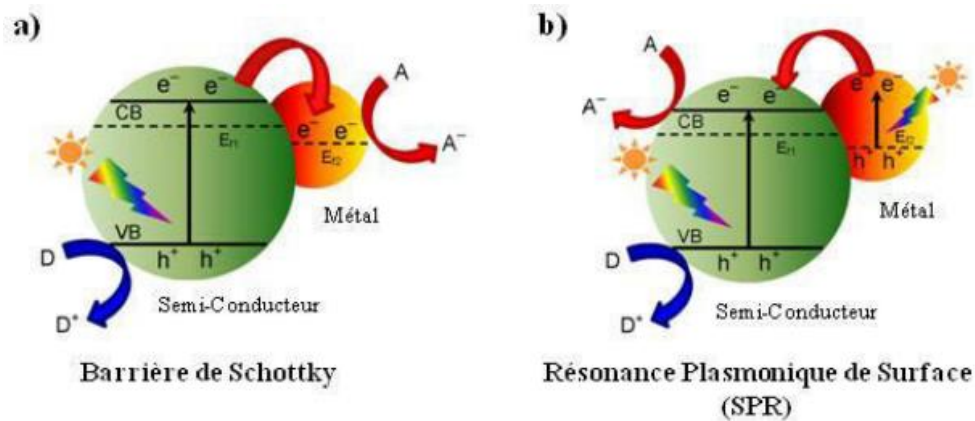


Figure 1.15. Hétérojonctions métal/semi-conducteur : barrière Schottky (a) et résonance plasmonique de surface induite sous lumière visible (b) [186].

Considérant la rareté et le coût élevé des métaux nobles, des co-catalyseurs métalliques plus abondants tels que Cu, Co et Ni ont été particulièrement développés ces dernières années. Ainsi, par la suite, il est détaillé particulièrement l'emploi de photocatalyseurs TiO_2 modifiés en surface par des espèces cuivre.

1.B.2.3. Modifications surfaciques du TiO_2 : le cas du cuivre

Ces dernières décennies, les photocatalyseurs à base de cuivre ont reçus beaucoup d'attention quant aux réactions photocatalytiques de réduction du CO_2 et de la production de H_2 . Le cuivre Cu est un métal de transition 3d avec différents états d'oxydation. Au sein des catalyseurs à base de TiO_2 , on retrouve aussi bien le cuivre sous forme d'oxydes CuO et Cu_2O que de métal Cu^0 [187].

Sous forme métallique, le cuivre Cu^0 est un matériau prometteur sous UV et/ou sous visible, au même titre que des métaux nobles de Au ou Ag, ceci en raison de la séparation des charges qu'ils induisent au contact du TiO_2 (barrière Schottky) ainsi qu'à l'effet SPR [188]. En revanche, le cuivre métallique en tant que sensibilisateur plasmon a une utilité limitée sous atmosphère ambiante, du fait de sa facilité à s'oxyder sous air. De ce fait, il a tendance à perdre ses propriétés de résonance plasmon lorsqu'il est exposé à un milieu oxygéné [189]. Au contraire, en condition anaérobie, les nanoparticules Cu_xO_y au contact de TiO_2 ont tendance à se réduire en Cu^0 , grâce aux électrons générés par TiO_2 [187,190,191] (Figure 1.16).

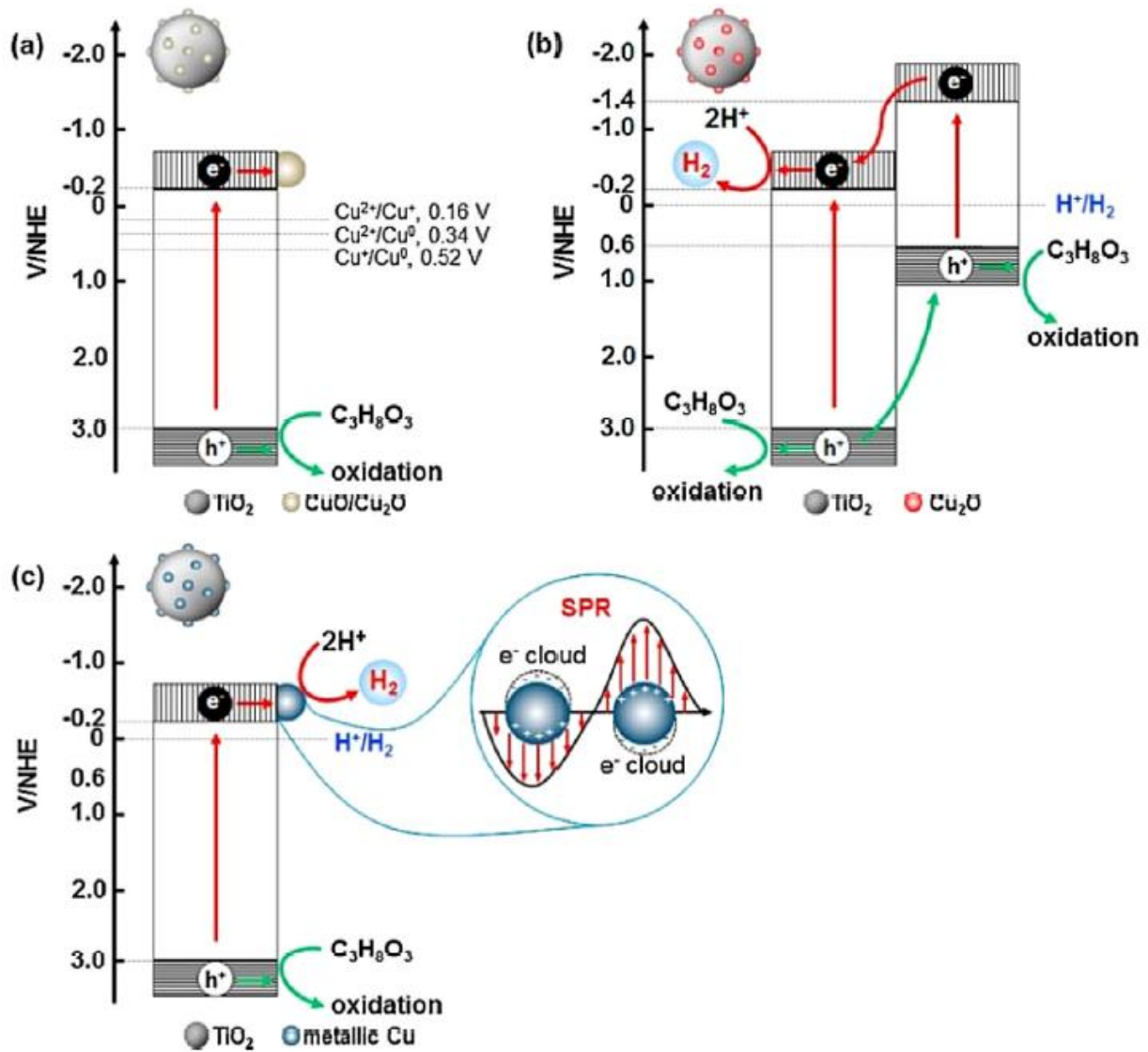


Figure I.16. Mécanismes de génération de H_2 pour : Cu_xO_y/TiO_2 (a) ; Cu_2O/TiO_2 à la suite d'une réduction de Cu_xO_y en Cu_2O (b), Cu^0/TiO_2 (c) [191].

L'association de TiO_2 avec CuO et/ou Cu_2O constitue une hétérojonction qui permet d'améliorer la séparation des charges [192,193]. En effet, les oxydes Cu_xO_y sont des semi-conducteurs absorbant dans le visible (respectivement $E_g \sim 2,2$ eV et 1,2 eV pour Cu_2O et CuO) [187]. Des exemples de transfert d'électrons induit par ces hétérojonctions sont présentés en Figure I.17. L'efficacité des transferts d'électrons au sein d'hétérostructures Cu_xO_y/TiO_2 dépend donc de la nature des photons appliquée.

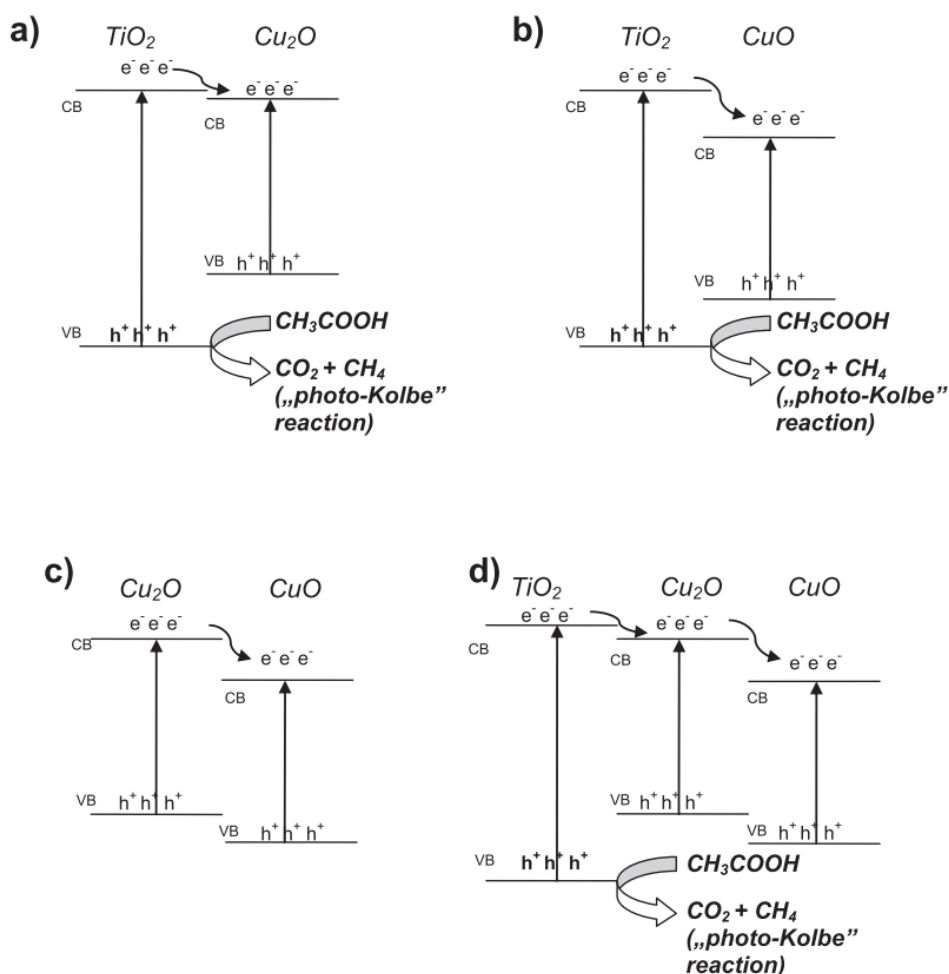


Figure I.17. Mécanismes de transferts d'électrons impliqués dans les photocatalyseurs TiO₂ modifiés par des oxydes de cuivre CuO et Cu₂O. La réaction étudiée est la décarboxylation d'acide acétique en l'absence d'oxygène [194].

I.B.3. Etat de l'art sur la production photocatalytique d'éthylène à partir de composés organiques

Cette section est consacrée à l'état de l'art de la production d'éthylène par photocatalyse à partir de composés organiques. Les procédés recensés se limitent à la photocatalyse pure, les travaux portant sur la photoélectrocatalyse ne seront donc pas abordés.

La méthodologie de recherche bibliographique s'établit selon deux axes qui s'entrecroisent :

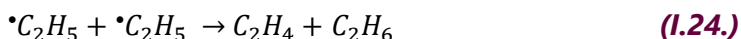
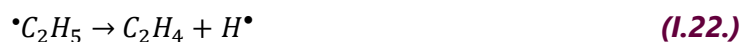
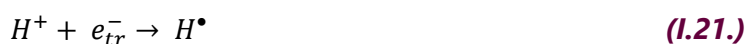
- **La production photocatalytique de C₂H₄** s'inspirant des technologies alternatives au vapocraquage d'hydrocarbures, abordées en Partie I.A.3 :
 - A partir d'alcane (déshydrogénation de l'éthane, couplage du méthane) ;
 - A partir d'alcool (déshydratation de l'éthanol).
- **La valorisation de composés organiques issus de la biomasse** initialement pour la production de H₂ (*photoreforming*), introduite en Partie I.B.1.4, (éthanol, acides carboxyliques, sucres).

A noter que la photo-réduction du CO₂ en C₂H₄ a déjà été abordée en Partie I.A.3.3.b, où il a été souligné la difficulté d'une telle réaction liée à un couplage C-C nécessitant 12 protons et électrons. Le CO₂ étant une molécule inorganique, cette voie ne sera pas décrite dans le présent état de l'art.

I.B.3.1. A partir d'alcane

a. Déshydrogénation photocatalytique de l'éthane

La déshydrogénation efficace de l'éthane pour la production d'éthylène à température ambiante constituerait une avancée scientifique significative. Toutefois, la photocatalyse hétérogène du C₂H₆ en milieu inerte aboutit généralement à une production de H₂ accompagnée de dépôts carbonés : l'équipe de A. Tóth a travaillé entre 2016 et 2017 avec co-catalyseurs de métaux nobles M (M= Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Au) sur TiO₂, mais il n'a pas été détecté de C₂H₄ [195,196]. A noter en revanche que plus récemment, Singh *et al* (2022) ont décelé une production notable de C₂H₄ à partir de C₂H₆ avec une sélectivité supérieure à 17% en utilisant un photocatalyseur Au/TiO₂ (voir conditions de photocatalyse en Tableau I.4) – les auteurs supposent un phénomène photo-thermique provoqué par Au mais n'excluent pas la possibilité d'une déshydrogénation purement photocatalytique (Equations I.20-24) [197] :



Le mécanisme de formation de l'alcène reste néanmoins à clarifier [197].

Tableau I.4. Systèmes photocatalytiques et performances pour la conversion du C₂H₆ en C₂H₄.

Photocatalyseur	Conditions de réaction	Source lumineuse	Produits majeurs (μmol.h ⁻¹)	Produits mineurs (μmol.h ⁻¹)	Sélectivité mol. en C ₂ H ₄ (%)	Réf.
Au/TiO₂	10% C ₂ H ₆ /Ar (30 mL.min ⁻¹) 0,2 MPa, 47°C 600 mg cat.	Lampe Xe 300 W 200-800 nm (20 mW/cm ² à 254 nm)	C ₄ H ₁₀ (0,77) H ₂ (0,69) C ₂ H ₄ (0,33)	CH ₄ (0,031)	17 ^{a,b}	Singh <i>et al</i> (2022) [197]
Cu/TiO₂	Ar:C ₂ H ₆ = 9:1 0,2 MPa, 20°C 25 mg cat.	Lampe Xe 300 W UV	H ₂ (11,1) C ₂ H ₄ (10,9)	CH ₄ (0,38)	98	Song <i>et al</i> (2023) [198]
Pd/TiO₂	CO ₂ (Ar):C ₂ H ₆ = 1:1 0,2 MPa, 35°C 25 mg cat.	Lampe Xe 300 W UV	C ₂ H ₄ (5,8) H ₂ (4,1)	CO (3,0) CH ₄ (0,55)	43 ^a	Zhang <i>et al</i> (2018) [34]

^a Sélectivité en hydrocarbures (%)

^b La production molaire en C₄H₁₀ compte ici comme double

Plus récemment encore, Song *et al* (2023) ont cette fois-ci étudié la déshydrogénation photocatalytique du C₂H₆ avec Cu/TiO₂ (Cu = 1,0 %m) en l'absence d'oxygène [198]. La

conversion en C_2H_6 était de 1,7% après 1h d'irradiation UV, avec une sélectivité record en C_2H_4 de l'ordre de 98%. D'après des analyses XPS et la spectroscopie IR *in situ* par réflexion diffuse (DRIFTS) avec CO adsorbé sur Cu/TiO₂, les espèces Cu étaient majoritairement sous forme réduite Cu⁰. Il est proposé un mécanisme (Figure I.18) où une liaison C-H du C_2H_6 serait tout d'abord sélectivement activée, permettant l'adsorption et la formation d'un radical éthyle $CH_3CH_2\cdot$ en surface du catalyseur. Par oxydation avec h^+ ou $\cdot OH$ (formé à partir d'un groupement hydroxyle en surface du TiO₂ + h^+), ce radical adsorbé formerait un radical $\cdot CH_2CH_2\cdot$ formant par désorption le $CH_2=CH_2$. Les H^+ produits au cours de la réaction seraient réduits par les e^- photo-générés pour former H_2 (Equation I.23).

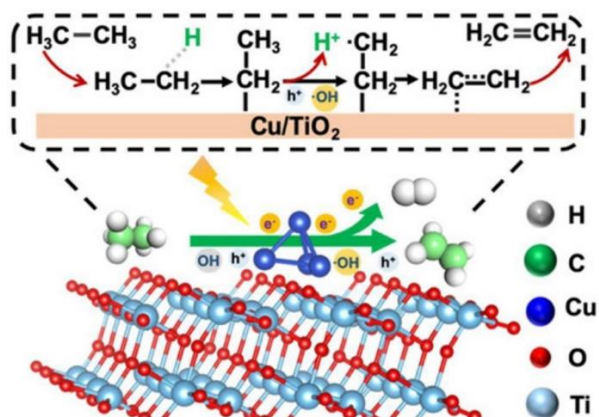


Figure I.18. Mécanisme réactionnel pour la déshydrogénation de l'éthane sur photocatalyseur Cu/TiO₂ proposé par Song *et al* [198].

Quant à la déshydrogénation photocatalytique de l'éthane par voie oxydative (ODH, voir Partie I.A.3.1.b), elle aboutit usuellement au CO₂, éthanal, acétaldéhyde et formaldéhyde par photocatalyse en présence d'O₂. Elle génère le propanal, l'éthanol et l'acétaldéhyde en présence de CO₂ comme oxydant doux [35]. Néanmoins, Zhang *et al* (2018) [34] ont montré qu'il est possible de déshydrogéner sélectivement le C_2H_6 sous CO₂ en C_2H_4 avec Pd/TiO₂ (Pd = 1%_m), selon un mécanisme comparable à Song *et al* (2023) explicité dans le paragraphe précédent [198].

b. Couplage du méthane

Hormis CO et CO₂, le produit C_2 majoritaire issu du couplage photocatalytique du méthane est généralement l'éthane C_2H_6 . La production de C_2H_4 n'est pas courante en photocatalyse, s'expliquant par la difficulté de déshydrogéner le C_2H_6 à température ambiante [41,67]. Reprenant les concepts d'OCM et NOCM décrit en Partie I.A.3.1.c, le couplage photocatalytique du CH_4 en C_2H_4 est néanmoins recherché. Le Tableau I.5 renseigne ainsi les paramètres photocatalytiques des travaux récents pour la production accrue de composés C_{2+} dont l'éthylène à partir du méthane.

Tableau I.5. Systèmes photocatalytiques et performances pour la conversion du CH₄ en composés C₂₊.

Photocatalyseur	Conditions de réaction	Source lumineuse	Produits majeurs (μmol.h ⁻¹)	Produits mineurs (μmol.h ⁻¹)	Sélectivité mol. en C ₂ H ₄ (%)	Réf.
Ag/TiO₂	CH ₄ /CO ₂ /Ar (7,5/7,5/85) 2 MPa 100 mg cat.	Lampe Xe 300 W UV-visible (84,2 mW/cm ²)	CO (115) C ₂ H ₄ (69)	-	37	Li <i>et al</i> (2019) [40]
Cu_{0,1}Pt_{0,5}/TiO₂	O ₂ /CH ₄ = 1:400, 10% CH ₄ 100 mg cat.	LED 40 W 365 nm (160 mW/cm ²)	CO ₂ (9,0) C ₂ H ₆ (6,6)	C ₂ H ₄ (0,2)	<1	Li <i>et al</i> (2020) [199]
AuPd/ZnO	CH ₄ pur 2 mg cat.	Lampe Xe 300 W 320-780 nm (600 mW/cm ²)	C ₂ H ₆ (0,035) C ₂ H ₄ (0,025)	C ₃ (0,002) CO (0,003)	40 ^a	Jiang <i>et al</i> (2021) [200]
Pd/Zn-WO₃	CH ₄ pur 77°C 2 mg cat.	Lampe Xe 300 W UV-visible (500 mW/cm ²)	H ₂ (0,12) C ₂ H ₄ (0,048) CO ₂ (0,020)	C ₂ H ₆ (0,01) C ₃ H ₆ (0,007)	75 ^a	Liu <i>et al</i> (2022) [201]

^a Sélectivité calculée sur la base du total en C₂₊(%)

Li *et al* (2019) ont développé un catalyseur Ag/TiO₂ pour le couplage du méthane en présence de CO₂ comme oxydant doux [40]. A température ambiante et sous irradiation solaire, la production en C₂H₄ était de 686 μmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ avec une sélectivité de 37%. Cette sélectivité est expliquée par la synergie entre effet plasmon de surface localisé (LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance*) créé par la lumière visible au niveau des nanoparticules Ag, combiné avec l'effet photoélectrique sur TiO₂ induit par absorption d'UV. Le transfert d'électrons chauds photo-induits d'Ag vers TiO₂ permet de former des espèces Ag⁺ (trous chauds), sites d'oxydation du CH₄ en •CH_{3,ads} puis en -CH_{2,ads} formant par couplage le CH₂=CH₂. L'ajout de CO₂ stabilise ces trous chauds et promeut donc la production d'éthylène.

Plus récemment, Jiang *et al* (2021) ont développé un catalyseur AuPd/ZnO avec C₂H₆ comme produit majoritaire [200]. De façon remarquable, l'introduction d'atomes Pd dans le réseau d'au déposé en surface du ZnO permet d'accroître drastiquement la sélectivité en C₂H₄ (de <4% à ~40%) comparé à Au/ZnO seul. L'étude sur le mécanisme suggère que l'effet plasmon induit par Au améliore la conversion de CH₄ sur ZnO, tandis que Pd promeut la déshydrogénation de CH₄ et forme les intermédiaires méthoxy et éthoxy formant eux-mêmes le C₂H₄. Le pouvoir de déshydrogénation de Pd a par la suite été confirmé par Liu *et al* (2022), qui toujours à partir de CH₄ ont obtenu une sélectivité record de 75% en C₂H₄ [201].

I.B.3.2. A partir d'éthanol

La déshydratation de l'éthanol en éthylène sous conditions ambiantes est une alternative très recherchée pour remplacer la catalyse thermique traditionnelle. Mais encore une fois, très peu de travaux rapportent une production de C₂H₄ par photocatalyse hétérogène à partir de cet alcool (Tableau I.6). En effet, dans de nombreux cas, la photocatalyse des alcools comme l'éthanol en milieu anaérobie n'est étudiée que la production de H₂, les autres composés formés étant malheureusement peu regardés [202]. Mais il est communément admis que la photocatalyse des alcools, par exemple avec M/TiO₂ (M = Pd, Pt, Au), aboutit à des aldéhydes

($\text{RCH}_2\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{RCHO} + 2\text{H}^+$), pouvant être eux-mêmes photo-oxydés à un degré supérieur par h^+ et $\cdot\text{OH}$ en CO et CO_2 [203]. En l'absence d'oxygène, les e^- réduisent les protons résultants en H_2 .

Concernant les systèmes photocatalytiques classiques pour le *photoreforming* de l'éthanol avec TiO_2 , les co-catalyseurs Cu_xO_y (CuO , Cu_2O et Cu^0 métallique) sont souvent préférés au Pt et autres métaux nobles pour des raisons de coût et de toxicité moindres [133,204]. Ainsi, à partir d'éthanol et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, Montini *et al* (2011) [205] rapportent une photo-production d'acétaldéhyde CH_3CHO dont la concentration horaire ne cessait de croître au cours du temps. La vitesse de synthèse du C_2H_4 était quant à elle constante, à hauteur de $85 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La formation de C_2H_4 a été attribuée à la déshydrogénation de l'éthanol sur des surfaces acides de TiO_2 .

Dans leur étude, Murcia-López *et al* (2018) ont montré que la modification du TiO_2 avec des co-catalyseurs type Cu et Pt/Cu améliorait significativement le *photoreforming* de l'éthanol en H_2 et C_2H_4 . Le catalyseur optimal, $\text{Pt}_{0,5}\text{Cu}_{1,0}/\text{TiO}_2$, a permis la production d' H_2 , CO_2 et C_2H_4 en l'absence de formation d'aldéhyde probablement due à une teneur initiale faible en H_2O (éthanol: H_2O = 1:1 vol/vol). Là encore, la présence d'éthylène est attribuée à la déshydratation de l'éthanol, sans transformation supplémentaire du C_2H_4 comme il peut être rapporté avec ce type de catalyseurs avec des photo-réacteurs en fonctionnement statique [206].

Enfin, le brevet chinois CN 106 883 087A [207] revendique une production d'éthylène sélective à 33% à partir d'éthanol avec $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$, le produit majoritaire étant l'acétaldéhyde (sélectivité de 55%). Néanmoins, aucune information concernant le type d'irradiation lumineuse ni résultats sur les rendements obtenus n'ont été présentés.

Tableau I.6. Systèmes photocatalytiques et performances pour la conversion de l'éthanol en C_2H_4 .

Photocatalyseur	Conditions de réaction	Source lumineuse	Produits majeurs ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)	Produits mineurs ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)	Sélectivité mol. en C_2H_4 (%)	Réf.
$\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{éthanol}$ (50%vol) sous Ar 35°C 500 mg	Lampe Hg 125 W UV-visible	H_2 (160) CH_3CHO (N.A.) C_2H_4 (8,5)	CO_2 (~1) CH_4 (~1)	N.A.	Montini <i>et al</i> (2011) [205]
$\text{Pt}_{0,5}\text{Cu}_{1,0}/\text{TiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{éthanol}$ (50%vol) 35°C 100 mg	Lampe 300 W UV-visible (100 mW/cm ²)	H_2 (~470) CO_2 (~7,3) C_2H_4 (~8,8)	-	~55	Murcia-López <i>et al</i> (2018) [206]
$\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	2%éthanol/1% O_2 / N_2 (55 mL/min) 10-50°C 20 mg	?	CH_3CHO (?) C_2H_4 (?) CH_3COCH_3 (?)	?	33	Brevet CN10688 3087A (2017) [207]
WO_{3-x}	50 μL éthanol/ N_2 , 80°C 5 mg cat.	Lampe Xe 500 W UV-vis-proche IR	C_2H_4 (84,5) C_2H_6 (2,3) CH_3CHO (1,7)	CH_3OH CO CH_4	95	Li <i>et al</i> (2020) [208]
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	5 mL éthanol/Ar (2 mL/min) 3 mg cat.	Lampe Xe 300 W UV-vis-proche IR (1 670 mW/cm ²)	C_2H_4 (827)	-	~100	Duan <i>et al</i> (2022) [209]

Récemment, Juan Li *et al* (2020) ont présenté une réaction de déshydratation photo-induite de l'éthanol en éthylène avec des nanofils de WO_{3-x} comportant des lacunes d'oxygène [208]. Ce matériau présente un effet de plasmon de surface localisé (LSPR) à la suite d'une absorption photonique dans la gamme de la lumière solaire (UV, visible et proches infra-rouges). La génération d'électrons « chauds » ainsi qu'un effet photo-thermique associé améliorent significativement la sélectivité en éthylène. A la suite de l'irradiation, une production d'éthylène de $16,9 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ soit $84,5 \text{ } \mu\text{mol.h}^{-1}$ a été observée avec une sélectivité record de près de 95%. Sous lumière UV et/ou visible, l'éthylène n'était pas détecté ou à l'état de très faibles traces. Sur la même lancée, Duan *et al* (2022) ont synthétisé des nanofils de $W_{18}O_{49}$ riches en lacunes d'oxygène [209] et ont obtenu une amélioration de la production en C_2H_4 ($275,5 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) avec une sélectivité proche 100%.

I.B.3.3. A partir d'acides carboxyliques

Les acides carboxyliques comportent des acides gras volatils (AGV – acide acétique, propionique, butyrique etc.) qui peuvent être synthétisés durablement à partir de biomasse, par exemple lors de l'hydrolyse/pyrolyse de la lignocellulose [210]. De plus, les AGV peuvent être obtenus à partir du procédé de fermentation, comme à partir de mélanges complexes de biomasse et de macromolécules [211–217]. En effet, il est possible de synthétiser l'acide acétique avec une sélectivité proche de 100% à partir de sucres que l'on retrouve dans la lignocellulose ou la pectine. La fermentation des eaux usées alimentaires permet de synthétiser des acides carboxyliques de manière sélective selon la nature des déchets alimentaires et les bactéries employées. Par exemple, *Acetobacter pasteurianus* et *Bacillus cellulosilyticus* aboutissent à la production d'acide acétique, tandis que *Propionibacterium freudenreichii* permet de synthétiser l'acide propionique CH_3CH_2COOH (ou acide propanoïque).

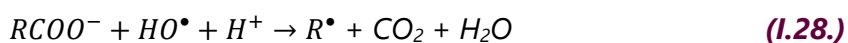
a. Photoreforming d'acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des agents sacrificiels prometteurs dans la photo-production de H_2 et de produits valorisables $C_xH_yO_z$ ($x, y \geq 1$) comme les alcanes. Au même titre que les alcools, les travaux concernant le *photoreforming* des acides carboxyliques se concentrent généralement sur la production de H_2 sans toujours considérer l'oxydation des molécules organiques en composés valorisables [218]. Néanmoins, de nombreux auteurs s'accordent sur le mécanisme de décomposition des acides carboxyliques en milieu anaérobie [183,219–221]. Tout d'abord, Bates *et al* [222] ont montré par calculs théoriques que lorsque l'on considère une surface de TiO_2 , l'adsorption d'une molécule $RCOOH$ se faisait de manière dissociative, par rupture de la liaison O-H menant à la formation de H^+ et $RCOO^-$ (Equation I.26) ; l'anion peut se lier à un seul (mode monodendate) ou deux atomes Ti^{4+} (mode bidendate).



Kraeutler et Bard [183] proposent pour la première fois en 1978 un mécanisme général de la décomposition des acides carboxyliques dite « réaction de photo-Kolbe », initiée par un transfert de h^+ ou $\cdot OH$ (formé selon l'Equation I.16) sur le groupe carboxylique. L'acide

carboxylique subit ainsi une décarboxylation conduisant à la formation d'un radical R et une molécule de CO₂, radical pouvant former l'alcane RH (Equations I.27-30) :



L'étude de la décomposition de CH₃COOD formant principalement le CH₃D, il est suggéré que la formation d'alcane par réaction photo-Kolbe est majoritairement issue de la combinaison de R[•] (•CH₃) avec l'hydrogène de la fonction acide carboxylique, au détriment d'une abstraction directe d'un atome d'hydrogène (•CH₃ + CH₃CO₂D → CH₄ + •CH₂COOD) [183,223,224].

Des réactions de dimérisation peuvent survenir entre deux H[•] (Equation I.31) ou encore entre deux R[•] (dimères Kolbe, Equation I.32) :



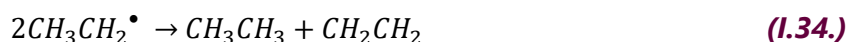
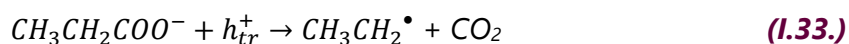
Ainsi de manière générale, les produits majoritaires issus du *photoreforming* de l'acide formique (C₁) sont CO₂ et H₂ ; CO₂, CH₄, C₂H₆ et H₂ pour l'acide acétique (C₂) ; CO₂, C₂H₆, C₄H₁₀ et H₂ pour l'acide propionique (C₃) ; CO₂, C₃H₈, C₆H₁₄ et H₂ pour l'acide butyrique (C₄) etc.

Dans certains cas, d'autres sous-produits peuvent être obtenus. La nature des produits de la réaction photo-Kolbe dépend notamment du photocatalyseur, du système de réaction, du temps d'irradiation et du pH de la solution [225].

Il n'a pas été relevé de production d'éthylène à partir de la dégradation de l'acide formique et de l'acide acétique dans cet état de l'art. En revanche, quelques auteurs ont noté la synthèse de C₂H₄ sous forme de traces à partir d'acides carboxyliques à plus longue chaîne, en particulier à partir d'acide propionique (Tableau I.7).

b. Acide propionique (AP)

En 1978, Kraeutler et Bard [183] ont remarqué la formation de traces de C₂H₄ à partir de l'acide propionique CH₃CH₂COOH (AP) sous atmosphère inerte. Le photocatalyseur employé était Pt/TiO₂ (anatase), les autres produits formés étant CO₂, C₂H₆ (majoritaires) et H₂ (minoritaire). Les auteurs émettent la possibilité de la formation de l'alcène par couplage de deux radicaux éthyles (Equations I.33-34). Le butane C₄H₁₀ n'a quant à lui pas été détecté.



Quelques années plus tard, Sakata *et al* (1984) ont étudié les produits de dégradation de l'acide propionique avec du TiO₂ modifié, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase aqueuse [219]. Toujours avec Pt/TiO₂ (anatase), il a été détecté de nouveaux composés en phase aqueuse – l'acétaldéhyde CH₃CHO, l'éthanol C₂H₅OH, l'acide acétique CH₃COOH ainsi que des acides

organiques à plus longue chaîne tels que l'acide α -méthylbutyrique et l'acide valérique, en plus des composés gazeux usuellement détectés (C_2H_6 , CO_2 et H_2). Ainsi, de nouvelles voies de décomposition photo-Kolbe d'acides organiques faisant intervenir $\cdot OH$ et $CH_3CH_2\cdot$ ont été proposées (Figure I.19). Il est à noter que contrairement à Kraeutler et Bard [183], l'éthylène ne semble pas avoir été formé ni avec Pt/TiO_2 , ni avec TiO_2 en présence d'ions Ag^+ . De plus, en présence d'accepteurs d'électrons tels que Ag^+ , la présence d'éthane sans aucune formation de H_2 est expliquée cette fois-ci par l'abstraction d'un α -H ou β -H par le radical éthyle et non plus par l'abstraction directe du proton de la fonction acide carboxylique (Equation I.35) :

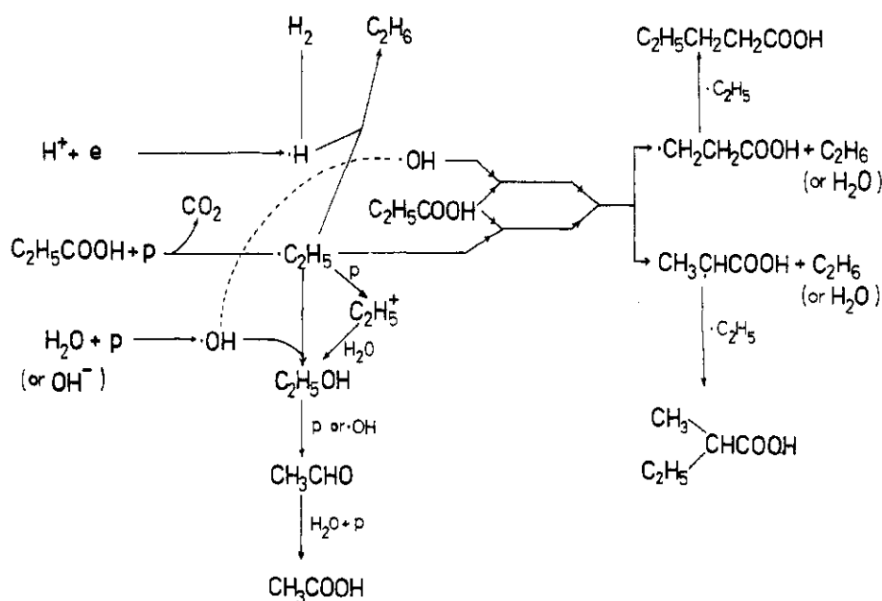
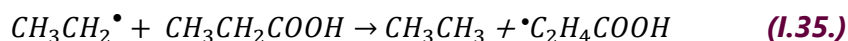
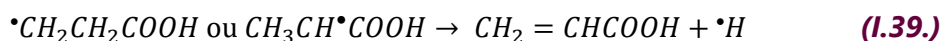
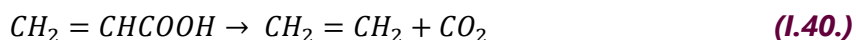


Figure I.19. Mécanismes impliqués dans la dégradation de l'acide propionique en milieu aqueux avec photocatalyseurs à base de TiO_2 – « p » faisant référence à un trou photo-généré [219].

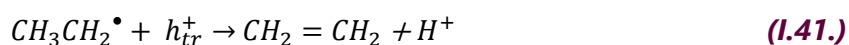
Plus récemment, Betts *et al* (2018) ont étudié la dégradation de l'acide propionique avec TiO_2 seul (P25) en l'absence d'oxygène [226]. L'utilisation de faibles concentrations d'AP (0,1 et 0,5 %) semble favoriser la formation du butane et de l'éthylène au détriment de l'éthane, suggérant l'importance de l'eau (via $HO\cdot$). Le ratio C_2H_4/CO_2 était à hauteur de 2% avec 0,1 et 0,5% d'AP, tandis qu'il était nul avec 50% d'AP. Néanmoins, la présence d'eau favorise également l'apparition d'autres produits oxygénés en phase aqueuse (41% d'espèces carbonées sont non identifiées avec 0,1% d'AP). Le mécanisme proposé reprend notamment les travaux de Kraeutler et Bard [183] (Equations I.27-30) et de Sakata *et al* [219] (réaction photo-Kolbe). Il est proposé les équations suivantes pour expliquer la formation d'éthylène, améliorée en présence d'eau :





La formation de l'éthylène via l'Equation I.36 et les Equations I.37-40 via l'acide acrylique devrait former H[•] conduisant à H₂ (non mesuré lors de l'étude). Les auteurs concluent ainsi la compatibilité entre utilisation d'eaux usées faiblement concentrées en AP et la synthèse de C₂H₄, tout en insistant sur la nécessité d'améliorer son rendement et d'éviter la formation d'autres sous-produits.

Enfin, Scandura *et al* (2021) ont étudié la dégradation de l'acide propionique à l'aide de catalyseurs Pt/TiO₂ et Au/TiO₂ sous UV [227]. Avec ces deux types de photocatalyseurs, l'éthane était l'hydrocarbure majoritairement formé. Si des traces de C₂H₄ ont été détectées avec le photocatalyseur Au/TiO₂ après 24 heures sous UV, il n'a pas été observé d'alcène dans le cas de Pt/TiO₂. La formation d'éthylène est attribuée à la réaction d'un radical éthyle avec un trou h⁺ situé sur le site métallique Au (Equation I.41).



Cette équation est non sans rappeler le mécanisme proposé par Song *et al* sur la déshydrogénation de l'éthane, où un radical éthyle était également oxydé par h⁺ ou HO[•] en éthylène (Figure I.18) [198].

De la même manière que pour la production de propène C₃H₆ à partir d'acide butyrique CH₃CH₂CH₂COOH (Figure I.20), le Pt serait un co-catalyseur moins efficace pour la production de C₂H₄ à partir d'acide propionique que Au du fait d'un effet LSPR plus important avec Au.

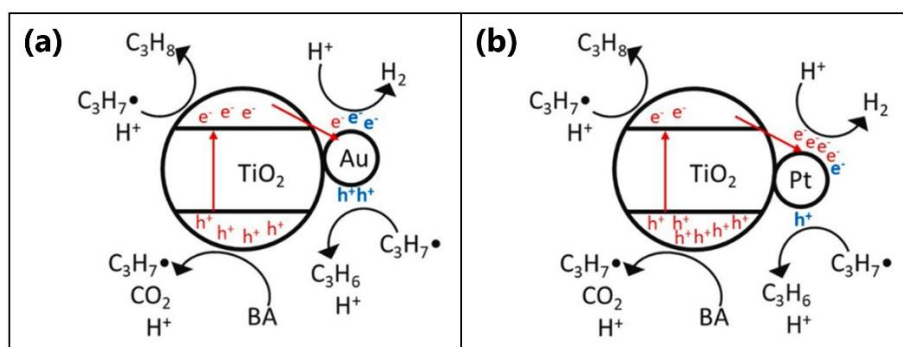


Figure I.20. Proposition du mécanisme de formation des espèces gazeuses à partir du photoreforming d'acide butyrique (butyric acid – BA) par Au/TiO₂ (a) et Pt/TiO₂ (b) sous UV. Les e⁻/h⁺ en rouge et en bleu proviennent respectivement du TiO₂ et des métaux nobles [227]. Ce mécanisme peut être également appliqué au photoreforming d'acide propionique (1 atome de carbone en moins que l'acide butyrique).

c. Acide butyrique

C. Guillard (2000) a détecté la présence d'éthylène à partir de la dégradation d'acide butyrique [228]. En plus de multiples acides organiques en phase aqueuse, il a été détecté des alcanes (propane, éthane) et des alcènes (propène, éthylène) en phase gazeuse. L'augmentation du pH de 3,6 à 6,9 semble décroître la concentration en propane au profit des autres hydrocarbures. L'auteur explique ce résultat par la diminution d'espèces Ti(OH₂)⁺ réagissant avec un radical alkyle CH₃CH₂CH₂[•] et un e⁻ formant le propane. Au contraire, la formation d'alcènes serait issue

de la réaction d'un radical alkyle avec TiO^- qui abstrait un H^\bullet . Une autre possibilité expliquant la formation d'alcène est émise, et consiste en une déshydroxylation (via HO^\bullet) suivie d'une décarboxylation d'un intermédiaire acide carboxylique comportant une fonction alcool.

Scandura *et al* (2021) ont également détecté l'éthylène parmi d'autres composés gazeux à partir de la dégradation photocatalytique de l'acide butyrique [229].

Le Tableau I.7 résume les systèmes photocatalytiques et leur performance pour la production de C_2H_4 par valorisation d'acide carboxyliques.

Tableau I.7. Systèmes photocatalytiques et performances pour la conversion d'acides carboxyliques en C_2H_4 .

Acide carboxylique	Cat.	Conditions de réaction	Source lumineuse	Produits majeurs ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)	Produits mineurs ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)	Sélectivité mol. $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ (%)	Réf.
Acide propionique	Pt/TiO ₂	10%vol acide dans H ₂ O/N ₂ 55°C 5 g/L cat. (100 mg)	Lampe Xe-Hg 2500 W fixée à 1600 W	CO ₂ (?) C ₂ H ₆ (?)	C ₂ H ₄ (?) H ₂ (?)	?	Kraeutler et Bard (1978) [183]
Acide propionique	TiO ₂	0,5% d'acide dans H ₂ O/N ₂ 1 g/L cat. (100 mg)	Lampe PLL 18 W 370 nm (5,1 mW/cm ²)	CO ₂ (8,0) C ₂ H ₆ (5,5)	C ₄ H ₁₀ (0,38) C ₂ H ₄ (0,14)	2	Betts <i>et al</i> (2018) [226]
Acide propionique	Au/TiO ₂	Solution d'acide à 5 mmol/L dans H ₂ O/N ₂ 0,2 g/L cat. (218 mg)	Lampe LED 7,2 W 360-370 nm (2,3 mW/cm ²)	Acides organiques CO ₂ (9,9) C ₂ H ₆ (6,3) H ₂ (3,3)	C ₄ H ₁₀ (0,38) C ₂ H ₄ (0,19)	2	Scandura <i>et al</i> (2021) [227]
Acide butyrique	TiO ₂	Solution d'acide à 3,77 mmol/L dans H ₂ O/air 3,5 g/L cat. (70 mg)	Lampe Hg 125 W UV (55 mW/cm ²)	Acides organiques	C ₃ H ₈ (?) C ₂ H ₆ (?) C ₃ H ₆ (?) C ₂ H ₄ (?)	?	C. Guillard (2000) [228]
Acide butyrique	Au/TiO ₂	Solution d'acide à 5 mmol/L dans H ₂ O/N ₂ 0,2 g/L cat. (218 mg)	Lampe LED 7,2 W 360-370 nm (2,3 mW/cm ²)	Acides organiques CO ₂ C ₃ H ₈ H ₂	C ₃ H ₆ C ₆ H ₁₄ C ₂ H ₆ CH ₄ C ₂ H ₄	<0,1	Scandura <i>et al</i> (2021) [227]

En conclusion sur le *photoreforming* d'acides carboxyliques, ce type de composés organiques s'avère être prometteur pour la production de H₂. Ce type d'acides permet également la production photocatalytique d'alcènes, en particulier de C₂H₄ avec l'acide propionique. Néanmoins, la formation de C₂H₄ a toujours été détectée sous forme de traces avec des sélectivités C₂H₄/CO₂ très faibles et ne dépassant pas 2%. Il est intéressant de noter qu'à notre connaissance, seuls de matériaux à base TiO₂ pur ou modifié par des métaux nobles ont été tester pour le photoreforming d'acide propionique. Il serait intéressant d'étudier cette réaction photocatalytique avec d'autres types co-catalyseurs, toujours dans l'optique de la formation d'éthylène.

I.B.3.4. A partir du glucose

Le *photoreforming* de composés dérivés de la biomasse comme le glucose présente bien des attraits, d'autant plus lorsqu'il peut aboutir à des composés clés comme l'éthylène (Tableau I.8). Ramis *et al* (2021) ont étudié la valorisation du glucose en hydrogène avec des photocatalyseurs M/TiO₂ (M = Pt, Au, Pd et Ag) tout en cherchant à optimiser les conditions de travail (pression, température, concentration en catalyseur et en glucose) [230]. La production de H₂ a été efficace avec TiO₂ (P25) sous une pression de 4 bar et une température de 80°C, sans production d'hydrocarbures. Avec l'addition de métaux nobles, la formation de H₂ a été améliorée et maximisée avec Pt, avec également la formation de produits mineurs C₂H₆, C₂H₄ (sélectivité vis-à-vis des produits gazeux carbonés = 5%) et CH₄. Il est supposé que l'apparition de C₂H₄ proviendrait de l'acide lévulinique, un intermédiaire qui serait formé lors de la dégradation du glucose.

Toujours à partir du glucose, avec TiO₂ (anatase UV100) et sous conditions modérées (15 bars, 120-150°C), Abdouli *et al* (2022) ont observé une production d'éthylène en couplant chaleur et UV ; il n'a pas été observé de C₂H₄ avec seuls les UV ou la chaleur [231]. Contrairement à Ramis *et al* (2020) [230], la production de C₂H₄ a été attribuée à la décarboxylation d'acide acrylique.

Tableau I.8. Systèmes photocatalytiques et performances pour la conversion du glucose en C₂H₄.

Photocatalyseur	Conditions de réaction	Source lumineuse	Produits majeurs (μmol.h ⁻¹) ^a	Produits mineurs (μmol.h ⁻¹) ^a	Sélectivité mol. en C ₂ H ₄ (%) ^a	Réf.
Pt/TiO ₂	5 g/L glucose 0,25 g/L cat. (300 mg) 0,4 MPa, 80°C	Lampe Hg 125 W 254-364 nm (256 mW/cm ²)	H ₂ (4,4) CO ₂ (0,84) CO (0,51)	C ₂ H ₆ (0,28) C ₂ H ₄ (0,09) CH ₄ (0,01)	5	Ramis <i>et al</i> (2021) [230]
TiO ₂	0,5 g/L glucose 0,5 g/L cat. 1,5 MPa (Ar), 120°C	Lampe PLL 18 W 365 nm (6,2 mW/cm ²)	C ₂ H ₄ (1,35) CO ₂ (1,02)	H ₂ (0,29) CO (0,17)	57	Abdouli <i>et al</i> (2022) [231]

^a Considérant les produits gazeux seuls.

Ainsi, il est possible de produire de l'éthylène à partir du glucose en couplant effet photocatalytique (UV) et thermique. Cependant, il n'a pas encore été démontré la possibilité de valoriser le glucose en éthylène par photocatalyse pure.

I.B.4. Bilan sur la valorisation photocatalytique de composés organiques en éthylène

En conclusion sur cette revue de l'état de l'art, très peu de travaux étudient la valorisation de composés organiques en éthylène par photocatalyse hétérogène. Parmi ces rares travaux, l'emploi d'acides carboxyliques pouvant être synthétisés durablement à partir de biomasse apparaît particulièrement intéressant. De plus, le *photoreforming* d'acide propionique, conduisant à la synthèse de C₂H₄ sous forme de traces, n'a été conduit que sur des matériaux TiO₂ modifiés ou non par des métaux nobles (Pt, Au). Il serait intéressant d'étudier de nouveaux

matériaux vis-à-vis de cette réaction, comme par exemple des photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, le cuivre étant une ressource plus abondante et moins onéreuse que les métaux nobles.

Par la suite, nous nous intéresserons donc aux principales méthodes de synthèse de nanomatériaux de TiO_2 ainsi que les techniques usuelles de modifications surfaciques de TiO_2 par des co-catalyseurs.

Partie I.C – Méthodes de synthèse de nanoparticules à base de TiO_2

Selon l'application recherchée, le TiO_2 peut être synthétisé sous diverses formes de nanostructures, entre autres nanoparticules, nanotubes, nanofils, matériaux nanoporeux, couches minces etc. [232]. De nombreuses méthodes de préparation existent. On peut les classer en trois catégories : voie mécanique, voie liquide et voie gazeuse. Les paragraphes suivants résument de manière non exhaustive les principales méthodes de synthèse de nanoparticules de TiO_2 . On trouvera également une section dédiée à la description des principales méthodes de modification du TiO_2 en surface, notamment par des co-catalyseurs métalliques tels que le cuivre.

I.C.1. Voie mécanique

La mécanosynthèse de TiO_2 permet d'obtenir par broyage mécanique des nanoparticules initialement sous forme de poudre micrométrique. En général, les poudres sont broyées à l'aide de billes en céramique dans un cylindre en rotation [233]. Singh *et al* ont obtenu des NPs de TiO_2 de 20 à 30 nm par le broyage de larges agglomérats de TiO_2 anatase [234]. La mécanosynthèse peut également induire des réactions chimiques – on parle alors de synthèse mécano-chimique. De cette manière, T.V. Anuradha *et al* ont obtenu des NPs de TiO_2 d'environ 20 nm de diamètre par réduction mécanique de Cu_2O avec Ti [235]. De même, l'ilménite (minéral naturel contenant du titane et du fer) peut être mécaniquement activée puis réduite en TiO_2 avec du charbon actif [236]. L'intensité ainsi que la durée du broyage peuvent induire des changements structuraux comme une transition de la phase anatase vers la phase rutile [237]. Il s'agit d'une méthode de synthèse peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et reproductible. Les inconvénients associés sont la possibilité de contamination ou encore la production de NPs de formes et de tailles irrégulières [233].

I.C.2. Synthèse en phase liquide

Les méthodes en phase liquide présentent les avantages d'utiliser des équipements simples et sont faciles à mettre en place. De plus, elles se déroulent à basse température et sont moins énergivores que la plupart des autres méthodes de synthèse du TiO_2 .

I.C.2.1. Méthode sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est une méthode de chimie douce *i.e.* s'effectuant en solution à pression et température ambiantes [238]. On retrouve cette technique pour l'élaboration de couches minces de TiO_2 sur des substrats en verre, de céramiques ou encore de poudres. La synthèse sol-gel consiste en 2 étapes : la première étape est l'hydrolyse d'un précurseur inorganique (par exemple TiCl_4) ou organique, par exemple un alcoxyde, ici de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$ pour l'obtention de TiO_2 (R étant un radical alkyle). Un alcoxyde de titane typique est le TTIP (Titanium Tetra Isopropoxide). L'hydrolyse permet ainsi la formation de molécules $\text{Ti}(\text{OH})_4$. La seconde étape du procédé sol-gel est la condensation des molécules hydrolysées. Le processus de nucléation-croissance résultant conduit à la formation d'un « sol » (solution colloïdale). Le vieillissement puis l'évaporation du solvant permet l'obtention d'un gel solide. La méthode sol-gel est un procédé souple, simple et peu coûteux. Les propriétés physico-chimiques du TiO_2 peuvent être modifiées selon l'application visée. La taille [239], la structure [240] (anatase, rutile, brookite) et la morphologie [241] (nanosphères, nanofils, nanobâtonnets...) sont contrôlées à partir de l'ajout d'additifs tels que des acides, des surfactants ou encore des sels qui contrôlent l'environnement chimique lors de la croissance des nanoparticules.

I.C.2.2. Méthodes hydrothermales et solvothermales

Les méthodes hydro- et solvothermales consistent en des réactions chimiques entre un précurseur de titane et un solvant. Le procédé a lieu dans les deux cas en autoclave sous des températures et des pressions contrôlées. Lorsque le solvant est aqueux, on parle de méthode hydrothermale. Au contraire, lorsqu'il est organique, on parle de synthèse solvothermale [242]. Les précurseurs de titane fréquemment employés sont TiCl_4 , TTIP, TiOSO_4 ou encore $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Il est possible de modifier la structure cristalline et la morphologie des particules en jouant sur la nature des précurseurs, le pH du milieu, la température ou encore le temps de réaction [243–245].

I.C.2.3. Microémulsion

La synthèse par microémulsion repose sur l'utilisation d'émulsifiants, tels que des surfactants, des solvants organiques et des alcools afin de former une émulsion. Les précurseurs de titane utilisés fréquemment employés sont des alcoxydes de titane ou encore le TiCl_3 . Le mélange est porté sous agitation magnétique. Les gouttelettes en suspension dans la microémulsion sont ainsi soumises à des collisions et à une coalescence qui permettent de former du TiO_2 en phase amorphe. Les nanoparticules obtenues sont en général de forme sphérique ou quasi-sphérique mais la nature du surfactant permet d'obtenir des morphologies très différentes (nanoparticules hexagonales, nanofils, nanosphères etc.) [246–248]. Un inconvénient lié à cette méthode est la difficulté à stabiliser les microémulsions. De plus, une étape de calcination est nécessaire afin de cristalliser les poudres obtenues et d'éliminer les résidus organiques [249,250].

1.C.2.4. Méthode électrochimique et oxydation directe

L'électrodépôt est typiquement employée pour l'obtention de revêtements métalliques de surface par l'action de réduction sur une cathode (substrat). Le substrat à revêtir est immergé dans une solution contenant le sel métallique à déposer. Les ions métalliques sont réduits au niveau de la cathode. Le contrôle de la structure et la morphologie du dépôt passe par l'ajustement du potentiel de travail, la densité de courant ou encore le pH [251,252].

L'oxydation directe est quant à elle une anodisation électrochimique. Elle consiste à traiter une pièce métallique en surface de par l'application d'une tension entre électrodes. L'anode est ainsi constituée de titane Ti, qui s'oxyde en TiO₂. L'ajout de sels organiques tels que NaCl et NaF permet de contrôler la morphologie et la structure cristalline du TiO₂. Cette méthode permet notamment d'obtenir des nanotubes de TiO₂ [253,254].

1.C.2.5. Autres méthodes en voie liquide

D'autres méthodes en voie liquide existent. Parmi elles, on peut citer les synthèses assistées par sonochimie [255], micro-ondes [256,257] et la co-précipitation [258].

I.C.3. Synthèse en phase gaz

Les méthodes par voie gaz permettent la synthèse de nanoparticules de TiO₂ de haute pureté, de petite taille et bien dispersées [246]. Elles se distinguent selon deux approches : les méthodes de dépôt ainsi que la combustion/pyrolyse.

1.C.3.1. Méthodes de dépôt en voie gaz

Parmi les méthodes de dépôt en phase gazeuse, on trouve la synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition). Cette méthode permet l'élaboration de films de TiO₂ cristallins, avec une haute surface spécifique et une épaisseur de l'ordre de 10 nm [259]. Le TTIP est un précurseur de titane usuel. Le précurseur est porté à l'état de vapeur en appliquant une haute température (T~1000°C). Le précurseur se décompose puis se recondense à la surface d'un substrat pour former une couche solide de nanoparticules. La morphologie des revêtements obtenus peut être modifiée en ajustant des paramètres tels que le débit en gaz porteur, la température, la pression ou encore la géométrie de la chambre de dépôt [259–261].

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est également une technique de dépôt de couches minces. Ce procédé ne fait pas intervenir de réactions chimiques, au contraire de la CVD. Les précurseurs nécessitent néanmoins d'être thermiquement stables. Ce type de technique consiste en une évaporation du précurseur, pouvant être chauffé via un faisceau d'électrons ou encore via un laser, créant un plasma froid [262–264]. La matière se vaporise et se condense sur un substrat sous forme de couche mince. Lorsque la source solide est le titane métallique, il est possible d'obtenir des films de TiO₂ homogènes en contrôlant la température, la pression ainsi que la quantité d'oxygène au sein de la chambre de réaction [265]. Les revêtements

obtenus possèdent une meilleure tenue mécanique dans le temps que ceux synthétisés par des méthodes sol-gel [266]. Il s'agit en revanche d'une méthode onéreuse avec des faibles quantités produites.

1.C.3.2. La combustion

Les méthodes de combustion sont utilisées dans la production industrielle de TiO_2 , comme le TiO_2 P25 (Evonik). Ces méthodes reposent sur la décomposition thermique de précurseurs comme TTIP ou encore TiCl_4 au sein d'une flamme de combustion créée par la réaction d'un comburant (oxygène) et d'un carburant (méthane, éthylène, acétylène...) [267,268]. Les radicaux formés forment des nanoparticules par nucléation et croissance. Cette croissance est stoppée en sortie de flamme. La combustion permet la production élevée et continue de nanoparticules. La taille, l'agglomération ainsi que la structure cristalline des particules peut être contrôlée par la température de flamme [269].

D'autres méthodes de synthèses en voie gaz existent, dont certaines qui présentent des similitudes avec la combustion. C'est le cas de la spray-pyrolyse [270] et de la pyrolyse laser. Cette dernière technique de synthèse est le procédé employé dans cette thèse, en vue de l'élaboration de nanoparticules à base de TiO_2 . De ce fait, la méthode de pyrolyse laser est décrite dans la partie ci-après.

1.C.3.3. La pyrolyse laser

La pyrolyse laser est la méthode de synthèse employée dans cette thèse. Cette section vise principalement à décrire son principe et son développement. Les différents paramètres ainsi que la mise en œuvre de la pyrolyse laser sont plus amplement détaillés en partie expérimentale (Chapitre II).

La pyrolyse laser est ainsi un procédé de synthèse continue de nanoparticules en phase gaz, qui peuvent être obtenues en une seule étape. Son principe repose sur l'interaction en faisceaux croisés entre un laser infra-rouge CO_2 à haute puissance avec un flux de précurseurs, gazeux et/ou liquides (sous forme d'aérosol). Les molécules de précurseurs absorbent la radiation du laser, et s'ensuit leur excitation et leur dissociation. Les particules croissent selon un mécanisme de germination et de croissance. Il s'agit d'une méthode très souple permettant de produire des poudres de nanoparticules aux propriétés contrôlées, grâce à ses nombreux paramètres, et compatible avec une production à échelle industrielle [271,272].

Egalement désignée sous le nom de *Chemical Vapor Pyrolysis*, la pyrolyse laser a été introduite en 1982 au Massachusetts Institute of Technology (MIT) par l'équipe de Cannon et Haggerty [273]. Initialement, le procédé a vu le jour en vue de l'élaboration à échelle nanométrique de céramiques non oxydes à base de silicium (Si , Si_3N_4 , SiC). La pyrolyse laser a ensuite été introduite en France par M. Cauchetier au CEA de Saclay, en 1987 [274]. Depuis, cette technique de synthèse n'a cessé de se développer et s'étend sur des matériaux de diverses natures, telles que des particules à base de fer (Fe_2O_3 , Fe-C , Fe-Si , Fe-Sn , Fe) [275–278], de borure [279] ou encore de tungstène [280].

En ce qui concerne la synthèse de nanoparticules de TiO_2 , celle-ci a été initiée en 1987 [281]. La synthèse peut être réalisée avec différents précurseurs de titane. Lors des premières synthèses d'oxydes de titane, Casey et Haggerty ont étudié deux précurseurs : l'isopropoxyde de titane (TTIP) ainsi le butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ [281]. Le $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ s'est avéré être un moins bon candidat que le TTIP en raison de sa faible volatilité et de son absorption de la radiation laser limitée. En 1990, Curcio *et al* ont proposé d'utiliser un gaz sensibilisateur d'éthylène en vue de véhiculer les précurseurs de titane et d'augmenter leur absorption du laser. Ils ont ainsi enregistré des taux de production conséquentés (10 à 25 g/h), avec des tailles de TiO_2 anatase allant de 6 à 20 nm [282]. Alexandrescu *et al* [283] ont employé le tétrachlorure de titane TiCl_4 comme précurseur en présence d'oxydants O_2 ou N_2O . L'efficacité de ce précurseur en présence de C_2H_4 et d'oxygène a été démontrée pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 d'environ 20 nm de diamètre.

La pyrolyse laser permet également de modifier des nanoparticules de TiO_2 , toujours en une seule étape. La synthèse de TiO_2 modifiée à l'aide de ce procédé est reportée dans la littérature, utilisant des éléments tels que Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, N, C [284–289]. Elle est aussi pertinente pour associer des nanoparticules de TiO_2 avec des architectures carbonées, telles que le graphène [174,290] ou encore les nanotubes de carbone [291,292]. Ces matériaux se sont montrés particulièrement intéressants pour des applications en photovoltaïque.

1.C.3.4. Techniques de synthèses de TiO_2 modifié en surface

De nombreuses méthodes de synthèses permettent de modifier du TiO_2 en surface, par exemple avec des espèces de cuivre. Parmi ces méthodes, on trouve notamment :

- **Le photo-dépôt** : elle consiste à introduire un précurseur métallique dans une suspension de TiO_2 . La suspension résultante est ensuite irradiée sous UV, et le métal se dépose en surface du support TiO_2 par réduction [293] ;
- **La technique dépôt-précipitation** : le TiO_2 est dispersé dans une solution contenant le précurseur métallique. La méthode est basée sur une augmentation graduelle et continue du pH via l'addition d'une base (NaOH, urée, NH_4). Le contrôle du pH permet de précipiter les ions métalliques en surface du TiO_2 [294] ;
- **L'imprégnation** : il s'agit de mettre en suspension une poudre de TiO_2 avec une quantité désirée de précurseur métallique. On distingue notamment l'imprégnation à sec de l'imprégnation en voie humide. De façon générale, la solution est évaporée, séchée puis calcinée sous air [295,296] ;
- **D'autres méthodes**, comme des techniques sol-gel [297], pyrolyse flamme [298,299], radiolyse [300] ou encore microémulsion [301]. Les seuls travaux relatifs à la synthèse de Cu/TiO_2 par pyrolyse laser ont été présentés dans la thèse d'A.M. Romero [289].

Concernant les précurseurs de cuivre, on retrouve fréquemment dans la littérature l'emploi de sels métalliques tels que $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et CuCl_2 [204].

Partie I.D – Conclusion et objectifs de thèse

En conclusion de ce chapitre bibliographique, nous avons vu l'importance du marché mondial de l'**éthylène** et de la nécessité de développer de nouveaux procédés alternatifs plus respectueux de l'environnement.

En particulier, la **photocatalyse** se présente notamment comme une méthode de valorisation de polluants ou de déchets intéressante, du fait de sa possibilité de travailler à température et pression ambiantes. Cette perspective pourrait permettre aux procédés actuels de l'éthylène de s'affranchir des coûts en énergie particulièrement élevés.

En revanche, très peu de travaux étudient la production d'éthylène en photocatalyse par la valorisation de composés organiques. Parmi ces rares travaux, nous avons identifié des études détectant l'éthylène sous forme de traces, à partir d'un acide carboxylique : **l'acide propionique**. Cet acide peut être obtenu à partir de la fermentation de biomasse. Pouvant ainsi s'affranchir de l'utilisation des ressources pétrolières, il constitue donc une molécule modèle d'intérêt en photocatalyse. Si les productions et les sélectivités en C_2H_4 sont particulièrement faibles à partir de cet acide, nous avons néanmoins identifié que les photocatalyseurs testés étaient tous à base de dioxyde de titane TiO_2 , un semi-conducteur abondant, non toxique et peu coûteux. Certains auteurs ont étudié la valorisation de l'acide propionique en modifiant le TiO_2 en surface à l'aide de métaux nobles, et donc onéreux. Ainsi, il nous paraît pertinent d'étudier de nouveaux photocatalyseurs à base de TiO_2 , modifiés par un co-catalyseur à bas coût. Dans ce travail de thèse, notre choix s'est porté sur le développement de **nanoparticules de Cu_xO_y/TiO_2** . Pour cela, le CEA de Saclay dispose d'une méthode de synthèse de nanopoudres souple, la **pyrolyse laser**, et permettra par la suite d'élaborer des matériaux aux propriétés contrôlées. Notre objectif est donc de synthétiser par pyrolyse laser des photocatalyseurs à base de TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 , en vue de valoriser l'acide propionique en éthylène à température ambiante. L'effort sera porté sur **l'augmentation de la production et de la sélectivité en éthylène**, notamment au travers des ratios C_2H_4/CO_2 .

Le Chapitre II présente notamment une description détaillée de la pyrolyse laser, adaptée au cas particulier de la synthèse de nanoparticules Cu_xO_y/TiO_2 . Il est également dédié à la présentation des techniques de caractérisation ainsi que des méthodes d'évaluation photocatalytique mises en œuvre pour les photocatalyseurs à l'étude.

Chapitre II – Techniques expérimentales



Dans ce chapitre, il sera détaillé d'une part le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules à base de TiO_2 . D'autre part, il sera décrit les principales techniques de caractérisation employées pour déterminer la morphologie ainsi que les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. Le principe de ces techniques sera brièvement abordé et l'intérêt de leur mise en œuvre vis-à-vis de ce travail de thèse sera souligné. Enfin, les méthodes d'évaluation des propriétés photocatalytiques des matériaux seront présentées dans une troisième partie. Ces méthodes sont au nombre de deux, l'une est un test d'évaluation générale consistant en la dégradation de l'acide formique sans limitation d'oxygène, la seconde représente le cœur de nos objectifs, à savoir la dégradation de l'acide propionique sous atmosphère inerte pour la production de composés d'intérêt, en particulier l'éthylène.

Chapitre II – Techniques expérimentales 69

II.1.	Synthèses de nanoparticules à base TiO_2.....	71
II.1.1.	Synthèse par pyrolyse laser.....	71
II.1.2.	Imprégnation de supports TiO_2 en voie humide.....	79
II.2.	Techniques de caractérisation des nanoparticules	80
II.2.1.	Diffraction des rayons X.....	80
II.2.2.	Microscopie électronique en transmission (MET).....	82
II.2.3.	Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET).....	83
II.2.4.	Spectroscopie Raman.....	83
II.2.5.	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS).....	84
II.2.6.	Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS).....	86
II.2.7.	Réduction en température programmée (H_2 -TPR).....	87
II.2.8.	Dosage de métaux par spectroscopie d'émission à plasma (ICP-OES).....	88
II.2.9.	Dosage du carbone par analyse chimique élémentaire.....	88
II.3.	Tests d'évaluation de l'activité photocatalytique	88
II.3.1.	Source et domaine d'irradiation.....	89
II.3.2.	Dégradation de l'acide formique sous air.....	89
II.3.3.	Valorisation de l'acide propionique sous atmosphère inerte.....	92

II.1. Synthèses de nanoparticules à base TiO₂

Durant ce travail de thèse, les nanoparticules de TiO₂ ont été synthétisées par pyrolyse laser (PL). Le principe de cette méthode de synthèse en voie gaz a été présenté en Chapitre I.C. Cette section vise à décrire plus précisément le dispositif expérimental employé pour les synthèses de TiO₂. Le dispositif de pyrolyse laser a également permis d'obtenir en une seule étape des nanoparticules TiO₂ modifiées avec métaux M (M = Cu, Fe, Zn, Ni, Pt). Une autre voie de synthèse en 2 étapes également mentionnée en Chapitre I.C, à savoir l'imprégnation en voie humide, a permis de déposer des espèces métalliques de transition (M = Cu) sur des supports de TiO₂ commerciaux ou obtenus au préalable par PL.

II.1.1. Synthèse par pyrolyse laser

La pyrolyse laser repose sur l'interaction entre un laser CO₂ à haute puissance avec des précurseurs gazeux et/ou liquides pour la production contrôlée de nanoparticules.

a. Montage expérimental

Le montage expérimental de pyrolyse laser comprend quatre parties principales (Figure II.1) : le laser, l'enceinte du réacteur (zone de réaction), le dispositif pyrosol ainsi que les collecteurs de poudres. Chacune de ces parties est décrite ci-après.

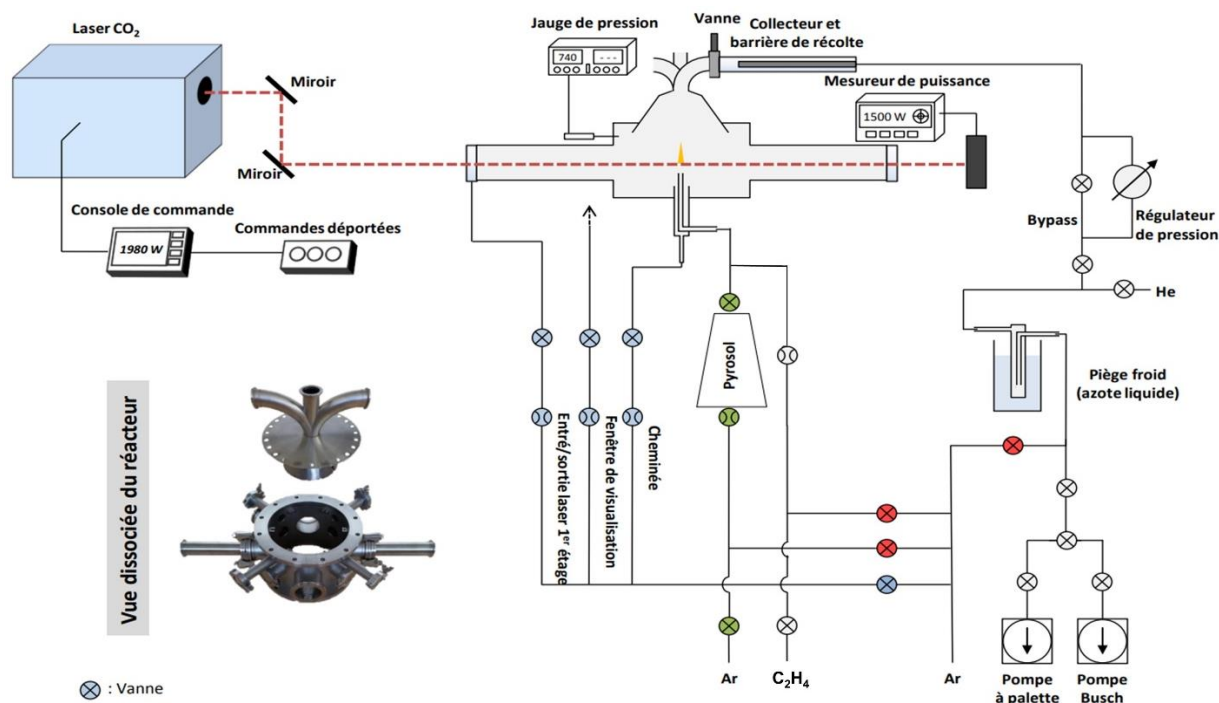


Figure II.1. Synoptique du montage expérimental de pyrolyse laser utilisé au CEA de Saclay.

- Le laser :** le laser utilisé (PRC 2800) est un laser CO₂ émettant dans l'infrarouge à une longueur d'onde de 10,6 μm . Il peut atteindre une puissance maximale de 2 800 W en interne. Pour les synthèses PL, le faisceau laser est généré en mode continu et focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique ZnSe. Cette lentille convergente est placée à 50 cm de l'entrée du réacteur, afin d'augmenter la densité de puissance du laser dans la zone de réaction. Le faisceau pénètre dans le réacteur au travers d'une fenêtre en KCl et est positionné de façon orthogonale à l'arrivée des précurseurs. Un exemple d'impact laser focalisé obtenu dans la zone de réaction est présenté en Figure II.2b. Le spot elliptique obtenu avec la lentille s'étend sur 4 mm de hauteur et 25 mm de largeur. La distance séparant le milieu du faisceau et la buse d'arrivée des précurseurs est de 7 mm.

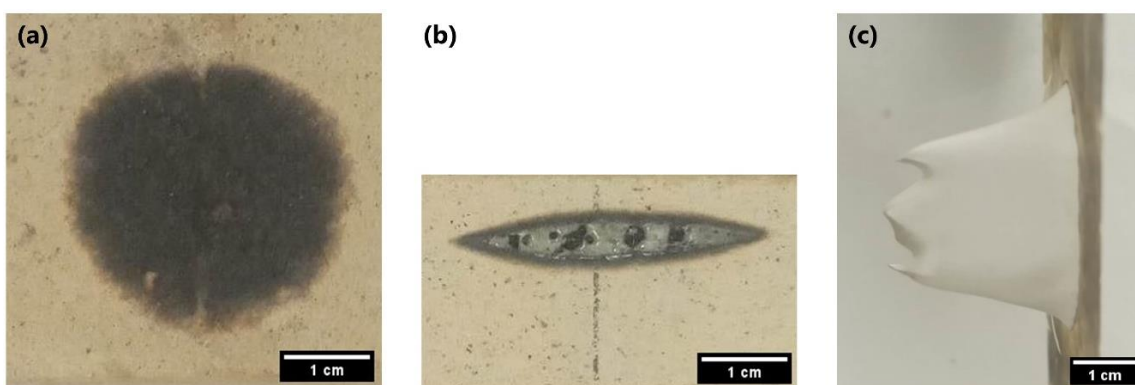


Figure II.2. Impacts laser obtenus avant (a) et après focalisation (b) du faisceau en vue frontale. L'image (c) correspond à l'impact en profondeur du laser focalisé dans un support en polyméthacrylate de méthyle en vue de dessus illustrant le profil spatial du faisceau laser constitué de 2 modes.

Le faisceau sort ensuite à travers une seconde fenêtre dite de sortie et rencontre un mesureur de puissance. La différence entre les puissances mesurées en l'absence et en présence de précurseurs (respectivement puissance dans le réacteur et puissance de réaction) permet de déterminer la puissance du laser absorbée par les précurseurs tout au long de la synthèse.

- Pyrosol :** le dispositif pyrosol permet de nébuliser des précurseurs liquides peu visqueux en fines microgouttelettes d'environ 10 μm de diamètre. Il est constitué d'une enceinte en verre contenant les précurseurs sous forme liquide, d'une double enveloppe réfrigérante à eau, ainsi qu'à sa base une pastille piézoélectrique. Celle-ci est reliée à un générateur de puissance et de fréquence pour la génération d'ultrasons formant l'aérosol (Figure II.3). Les gouttelettes sont véhiculées au sein du réacteur par un gaz inerte d'entraînement au travers d'une buse de 6 mm de diamètre. De nombreux paramètres influencent la quantité de volume de précurseurs liquides entraîné dans le réacteur, comme le volume introduit initialement dans le pyrosol, la puissance et la fréquence appliquées à la pastille piézoélectrique, la nature et le débit du gaz d'entraînement et la température du système liquide. Il peut également être ajouté un gaz dit sensibilisateur qui absorbe la radiation laser et en transmet l'énergie à l'ensemble du milieu par collisions. Le flux de précurseurs gazeux et/ou liquides résultant peut être confiné dans la zone de réaction par un second flux de gaz inerte circulant dans une « cheminée » concentrique qui entoure la buse.

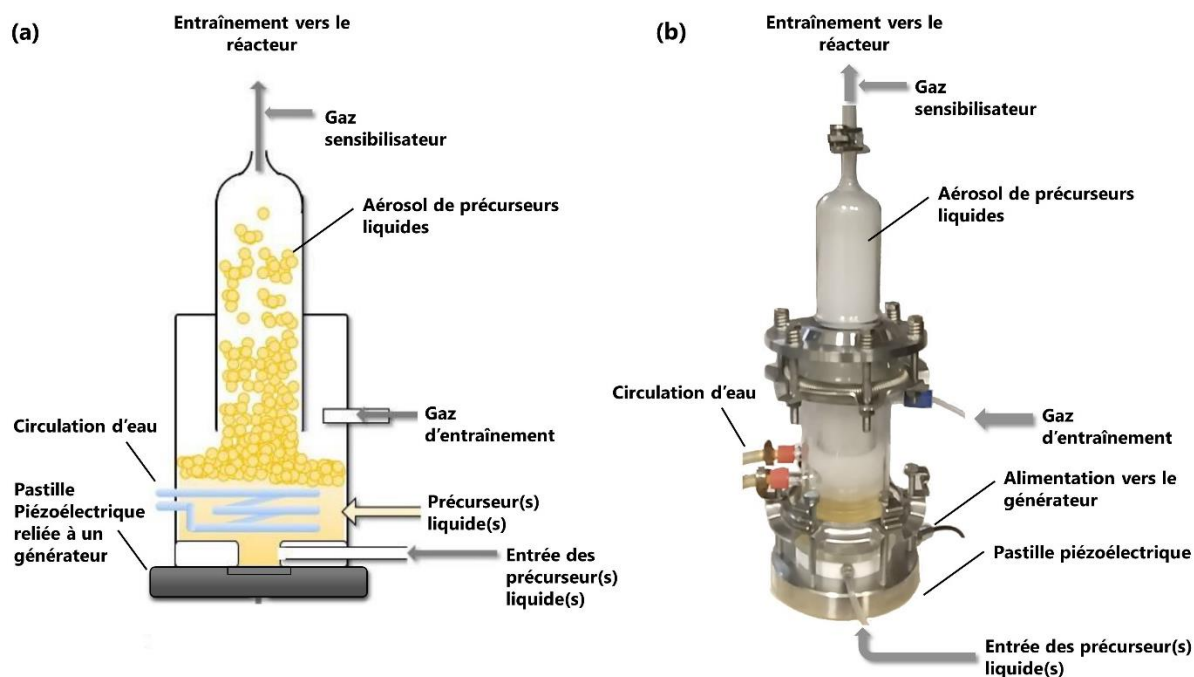


Figure II.3. Schéma en coupe d'un pyrosol lors de la nébulisation d'un précurseur liquide (a) et photographie du pyrosol lors de la génération d'un aérosol de TTIP (Titanium Tetra Isopropoxide).

- **Enceinte de réaction :** l'interaction orthogonale en flux croisés entre les précurseurs et le faisceau laser a lieu dans une enceinte en acier inoxydable (Figure II.4). C'est dans cette zone que les précurseurs aérosolisés absorbent la radiation laser, provoquant leur excitation et le chauffage de l'ensemble du milieu réactionnel par agitation thermique et collisions entre molécules. Il apparaît alors une flamme de pyrolyse dans laquelle sont formées les nanoparticules par germination (nucléation) et croissance lorsque la pression de vapeur est sursaturante (Figure II.5).

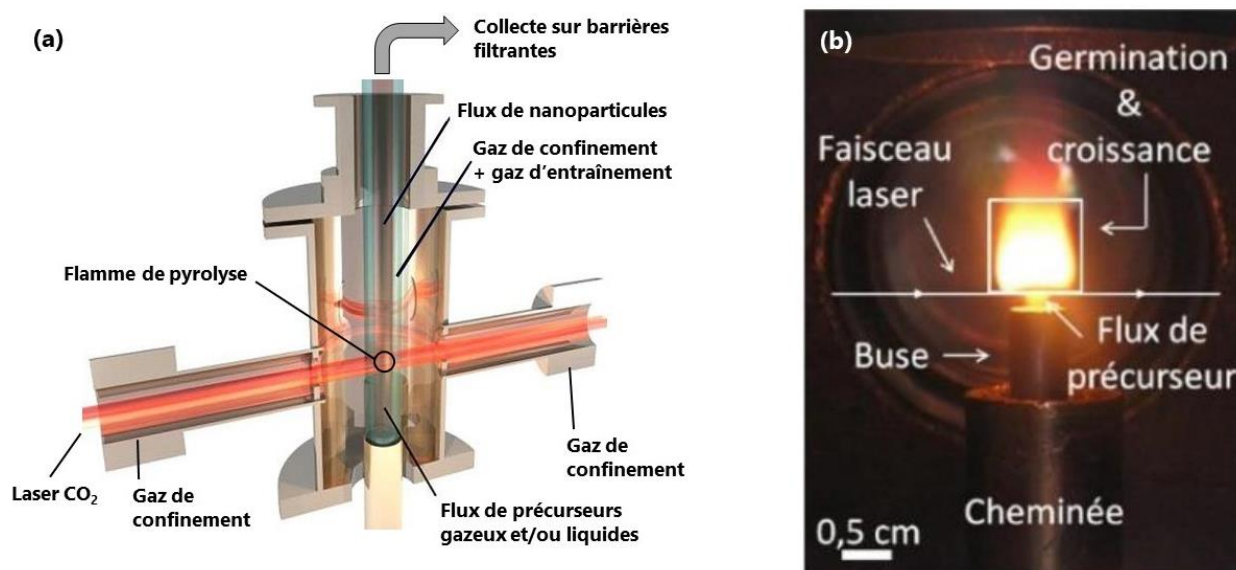


Figure II.4. Schéma en coupe du réacteur de pyrolyse laser (a) et exemple de flamme de pyrolyse obtenue dans la zone de réaction (b).

La nucléation est dite homogène quand la vapeur se condense sur elle-même en formant des clusters/agrégats. Elle peut être également hétérogène et se manifeste alors par une accrétion d'atomes sur un agrégat déjà formé ou une surface. La trempe en sortie de flamme assure l'arrêt de la croissance des nanoparticules obtenues sous forme de poudre et typiquement organisées en chaînettes.

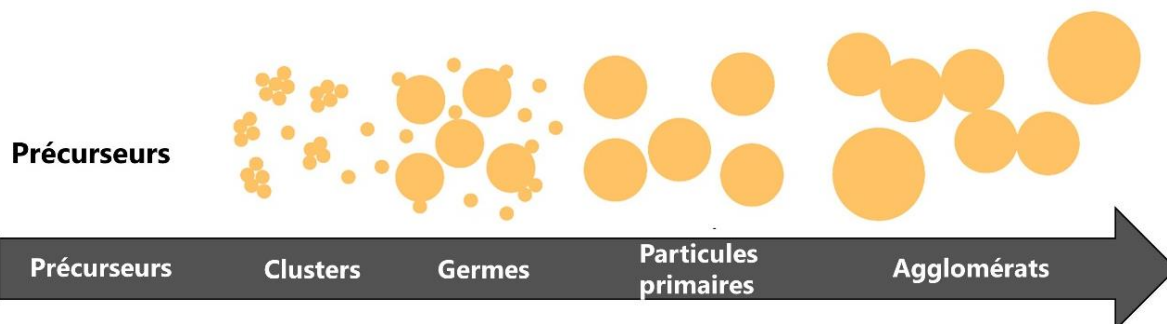


Figure II.5. Etapes réactionnelles conduisant à la formation de nanoparticules organisées en chaînettes par pyrolyse laser.

Le réacteur est maintenu tout au long de la synthèse sous atmosphère neutre à 740 Torr afin d'isoler la zone de réaction des parois du réacteur et d'assurer la synthèse de particules à haute pureté. La régulation de la pression est assurée par un système de pompage.

- **Collecte des poudres :** en sortie de flamme, les poudres obtenues sont entraînées par le flux gazeux et le pompage et se déposent à la surface de barrières filtrantes. Les autres produits volatils sont condensés dans un piège à froid. La Figure II.6 présente une image de collecteur en verre au sein duquel une barrière filtrante est montée en sortie de réacteur. Les poudres obtenues dites « brutes de synthèse » contiennent généralement une proportion plus ou moins importante de produits carbonés C/HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) selon la quantité de carbone des précurseurs et les conditions de synthèse. Un traitement thermique sous air peut être appliqué afin d'éliminer ces composés.

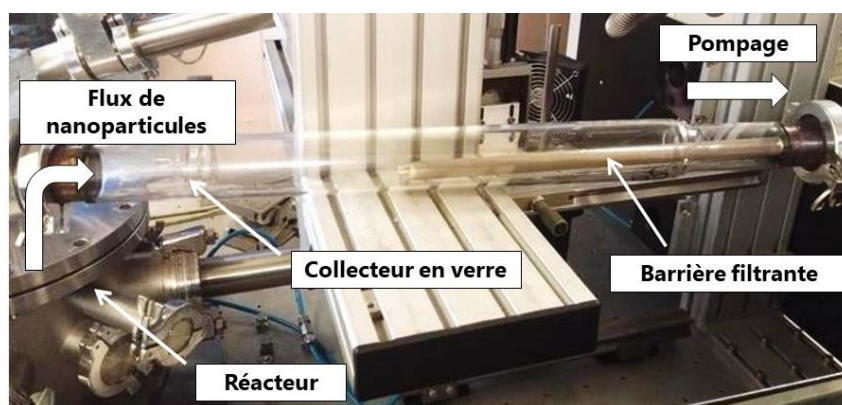


Figure II.6. Photographie d'une barrière filtrante et d'un collecteur en verre montés en sortie de réacteur.

Le procédé de pyrolyse laser présente l'avantage d'être souple : il possède de nombreux paramètres expérimentaux ajustables qui permettent notamment de contrôler la composition chimique, la morphologie ainsi que la structure cristalline des particules. L'effet de ces paramètres est évoqué ci-après.

Par exemple, la **densité de puissance du faisceau laser** permet de contrôler la température de flamme de pyrolyse et agit donc sur la taille et la cristallinité des objets. Ainsi pour des matériaux TiO_2 , le rapport anatase/rutile peut être modifié en changeant directement la puissance du laser, ou encore en jouant sur l'intensité de la focalisation du faisceau au niveau de la zone de réaction. De manière générale, la phase rutile est obtenue à plus haute température que la phase anatase.

Concernant la **nature et le débit des gaz d'entraînement** : un gaz, en fonction de sa capacité thermique, peut avoir une influence sur les transferts de chaleur dans le milieu, donc sur la température du milieu et de ce fait influencer sur la température de flamme. Le débit des gaz d'entraînement agit aussi sur le temps de séjour et donc sur la durée du processus de nucléation et de croissance des nanoparticules dans la zone de réaction, agissant sur leur taille. Les débits peuvent également affecter la structure cristalline des matériaux : une dilution des précurseurs dans des gaz inertes a pour conséquence de refroidir la température de la flamme de pyrolyse.

La **pression** régit le nombre de collisions entre les molécules en phase vapeur, et ainsi la croissance et la taille des particules. Usuellement, une pression importante proche de la pression atmosphérique est appliquée afin d'assurer un nombre de collisions important et ainsi faciliter la formation de la flamme de pyrolyse.

Enfin, la **nature des précurseurs et leur proportion** dans le cas d'un mélange de réactifs contrôlent la composition chimique des nanoparticules. Le choix de ces précurseurs est donc d'une importance majeure. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de poudres à base de TiO_2 sont détaillés ci-après.

b. Synthèse de nanoparticules de TiO_2

Le précurseur de titane utilisé lors de la synthèse des nanoparticules de TiO_2 est l'isopropylate de titane $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ dit TTIP (Titanium Tetra Isopropoxide). Sa structure chimique est représentée en Figure II.7.

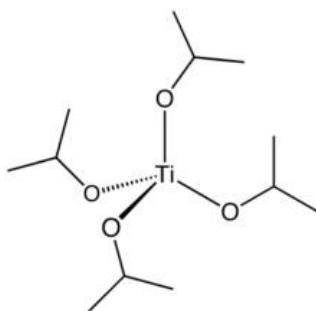


Figure II.7. Structure chimique de l'isopropylate de titane (TTIP)

Le TTIP est un alcoolate de titane (IV) très utilisé dans les procédés de synthèse sol-gel. Il a été retenu dans le cadre de ce travail pour les synthèses de TiO_2 par pyrolyse laser en raison de sa faible viscosité à température ambiante ainsi que ses propriétés non corrosives et non explosives, facilitant sa manipulation. Par ailleurs, de nombreuses études réalisées au CEA ont employé ce précurseur pour la synthèse de nanoparticules à base de TiO_2 par pyrolyse laser pour des applications en photocatalyse et en photovoltaïque [174,284,290,302].

Néanmoins, le TTIP absorbe faiblement la radiation du laser CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ soit 943 cm^{-1}) comme en témoigne la Figure II.8a qui présente le spectre infrarouge du TTIP. C'est pourquoi un gaz sensibilisateur d'éthylène (C_2H_4) absorbant fortement la radiation laser (Figure II.8b) est ajouté pour transmettre l'énergie par collisions des molécules et aider à la décomposition efficace du TTIP. Ainsi, l'utilisation de ce gaz sensibilisateur augmente la température de la réaction de pyrolyse, la flamme obtenue est donc plus brillante. Lorsqu'il est décomposé, le carbone issu du C_2H_4 a tendance à se déposer à la surface de nanoparticules, conduisant à des structures avec une couche d'enrobage de carbone amorphe. Ce carbone peut être éliminé lors d'un traitement thermique sous air.

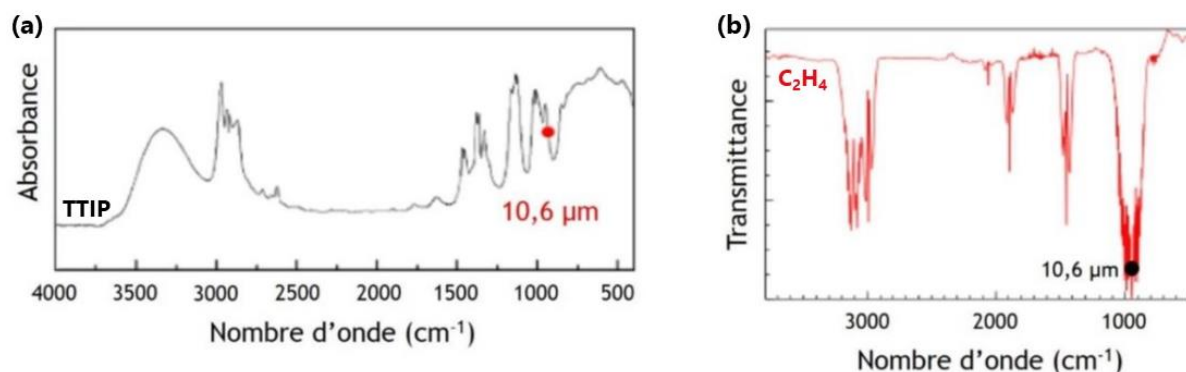


Figure II.8. Spectres IR du TTIP (a) et de l'éthylène (b).

Lors de l'élaboration de particules de TiO_2 , le TTIP a été introduit soit pur dans le pyrosol, soit dans un mélange avec des solvants de dilution (o-xylène + acétate d'éthyle). Le Tableau II.1 récapitule la nature et les caractéristiques des produits chimiques utilisés lors de la synthèse de TiO_2 par pyrolyse laser.

Tableau II.1. Précurseur de TTIP et solvants de dilution utilisés pour la synthèse de TiO_2 par PL.

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Fournisseur	Pureté
Isopropylate de titane (TTIP)	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	284,22	0,96	Sigma-Aldrich	$\geq 97\%$
o-xylène	C_8H_{10}	106,16	0,88	Fisher	100
Acétate d'éthyle	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	0,90	Sigma-Aldrich	99,8

En outre, d'autres synthèses PL de TiO_2 ont été réalisées avec un second précurseur de titane, le Tyzor LA®, présentant a priori l'avantage d'être compatible avec un travail en phase aqueuse. Les matériaux obtenus ne possèdent finalement pas la morphologie et les propriétés photocatalytiques recherchées, ainsi ces essais sont rapidement présentés en Annexe A.I.

c. Synthèse de nanoparticules M_xO_y/TiO_2

Des nanoparticules à base de TiO_2 modifiées avec des métaux M (M = Cu, Fe, Zn, Ni, Pt) ont été obtenues soit par dissolution directe dans le TTIP de complexes $M(acac)_2$ nommés acétylacétonates de métal (II), soit par dissolution de ces complexes métalliques dans des solvants qui sont ensuite ajoutés au TTIP. La structure chimique de l'acétylacétonate de cuivre (II) dit $Cu(acac)_2$ est indiquée en Figure II.9.

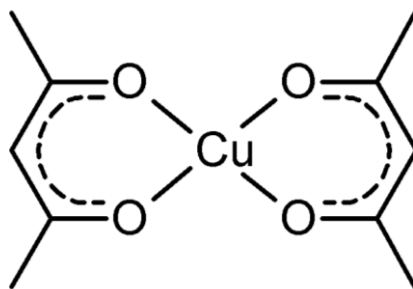


Figure II.9. Structure chimique de l'acétylacétonate de cuivre (II) dit $Cu(acac)_2$.

L'ajout de solvants comme l'acétate d'éthyle et o-xylène dans le TTIP permet d'améliorer la dissolution des précurseurs $M(acac)_2$ et donc l'incorporation des métaux M dans les matériaux finaux M_xO_y/TiO_2 . Au cours de cette thèse, il sera étudié la synthèse PL de particules M_xO_y/TiO_2 avec le TTIP pur ainsi que dilué dans un mélange de solvants o-xylène/acétate d'éthyle de rapport 65/35 en volume. Ce mélange de solvants a été sélectionné sur la base d'une étude effectuée en interne portant sur la dissolution de précurseurs métalliques [288]. Le Tableau II.2 indique les principales informations des précurseurs $M(acac)_2$ utilisés.

Tableau II.2. Précurseurs $M(acac)_2$ utilisés pour la synthèse de M/TiO_2 par PL.

$M(acac)_2$	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté
$Cu(acac)_2$	261,76	Sigma-Aldrich	97%
$Fe(acac)_2$	254,06	Sigma-Aldrich	99,5%
$Zn(acac)_2$	263,61	Sigma-Aldrich	95%
$Ni(acac)_2$	256,91	Sigma-Aldrich	98%
$Pt(acac)_2$	393,29	Fluka	>95%

d. Calcination post-synthèse

Les matériaux bruts de synthèse obtenus à la suite de la pyrolyse laser présentent du carbone résiduel issus de la décomposition des précurseurs (TTIP, $M(acac)_2$ et C_2H_4). De manière générale, ce carbone résiduel est organisé sous la forme d'un enrobage autour de nanoparticules (Figure II.10 - ici de TiO_2). La présence de ce carbone est indésirable pour une application en photocatalyse car il peut agir comme site de recombinaison des paires

électrons-trous photogénérées par le TiO_2 . Les impuretés carbonées ont donc été éliminées par combustion lors d'un traitement thermique sous air. Les poudres finalement obtenues sont du type TiO_2 ou $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ selon que la poudre contienne ou non un métal M additionnel.

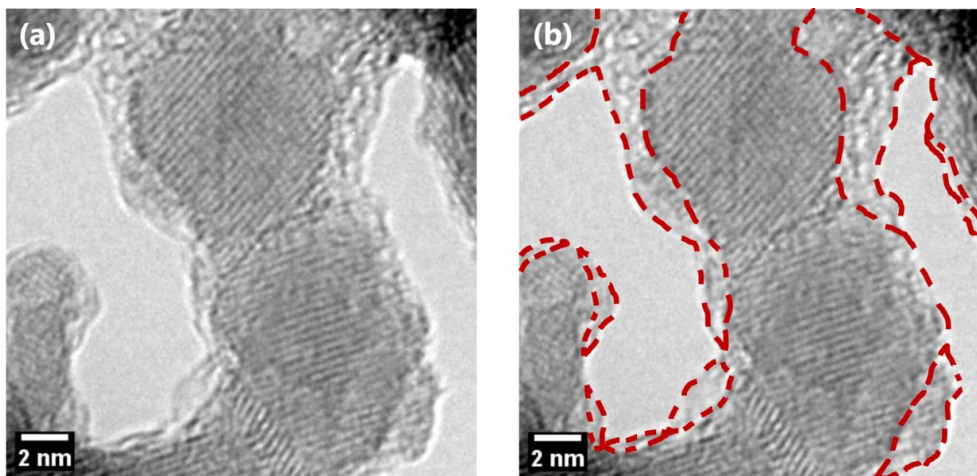


Figure II.10. Clichés de microscopie électronique en transmission d'une poudre de TiO_2 brute (non calcinée) (a) ; l'image (b) met en évidence la couche de carbone amorphe qui enrobe les nanoparticules de TiO_2 .

Les poudres ont été calcinées dans un four tubulaire Carbolite EVT 12/3000 sous un flux d'air continu à 200 mL/min. Chaque échantillon est préalablement broyé manuellement et disposé dans une nacelle en alumine au centre du four. Une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a été appliquée jusqu'à atteindre une température de 450°C maintenue pendant 6 h avant refroidissement à température ambiante. Les analyses thermogravimétriques réalisées sur des poudres brutes TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ présentée en Figure A.10 de l'Annexe A.III mettent en évidence le départ du carbone à des températures inférieures à 400°C . Dans la pratique, une température de 450°C a dû être appliquée pour l'obtention de poudres de TiO_2 bien blanches (Figure II.11). Des études préliminaires utilisant la même architecture de four ont montré que les poudres de TiO_2 calcinées selon ce mode opératoire ne subissaient pas de transition notable de la phase anatase vers la phase rutile [290,291,303].

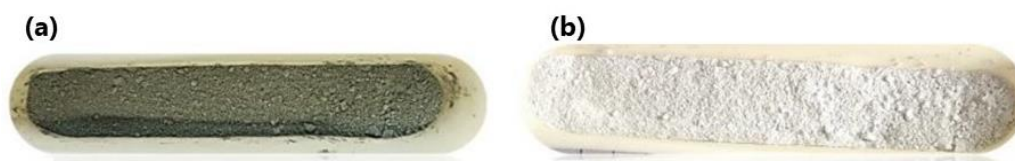


Figure II.11. Aspect d'une poudre de TiO_2 obtenue par pyrolyse laser avant (a) et après calcination sous air (b) [291]. La poudre brute est de couleur grisâtre du fait de la présence de carbone ; la poudre recuite est blanche, caractéristique du TiO_2 .

II.1.2. Imprégnation de supports TiO_2 en voie humide

En complément de la pyrolyse laser, l'imprégnation en voie humide [304] a été employée afin de modifier en surface des matériaux TiO_2 (supports) avec un co-catalyseur métallique ($M = \text{Cu}$) à partir du même précurseur de cuivre, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Préalablement décrite en Chapitre I.C, il s'agit d'une méthode de synthèse plus répandue que la PL pour l'élaboration de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Un objectif de sa mise en œuvre dans ce travail de thèse est entre autres de pouvoir comparer l'apport de métaux sur un même support de TiO_2 .

Le protocole employé lors de cette thèse est adapté des travaux de J. S. Schubert *et al* (2019) [305] qui l'illustrent selon la Figure II.12.

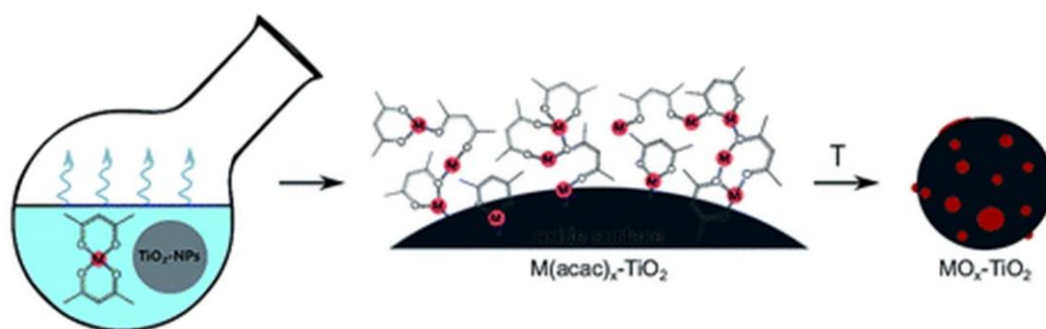


Figure II.12. Description schématique du protocole d'imprégnation en voie humide utilisé pour l'obtention de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ [305].

Le protocole comprend les étapes suivantes :

- **Choix des supports de TiO_2** : les supports de TiO_2 ont été préalablement préparés par pyrolyse laser, ou bien sont des TiO_2 commerciaux ;
- **Imprégnation** : chaque synthèse par imprégnation de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ a été réalisée de manière à obtenir une teneur en cuivre de 2,0 %m par rapport à la masse ($\text{Cu} + \text{TiO}_2$). Typiquement, 500 mg de TiO_2 ont été dispersés par ultrasons dans 30 mL d'éthanol absolu pendant 15 min. Une solution de 20 mL d'éthanol absolu contenant le précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (43,3 mg ; pureté = 97%) a également été dispersée par ultrasons pendant 15 min avant ajout dans la suspension de TiO_2 . La suspension $\text{TiO}_2 + \text{Cu}(\text{acac})_2$ résultante a été dispersée une dernière fois 15 min par ultrasons jusqu'à homogénéisation complète de la suspension puis transférée dans un ballon monocol. Le mélange a été porté jusqu'à évaporation sous agitation magnétique dans un bain marie à 80°C ;
- **Calcination** : Une fois le solvant évaporé, la poudre a été séchée dans une étuve à 120°C . Les poudres ont ensuite été recuites sous air à 450°C pendant 3 h selon les mêmes procédures que pour les calcinations des « bruts de synthèses » obtenus par pyrolyse laser.

II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules

Hormis mention du contraire, les caractérisations présentées ci-après ont été effectuées au sein du LEDNA (CEA Saclay) ou de l'équipe CARE (IRCELYON).

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée sur les nanopoudres à base de TiO_2 . Cette technique de caractérisation non destructive permet de déterminer la nature et de quantifier les fractions des phases cristallines (par exemple anatase et rutile), de calculer la taille des cristallites et d'observer d'éventuels changements de structures avant et après traitement thermique des matériaux.

La méthode repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X avec les plans réticulaires d'un matériau cristallin qui diffractent ces rayons de manière élastique. Ainsi, chaque atome du cristal diffuse une onde, créant des interférences constructives et destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont appelées pics de diffraction et peuvent être déterminées selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec d_{hkl} étant la distance interréticulaire entre famille de plans (hkl), θ l'angle de diffraction, n étant l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde (connue) des rayons X. La connaissance de la distance d_{hkl} permet directement de remonter à la nature des phases cristallines.

Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide du diffractomètre D2 PHASER de Bruker en géométrie Bragg-Brentano avec cathode en cuivre ($\lambda \text{ K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) équipé d'une fente 0,6 mm, d'un filtre Ni 0,5 mm et d'un couteau de 1 mm. L'angle d'incidence 2θ varie de 20 à 80°, avec un pas de 0,09 et un temps de mesure de 3 secondes par pas pour des acquisitions larges et un pas de 0,03° et un temps de mesure de 4 secondes pour des acquisitions longues. Un exemple de diagramme de diffraction d'une poudre de TiO_2 commerciale (P25) est présentée en Figure II.13.

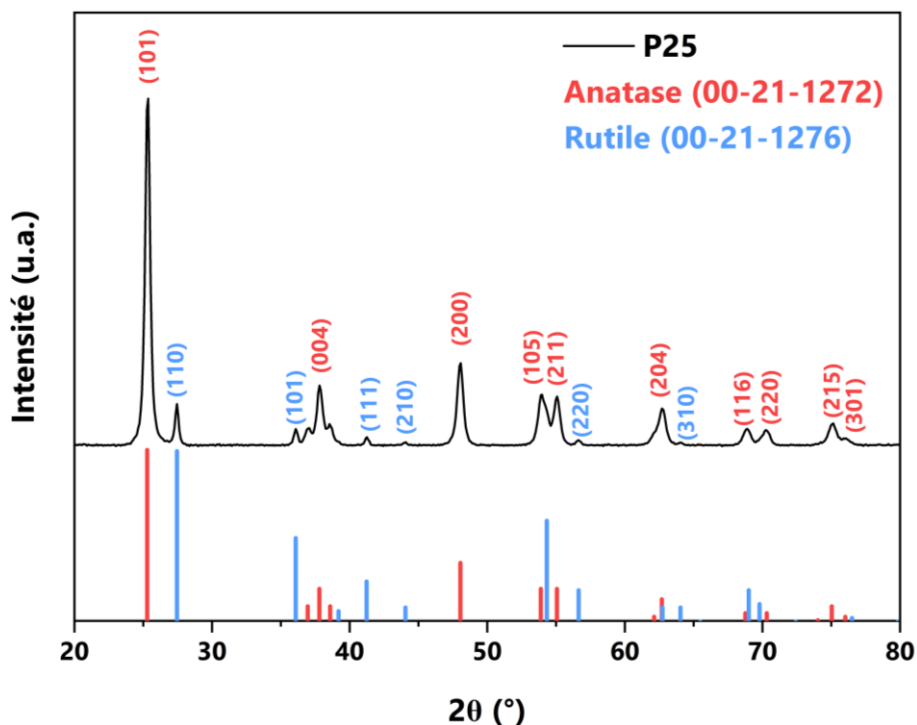


Figure II.13. Diagramme de diffraction d'une poudre commerciale de TiO_2 (P25 Evonik).

Dans le cas d'un mélange d'anatase (ICDD-00-21-1272) et de rutile (ICDD-00-21-1276) dans les matériaux, les fractions en anatase f_A et en rutile f_R peuvent être calculées selon l'équation de Spurr et Myers, en considérant l'intensité des pics les plus intenses anatase I_A (plan 101) et rutile I_R (plan 110) [306] :

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}} = 1 - f_R$$

Ainsi dans la poudre de TiO_2 commerciale P25, la fraction de la phase anatase f_A est estimée à 87%, celle du rutile f_R à 13%.

La taille t des cristallites est estimée selon l'équation de Scherrer [307] :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où k est un facteur géométrique pris à 0,89 lorsque l'on considère des cristallites sphériques ; λ est la longueur d'onde utilisée ; β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré corrigée par la largeur instrumentale. D'après cette formule, la taille des cristallites est de 20 nm pour la phase anatase selon le plan (101) et de 30 nm pour la phase rutile selon le plan (110) pour le TiO_2 P25.

II.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Plusieurs modes de microscopie électronique en transmission (MET) ont été utilisés dans le but d'obtenir des informations sur la morphologie des nanoparticules.

Pour la préparation des échantillons, les nanoparticules sont dispersées dans de l'éthanol à l'aide d'une sonde à ultrasons à haute puissance, puis déposées sur une grille d'observation (en cuivre, ou en nickel pour les poudres contenant du cuivre) comportant également une membrane de carbone.

Un premier MET Haute Résolution (HRTEM) Fei Tecnai G2 F20 fonctionnant à une tension de travail de 200 kV a permis d'observer la morphologie des nanoparticules et de déterminer leur distribution en taille. Les clichés ont été réalisés au sein du laboratoire ICMPE/CMTR à Thiais. Dans la majorité des cas, les espèces métalliques (cuivre) n'étaient pas visibles avec ce type de microscopie. De même, l'analyse dispersive en énergie par rayons X (EDX) couplée à ce microscope n'a pas permis de localiser précisément les éléments à défaut d'une assez haute résolution.

Afin de détecter et de localiser finement l'élément cuivre, des analyses EDX couplées à un second MET/STEM Titan-Themis 200 kV du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) ont été effectuées en mode microscopie électronique en transmission à balayage avec détecteur annulaire grand angle en champ sombre (STEM-HAADF). Ce mode fournit une image dont le contraste est fonction du numéro atomique Z (plus Z est élevé, plus l'élément est clair sur l'image et inversement). Le microscope est équipé d'un correcteur de sonde Cs et d'un détecteur ChemiSTEM Super-X permettant la cartographie chimique des éléments lourds et légers avec une résolution spatiale de l'ordre du picomètre. Les conditions expérimentales ont été fixées de façon à ce que le courant total dans la sonde pour l'analyse EDX/STEM-HAADF soit d'environ 85 pA. A noter qu'il a été observé sur des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ que les espèces Cu_xO_y avaient tendance à se réduire sous exposition au faisceau d'électrons en STEM-HAADF (Figure II.14). Pour cette raison, la détermination de la taille des NPs d'oxydes de cuivre a été réalisée sur la base de clichés où la taille des Cu_xO_y demeurerait stable après exposition au faisceau d'électrons.

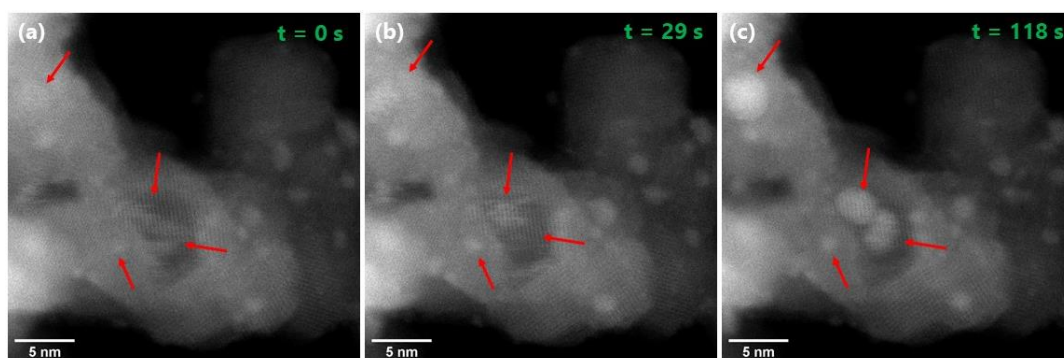


Figure II.14. Mise en évidence du phénomène de réduction/agglomération des espèces Cu_xO_y sur nanoparticules de TiO_2 au cours de l'exposition au faisceau d' e^- en STEM-HAADF à $t = 0$ s (a), 29 s (b) et 118 s (c). Les flèches rouges indiquent la formation de nouvelles nanoparticules cuivrées sous faisceau e^- .

Les clichés de microscopie ont été exploités via le logiciel ImageJ, le comptage s'effectuant sur une moyenne de 100 particules pour la détermination de la taille des particules de TiO₂, et sur la base de 30 à 40 particules pour la détermination des NPs de Cu_xO_y.

II.2.3. Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)

La surface spécifique (S_{BET}) est définie comme la surface accessible développée par un matériau (dans notre cas une poudre de nanoparticules) par unité de masse. Ce type de mesure sur TiO₂ est de grande importance en photocatalyse, étant donné qu'il s'agit d'un paramètre ayant un impact sur l'adsorption de polluants.

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) permet de déterminer la surface spécifique des nanoparticules en se basant sur les phénomènes d'adsorption et de désorption de N₂ (qui permettent de remonter à la surface totale de l'échantillon) et sur la masse de l'échantillon préalablement dégazé.

Dans le cas où l'hypothèse de particules sphériques peut être appliquée, leur diamètre équivalent \emptyset peut être estimé par la formule suivante :

$$\emptyset (nm) = \frac{6000}{S_{BET} \cdot \rho}$$

Avec S_{BET} la surface spécifique (m²/g) et ρ la masse volumique (g/cm³). La densité des échantillons à base de TiO₂ a été estimée en considérant les fractions des phases cristallines du TiO₂ déterminées par DRX ainsi que les teneurs éventuelles en autres métaux.

Pour les mesures, un analyseur Micromeritics 3Flex a été employé. Les échantillons ont été dégazés à 300°C pendant 3 heures avant analyse sous flux d'azote.

II.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été mise en œuvre dans le but de caractériser la structure des matériaux à base TiO₂. Cette technique consiste à analyser la lumière diffusée de manière inélastique d'un échantillon par ses modes de vibration à la suite de son exposition à une source monochromatique. Le décalage en fréquence mesuré est exprimé en nombre d'onde (cm⁻¹).

Le tracé Raman de structures de TiO₂ non modifiées (anatase et rutile) est représenté en Figure II.15 avec l'assignation de chaque pic avec différents modes vibrationnels du dioxyde de titane.

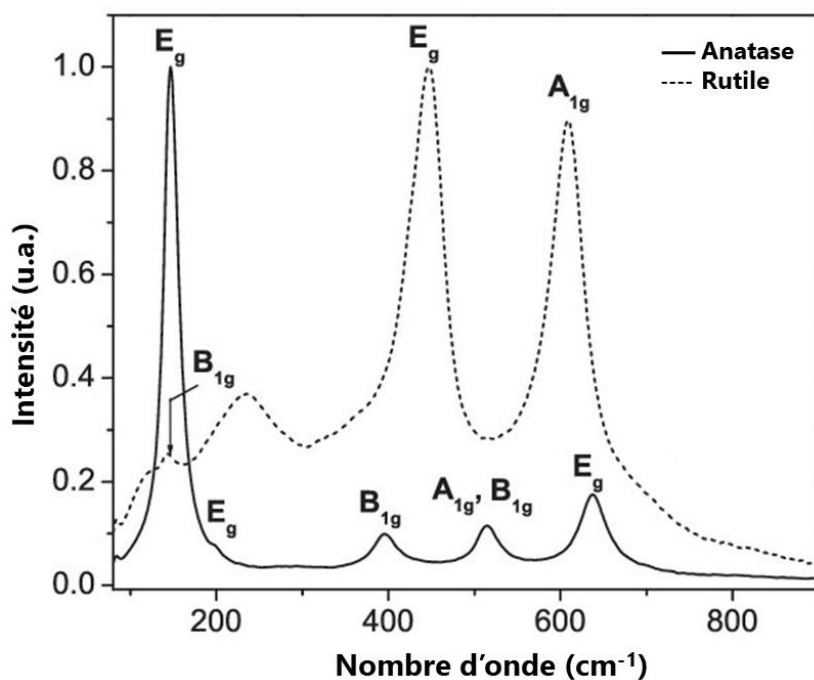


Figure II.15. Spectre Raman du TiO_2 anatase et rutile (adapté de Kernazhitsky et al [308]).

L'appareil utilisé est le modèle XplorA Plus (Horiba) équipé d'un laser vert de longueur d'onde 532 nm. Les échantillons sont pressés sur une lame de verre. Les analyses sont réalisées à une puissance de 0,1% ou 1% sur une fenêtre de 50-4000 cm^{-1} .

Dans le cas des nanoparticules de TiO_2 décorées avec des espèces métalliques, seuls les pics associés au TiO_2 (anatase et/ou rutile) ont pu être détectés. Cette technique reste néanmoins intéressante étant donné que la littérature rapporte qu'il est possible de détecter la présence de défauts cristallins dans le réseau de TiO_2 lors d'une modification du matériau avec des espèces métalliques, par exemple le cuivre. Plus précisément pour ce cas, le pic E_g de l'anatase situé à environ 150 cm^{-1} et associé à la vibration d'élongation symétrique de O-Ti-O est sensible à la présence de défauts structuraux Ti-O-Cu ou Cu-O-Cu lors d'une substitution des sites Ti^{4+} . La déformation du réseau s'illustre alors par un déplacement et/ou un élargissement du pic E_g par rapport à sa valeur de référence [309–312].

La spectroscopie Raman a également permis de caractériser le graphène des hétérostructures graphène/ TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser (Annexe II, Figure A.7).

II.2.5. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS)

Un spectromètre UV-visible Shimadzu UV-3600 équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé pour acquérir des spectres en réflexion diffuse (DRS) sur une gamme spectrale de 200-800 nm et ainsi caractériser les propriétés optiques des nanoparticules. Le sulfate de baryum BaSO_4 a été choisi en tant que standard de réflectance.

En particulier, les largeurs de bande interdite E_g (également désignées sous le nom de gaps optiques) des photocatalyseurs à base TiO_2 ont été estimées à partir de la méthode de Tauc et la fonction de Kubelka-Munk [313]. La méthode de Tauc est basée sur l'équation ci-après :

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$$

Où α correspond au coefficient d'absorption, h étant la constante de Planck, ν la fréquence du photon et B une constante. Le facteur γ dépend de la nature de la transition électronique : il vaut 1/2 pour un gap direct et 2 pour un gap indirect.

La fonction de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ permet de transformer un spectre de réflectance en spectre d'absorption. La fonction s'exprime par l'équation ci-après :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Où $R_\infty = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}}$ correspond à la réflectance d'un échantillon infiniment épais.

Ainsi, si l'on considère le gap indirect du TiO_2 , la relation de Tauc devient :

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$$

La Figure II.16 présente le spectre en réflexion diffuse (a), ainsi la courbe de Tauc modifiée par la fonction de Kubelka-Munk en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ (b) pour un matériau TiO_2 (P25 Evonik). L'intersection de la partie linéaire de la courbe de Tauc avec l'axe des abscisses permet d'estimer la largeur de bande interdite E_g du matériau.

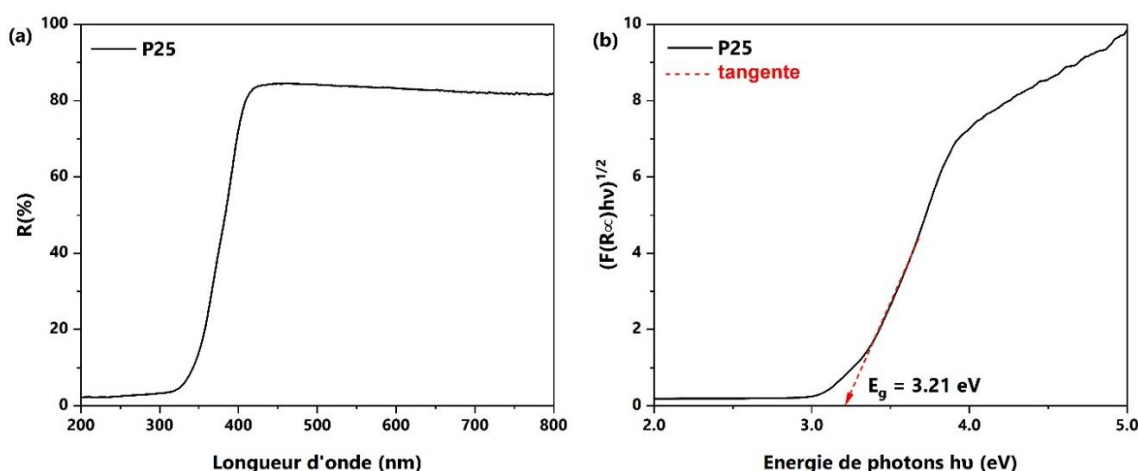


Figure II.16. Spectre en réflexion diffuse (a) et courbe de Tauc associée modifiée par la fonction de Kubelka-Munk avec détermination du band gap (b) d'une poudre commerciale de TiO_2 (P25 Evonik) considérant une transition indirecte.

Les spectres d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde ont été tracés à partir des données en réflectance tel que $R = 10^{-A}$ [314].

II.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique des rayons X ou XPS est une technique d'analyse de surface permettant notamment de déterminer la nature, le degré d'oxydation, l'environnement chimique d'un élément ainsi qu'une quantification relative entre différents groupements chimiques à la surface d'un solide.

Le principe repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons émis par un échantillon lorsqu'il est irradié par un faisceau monochromatique de photons X sous ultraviolet. Il s'agit d'électrons éjectés du cœur des atomes, régis par la loi de conservation de l'énergie :

$$E_l = h \cdot \nu - E_c$$

Ainsi, l'XPS permet la mesure indirecte des énergies de liaison E_l des électrons propres à la configuration électronique d'un atome. Plus spécifiquement, elle mesure le déplacement chimique, c'est-à-dire la variation d'énergie de liaison ΔE entre un photoélectron de l'échantillon et un photoélectron de référence. La surface de l'échantillon est sondée sur des profondeurs comprises entre 2 et 10 nm environ. La XPS permet également de détecter des déplacements chimiques des électrons dits Auger, éjectés à la suite de la désexcitation d'un atome.

Les spectres XPS ont été acquis au laboratoire de l'ICMMO de l'Université Paris-Saclay à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha (ThermoFisher) équipé d'une source Al K_α à 1486,7 eV. Le diamètre de la tache du faisceau X est de 400 μm , ce qui correspond à une surface irradiée d'environ 1 mm^2 . L'analyseur hémisphérique a fonctionné en mode CAE (Constant Analyzer Energy) avec une énergie de passage de 200 eV et un pas de 1 eV pour l'acquisition des spectres globaux, et une énergie de passage de 50 eV et 10 eV et un pas de 0,1 eV pour l'acquisition des scans sur une fenêtre d'acquisition plus réduite. Les spectres ont été exploités sur le logiciel Advantage (ThermoFisher).

Les spectres des matériaux à base de TiO_2 ont été calibrés selon l'énergie de liaison du Ti $2p_{3/2}$ prise à 458,5 eV [315]. La XPS a été employée afin de déterminer le degré d'oxydation du cuivre dans les poudres $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ selon les déconvolutions et la méthode décrites par Biesinger *et al* [315]. Néanmoins, de la même manière que lors des caractérisations MET-HAADF/EDS, il a été observé que les espèces cuivrées étaient susceptibles de se réduire sous faisceau X (Figure II.17). Pour ces raisons, seules les premières mesures des spectres obtenus sur un même temps d'acquisition ont été exploitées et comparées. Cet effet induit par le faisceau X a également été reporté par d'autres auteurs qui appellent à la vigilance quant à la quantification des espèces Cu^{2+} et Cu^+ [316].

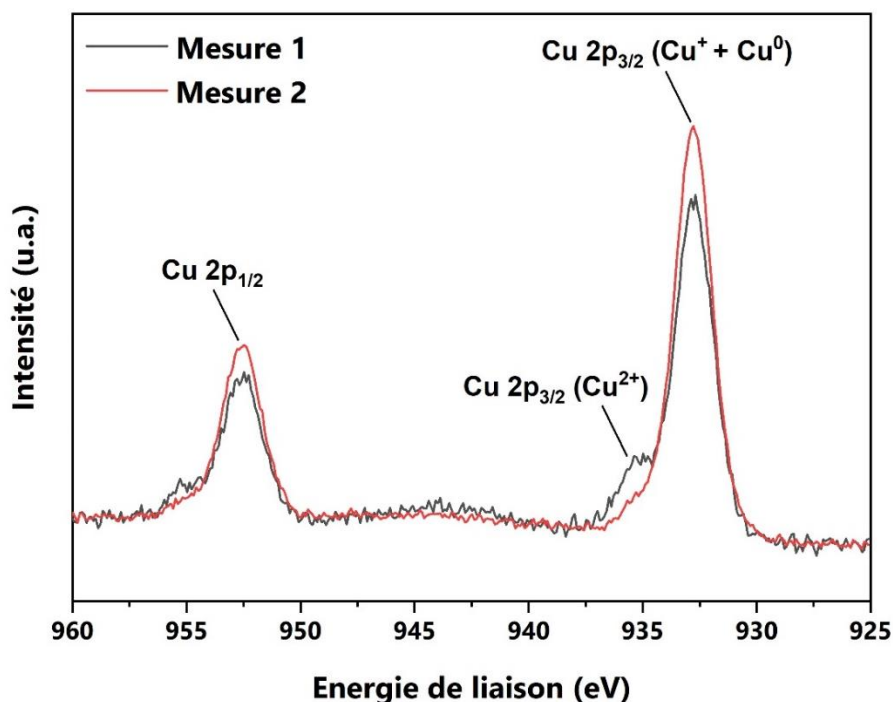
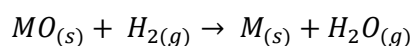


Figure II.17. Spectres XPS d'une poudre $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ mettant en évidence le phénomène de réduction des espèces cuivre lors de l'acquisition.

II.2.7. Réduction en température programmée (H_2 -TPR)

Des expériences de réduction en température programmée H_2 /TPR (Temperature-Programmed Reduction) sur un appareil Thermo Scientific TPDRO 1100 ont permis d'apprécier la dispersion et la réductibilité des espèces Cu_xO_y des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Dans une expérience typique, 50 mg d'échantillon sont introduits dans un tube en quartz et montés entre deux tampons de laine de quartz. Avant analyse TPR, un prétraitement à 150°C a été appliqué pendant 30 min sur l'échantillon sous flux d'Ar (40 mL/min) afin d'éliminer toute trace d'humidité. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante, et l'analyse TPR est lancée avec un flux de 5% H_2/Ar (40 mL/min). Une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a été appliquée, de la température ambiante jusqu'à 600°C . La consommation de H_2 est suivie par un détecteur de conductivité thermique (TCD), avec utilisation d'une référence CuO pour la quantification. Les métaux M sont alors réduits selon l'équation suivante :



Le tracé des profils de réduction en température permet de remonter à la consommation de H_2 et aux positions T_{max} correspondant aux températures ayant enregistré un maximum de consommation de H_2 .

II.2.8. Dosage de métaux par spectroscopie d'émission à plasma (ICP-OES)

La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif – *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy* (ICP-OES) a été utilisée afin de quantifier les co-catalyseurs métalliques (Cu, Fe, Zn, Ni, Pt) sur nanoparticules de TiO₂ ainsi que de déterminer le passage des métaux en solution lors des tests de photocatalyse. Ce type d'analyse élémentaire est indiqué pour des échantillons en voie humide, mais il est toutefois possible de doser les métaux d'une poudre par minéralisation. Cette étape consiste à mettre en solution un échantillon solide par attaque acide. La solution est nébulisée et vaporisée au sein d'un plasma, excitant les atomes et les ions constituant l'échantillon. L'analyse de spectroscopie d'émission optique qui s'ensuit mesure d'une part la longueur d'onde des photons émis, caractéristique de l'élément, ainsi que leur intensité, permettant de remonter à la concentration élémentaire.

Les analyses ICP-OES ont été effectuées sur un instrument Horiba Jobin Yvon Activa par le service analyse-texture de l'IRCELYON. L'incertitude prise sur les mesures est de 2%.

II.2.9. Dosage du carbone par analyse chimique élémentaire

L'utilisation d'un analyseur C/S (HORIBA Scientific EMIA-320V) a permis la quantification massique en carbone des poudres synthétisées par pyrolyse laser avant et après leur calcination sous air. Il s'agit ici d'apprécier l'efficacité du traitement thermique dont le but est d'éliminer les impuretés carbonées. Le principe consiste à carboniser l'échantillon sous un flux d'O₂. Les gaz CO et CO₂ résultants sont analysés par spectrométrie IR.

II.3. Tests d'évaluation de l'activité photocatalytique

Deux tests ont été mis en place afin d'évaluer l'activité photocatalytique des matériaux :

- **Test de dégradation de l'acide formique (AF), sous air** : le but ici est de déterminer l'efficacité des photocatalyseurs en suivant cinétiquement la dégradation d'un polluant modèle en milieu aqueux, dans un réacteur sans limitation d'oxygène ;
- **Test de dégradation de l'acide propionique (AP) sous atmosphère inerte** : l'objectif est de déterminer et de quantifier les produits gazeux formés à partir d'une solution d'acide propionique, dans un réacteur fermé et en absence d'oxygène. Pour rappel, l'objectif de ce travail est de valoriser l'AP en éthylène.

Les conditions expérimentales de ces deux types de tests sont détaillées ci-après.

II.3.1. Source et domaine d'irradiation

Pour chacun des deux tests de photocatalyse, le domaine investigué est l'UVA de par l'utilisation d'une lampe à vapeur de mercure fluocompacte de marque Phillips PL-L 18 W.

Le spectre d'émission des photons associé à cette source lumineuse est illustré en Figure II.18. La mesure de ce spectre a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre CCD Avantes AvaSpec-2048 à 5 cm de distance de la lampe. Cette dernière émet une raie d'émission continue entre 350 et 400 nm, centrée à 370 nm. D'autres raies d'émission moins intenses sont présentes dans la région visible, à 405 nm, 436 nm, 546 nm et 579 nm.

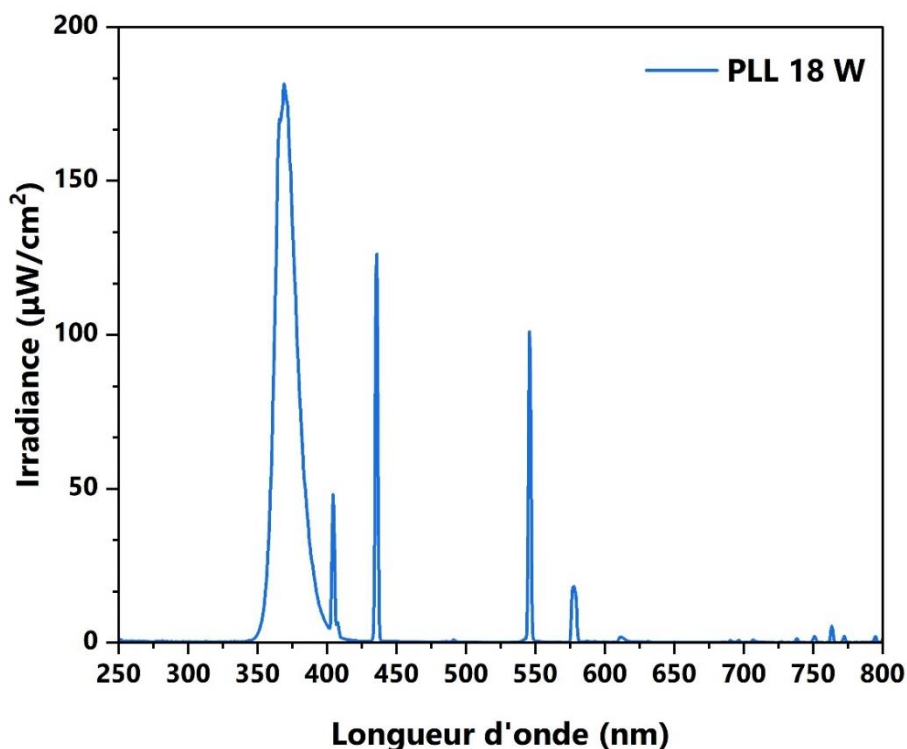


Figure II.18. Spectre d'émission de la lampe PL-L (distance = 5 cm).

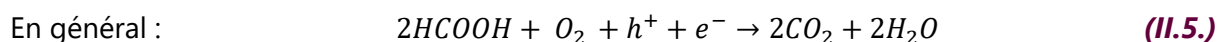
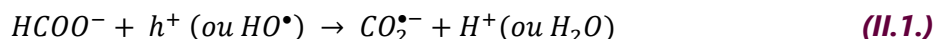
Un radiomètre VLX-3W (Vilber-Lourmat, France) équipé d'une sonde CX-365 a été utilisé pour mesurer l'éclairement énergétique (encore appelé irradiance ou flux lumineux) des photons centrés à 365 ± 10 nm émis par la lampe. Dans les expériences de photocatalyse, la lampe est placée de manière à ce que le photoréacteur reçoive à sa base une irradiance de 5-6 mW/cm².

II.3.2. Dégradation de l'acide formique sous air

a. Polluant modèle

Le premier test d'évaluation de l'activité photocatalytique est la dégradation de l'acide formique HCOOH (M = 46,03 g/mol) sans limitation d'oxygène. Cet acide carboxylique a été choisi comme modèle de polluant en raison de sa simple décomposition en CO₂ et H₂O en présence d'O₂, sans former d'autres sous-produits organiques (Equations II.1-5). En effet, pour

rappel, les acides carboxyliques sont décarboxylés par photocatalyse via h^+ ou $\bullet\text{OH}$ selon une réaction de photo-Kolbe [317] :



Pour toutes les expériences de dégradation, la concentration en acide formique a été fixée à 50 ppm, ce qui équivaut à une concentration molaire de 1 086 $\mu\text{mol/L}$.

b. Photoréacteur et montage expérimental

Le montage mis en place pour la dégradation de l'acide formique est présenté en Figure II.19. Le photoréacteur est en pyrex. De forme cylindrique, sa contenance est de 80 mL et sa base circulaire possède une surface de 12,5 cm². Il présente un col étroit et ouvert permettant de ne pas être en limitation d'oxygène grâce à l'air ambiant. La distance séparant le réacteur de la source lumineuse est adaptée de façon à obtenir une irradiance entre 5 et 6 mW/cm². Une couche d'aluminium recouvrant la surface latérale du photoréacteur assure un réfléchissement de la lumière de la source ainsi que le filtrage de la lumière ambiante naturelle. L'homogénéité au sein du réacteur est obtenue par l'intermédiaire d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique placé sous la lampe UVA (PL-L 18 W, Philips).

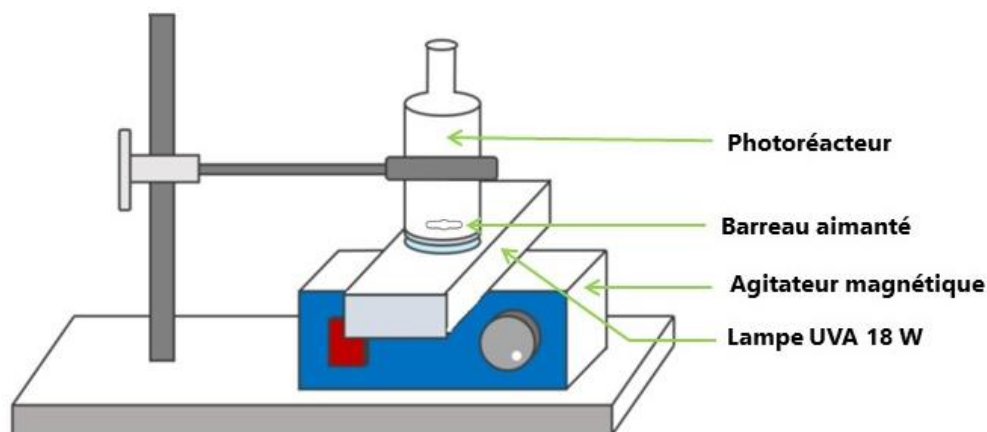


Figure II.19. Montage expérimental pour la dégradation photocatalytique d'acide formique.

c. Protocole de dégradation de HCOOH

Une solution à 50 ppm soit 1 086 $\mu\text{mol/L}$ d'acide formique (Acros Organics ; pureté = 99%) a été préparée avec de l'eau ultra pure (18 M Ω .cm⁻¹) provenant d'une unité de purification Millipore Waters Milli-Q Plus185. 30 mL de cette solution sont introduits dans le réacteur avec

30 mg de photocatalyseur (poudre) à tester, de façon à obtenir une concentration à $1 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ de solution.

La suspension obtenue est agitée pendant 30 min à l'obscurité dans un bain à ultrasons, durée suffisamment importante pour atteindre un équilibre d'adsorption-désorption du polluant à la surface du photocatalyseur [314]. Par ailleurs, il a été vérifié au préalable que l'acide formique n'était ni dégradé ni évaporé sous l'effet des ultrasons et de la légère élévation de température qu'ils induisent. Le réacteur est soigneusement séché et placé sur la lampe dotée d'un cache qui a préalablement préchauffé pendant au moins 15 min afin de stabiliser le flux lumineux (Figure II.19). La suspension est de nouveau agitée par la plaque magnétique et maintenue pendant toute la durée du test pour assurer une bonne homogénéité dans le milieu ainsi qu'un apport en oxygène dissous suffisant pour l'oxydation photocatalytique.

A la suite de la phase d'adsorption, un prélèvement pris à $t = 0$ min permet de déterminer la concentration d'acide formique à l'équilibre. Le cache de la lampe est ensuite retiré, et à partir de cet instant des prélèvements sont effectués à des temps d'irradiation réguliers. Chaque prélèvement ($\sim 0,5$ mL) est débarrassé de ses particules solides à l'aide de filtres Millipore en polyfluorure de vinylidène (PVDF) hydrophiles, d'une porosité de $0,45 \mu\text{m}$, puis conditionné dans un flaconnage adéquat pour analyse HPLC. Typiquement, une expérience de dégradation se déroule sur 90 min d'irradiation.

Le Tableau II.3 récapitule les paramètres expérimentaux pour le test de dégradation de l'acide formique sous air :

Tableau II.3. Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour la dégradation de l'AF sous air.

Paramètres expérimentaux	Valeur
Concentration AF (ppm)	50
Volume solution d'AF (mL)	30
Masse de photocatalyseur (mg)	30
Température (°C)	Ambiante (20-25)
Irradiance UVA (mW/cm^2)	5-6

d. Suivi cinétique de HCOOH par analyse HPLC

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique d'analyse permettant de séparer et de quantifier des composés présents en solution. Ainsi, la concentration en acide formique a été déterminée au cours du temps par HPLC. L'appareil utilisé est le modèle Shimadzu UFLC Prominence, équipé d'un détecteur à barrette de diodes (PDA) mis en œuvre à 210 nm, et d'une colonne analytique COREGEL-87H3 (7,8 mm x 300 mm, Concise Separations) composée d'une phase stationnaire de polystyrène-divinylbenzène. La température du four de la colonne est fixée à 30°C . La phase mobile est une solution de H_2SO_4 diluée à $5 \text{ mmol}/\text{L}$ ($\text{pH} = 2$), son débit étant fixé à $0,7 \text{ mL}/\text{min}$.

Les produits sont séparés selon leur affinité entre la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire (colonne). Le volume d'échantillon injecté dans la colonne est de 50 μL . Dans les présentes conditions d'analyse, le temps de rétention de l'acide formique est d'environ 12,3 min avant d'être détecté par le détecteur UV à la longueur d'onde de 210 nm. A partir des chromatogrammes obtenus, l'estimation de l'aire sous le pic attribué à l'acide formique permet de calculer la concentration de l'espèce (en ppm ou en $\mu\text{mol/L}$) à l'aide d'une courbe d'étalonnage. L'incertitude prise sur les mesures est de 5%.

II.3.3. Valorisation de l'acide propionique sous atmosphère inerte

a. Molécule modèle

A l'issue de l'étude bibliographique, l'acide propionique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ($M = 74,08 \text{ g/mol}$) a été choisi comme molécule modèle étant donné la possibilité de le convertir en CO_2 et en produits valorisables de type H_2 et $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ($x, y \geq 1$) par réaction « photo-Kolbe ». Si en l'absence d'oxygène, les produits $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ sont généralement des alcanes, la littérature la présence d'éthylène C_2H_4 à l'état de traces. On cherchera à maximiser cette oléfine dans ce présent travail.

Par ailleurs, l'acide propionique (AP) est un acide carboxylique stratégique étant donné qu'il peut être obtenu à partir de la biomasse, par exemple à partir de lignocellulose ou encore en tant que polluant à éliminer, formé dans les eaux industrielles alimentaires.

La concentration en acide propionique a été fixée à 1% en volume dans les conditions de travail « usuelles » de ce travail de thèse. Dans les expériences spécifiques visant à déterminer l'impact de la concentration de l'AP, la proportion de l'AP en solution varie de 0,1 à 100%.

b. Montage et protocole expérimental

Les expériences de photocatalyse pour la valorisation de l'acide propionique en composés gazeux d'intérêt se déroulent sous atmosphère statique d'argon.

Le photoréacteur en Pyrex, de 250 mL de volume, est un système étanche au milieu extérieur en configuration isolée (Figure II.20). Sa fenêtre optique de forme circulaire s'étend sur 5 cm de diamètre. Le réacteur est désigné pour accueillir 100 mL de solution, ainsi le volume occupé par les gaz de l'espace de tête est de 150 mL. Il est également équipé d'un agitateur mécanique, d'une entrée de gaz d'argon au travers d'un bulleur ainsi que d'une sortie pour le prélèvement et la purge des gaz présents dans l'espace de tête du réacteur. Une circulation d'eau à température contrôlée peut être prévue au sein de l'enveloppe à double paroi afin de réguler la température du système. Le réacteur photocatalytique est placé sur une lampe UVA (PL-L 18 W, Philips) avec une irradiance de 5 mW/cm^2 . De même que pour les tests de dégradation de l'acide formique, le réacteur est recouvert latéralement d'une feuille d'aluminium pour assurer

le réfléchissement de la lumière de la lampe et limiter la pénétration de la lumière naturelle extérieure dans le système.

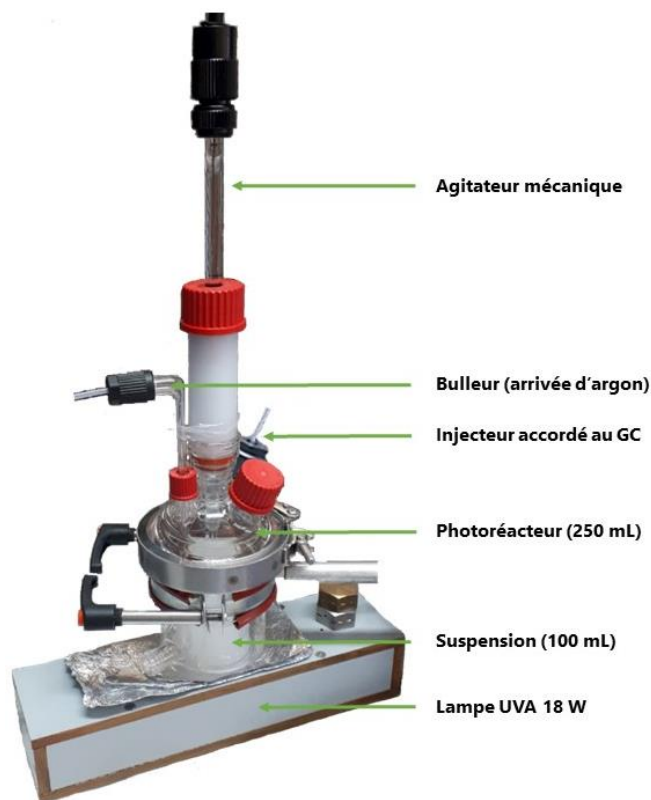


Figure II.20. Photographie du réacteur photocatalytique à double paroi utilisé pour la dégradation de l'AP.

Une solution de 100 mL d'acide propionique (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 99,5\%$) concentrée à 1,0 % en volume est préparée par dilution de 1 mL d'acide propionique dans de l'eau ultra pure ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, Millipore Waters Milli-Q Plus185). 50 mg de photocatalyseur à tester sous forme de poudre sont introduits dans la solution résultante contenue dans le photoréacteur puis dispersés sous ultrasons de façon à obtenir une suspension à $0,5 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ de solution. Le réacteur est ensuite raccordé sur le montage expérimental présenté en Figure II.21.

Un flux continu d'argon à $70 \text{ mL}/\text{min}$ est appliqué au travers d'un bulleur plongé dans la suspension pendant 6 heures afin de purger le réacteur et la suspension de l'air ambiant. Tout au long de la purge et de la photocatalyse, l'agitation de la suspension est assurée par une agitation mécanique à $500 \text{ tr}/\text{min}$. Cette étape permet également d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption de l'AP en surface du photocatalyseur. Après la purge, le réacteur est isolé et irradié par une lampe UVA préalablement chauffée pendant 30 min. Toutes les 65 min, un prélèvement automatique (2 mL) des gaz photo-produits dans l'espace de tête du réacteur est effectué. Ces gaz sont véhiculés par pompage vers un appareil de chromatographie en phase gazeuse GC FID-PDHID (Clarus 500 PerkinElmer) pour être analysés.

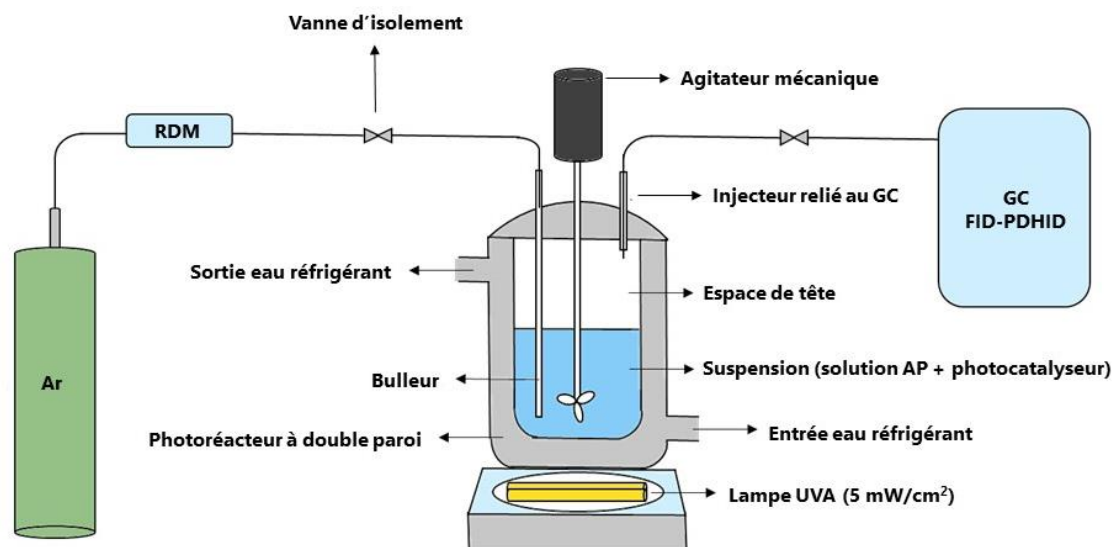


Figure II.21. Montage expérimental pour la dégradation de l'AP en milieu inerte (RDM = Régulateur de Débit Massique).

Les paramètres expérimentaux pour le test de dégradation de l'acide propionique en milieu anaérobie sont résumés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour la dégradation de l'AP en milieu inerte.

Paramètres expérimentaux	Valeur
Concentration AP (%vol)	0,1 ; 1,0 (usuel) ; 5,0 ; 100
Volume solution d'AP (mL)	100
Masse de photocatalyseur (mg)	50
Température (°C)	Ambiante (20-25)
Irradiance UVA (mW/cm ²)	5

c. Analyses GC FID-PDHID

Les produits gazeux issus de la photocatalyse sont identifiés et quantifiés par GC (Clarus 500 PerkinElmer) couplé à deux type de détecteurs, un FID (Flame Ionisation Detector) équipé en amont d'un module de méthanisation Polyarc et un PDHID (Pulsed-Discharged Helium Ionisation Detector). La configuration du montage pour la séparation et l'analyse des gaz est indiquée en Figure II.22. Pour chaque analyse, la température initiale appliquée au four du GC est de 50°C, augmentant de 20°C/min jusqu'à atteindre une température maximum de 150°C maintenue pendant 55 min. La ligne de transfert et la boucle d'injection sont tirées sous vide grâce à une pompe. Puis la vanne V6 commandant la pompe se ferme, et la vanne V4 s'ouvre laissant entrer l'analyte par aspiration dans le système d'injection. La vanne V4 se referme, et l'ouverture de la vanne V5 permet un retour de l'analyte à pression atmosphérique, il peut ainsi être injecté de façon répétable, isobare et avec un volume constant.

Les gaz sont tout d'abord séparés sur une première colonne à base de divinylbenzène (RT-Q-Bond, Restek - 30 m x 0,53 mm x 20 μm), adaptée pour la séparation d'isomères C_1 à C_3 , d'alcane jusqu'à C_{12} , de CO_2 , CO , CH_4 etc. avant analyse FID avec module Polyarc. Le module Polyarc permet la conversion des gaz $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ élués en CO_2 puis en CH_4 . Le FID utilise une flamme continue d'air et d'hydrogène pour la combustion du CH_4 résiduel et produit ainsi des ions. La génération de ces ions est proportionnelle à la concentration des espèces organiques de l'échantillon gazeux. Les ions sont collectés au niveau d'une électrode et forment le signal de mesure.

Les gaz les plus légers élués en premier par la colonne RT-Q-Bond sont également acheminés sur une seconde colonne de tamis moléculaire « Molsieve » composé de pores de 5 Å de diamètre (RT-M5A, Restek - 30 m x 0,32 mm x 30 μm) placée avant le PDHID. La rétention des analytes est basée sur la taille des molécules et de leur force d'adsorption sur la surface interne des pores. Cette colonne est adaptée pour la séparation des gaz permanents ainsi que des hydrocarbures à faible poids moléculaire. Le PDHID est un détecteur ultrasensible utilisant des décharges pulsées de courant continu dans de l'hélium comme source d'ionisation. Les analytes en sortie du tamis moléculaire sont alors ionisés par les photons produits par un plasma d'hélium créé dans la décharge. Des électrodes concentrent les ions ainsi formés, modifiant le courant électrique permanent constituant le signal de mesure.

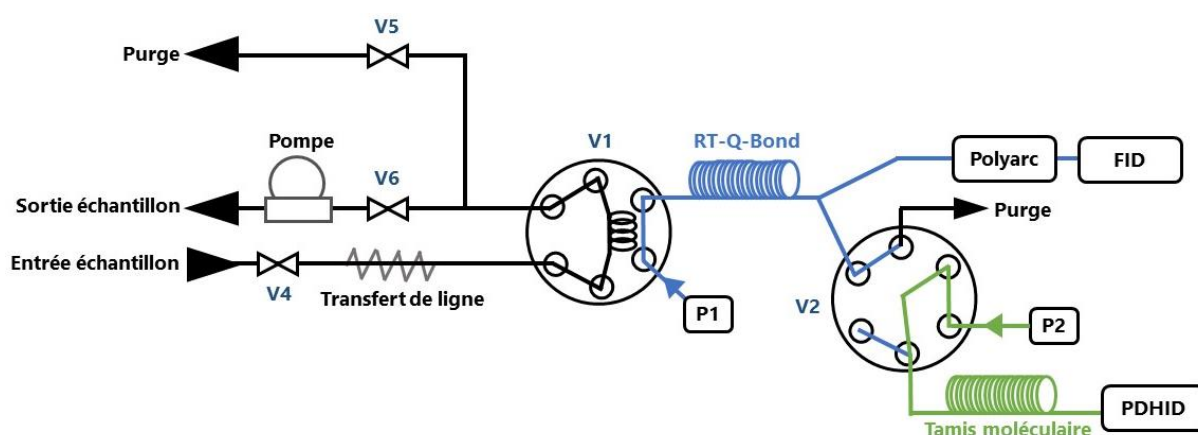


Figure II.22. Schéma du montage GC FID-PDHID.

Ainsi, à chaque analyse, deux chromatogrammes sont obtenus pour chacun des deux détecteurs. Un exemple de chromatogrammes obtenus est illustré en Figure II.23. Les pics sont bien séparés et identifiés et quantifiés au moyen d'une calibration par différents étalons de gaz fournis par Air Liquide.

L'incertitude sur la répétabilité des mesures est prise à 20% du fait des conditions d'analyses complexes (traces d'air résiduel en début d'analyse, possibilité de rentrées d'air dans le réacteur au cours des tests, etc.).

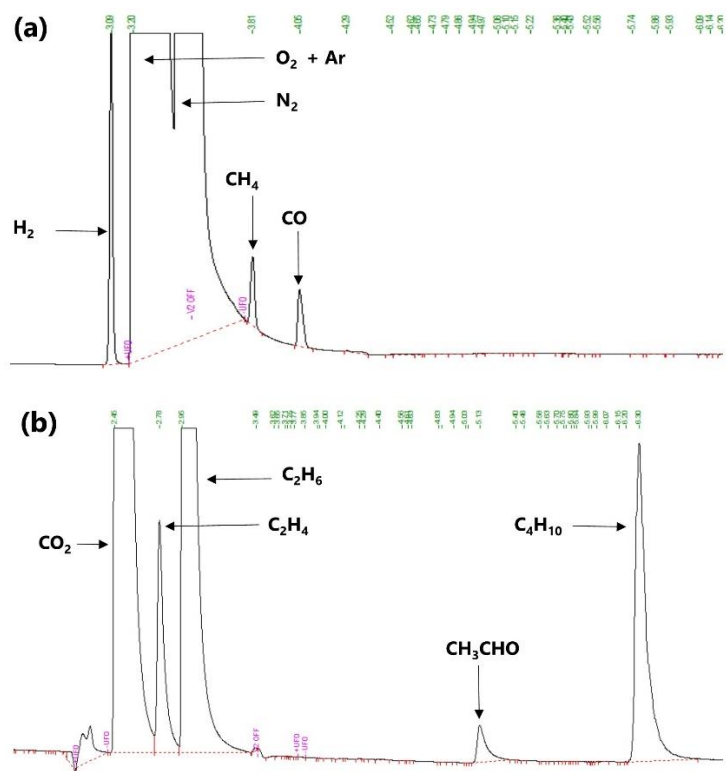
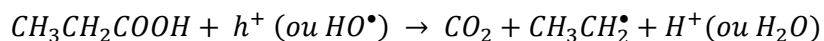


Figure II.23. Chromatogrammes des gaz produits par dégradation de l'AP avec photocatalyseur TiO_2 – détecteur PDHID (a) ; détecteur FID (b).

d. Méthodes de calcul pour l'évaluation de l'activité photocatalytique

L'évaluation de l'activité photocatalytique des matériaux pour la valorisation de l'acide propionique en éthylène est basée sur la concentration en CO_2 formée (proportionnelle à la conversion en acide propionique), la balance en carbone, les quantités ainsi que les sélectivités en produits gazeux.

- **Conversion d'AP et concentration en CO_2** : la conversion d'AP n'a pas pu être obtenue par quantification HPLC, les concentrations initiale et finale ne pouvant être différenciées du fait des incertitudes de mesure. Néanmoins, elle peut être estimée selon la quantité de CO_2 formée. En effet, d'après le mécanisme « photo-Kolbe », la première étape de dégradation des acides carboxyliques est une décarboxylation :



Ainsi, si l'on considère que chaque molécule d'AP qui réagit produit une molécule de CO_2 , alors la quantité de CO_2 (mesurée en ppmv) peut être assimilée à la quantité d'AP dégradée. La conversion de l'AP peut alors être estimée à partir de la loi des gaz parfaits, en faisant l'approximation que l'augmentation de pression dans le réacteur reste négligeable. La conversion du CO_2 de ppmv en mol est réalisée considérant un volume molaire de 24,5 L/mol (1 atm, 25°C) et un volume occupé par le gaz de 150 mL (volume de l'espace de tête du réacteur). La conversion de l'AP devient ainsi :

$$X (\%) = \frac{[AP]_i - [CO_2]_f}{[AP]_i} \times 100$$

Avec X la conversion d'AP (%), $[AP]_i$ la concentration initiale d'AP (mol/L) et $[CO_2]_f$ la concentration de CO_2 (mol/L) mesurée en fin d'analyse.

- **Balance en carbone** : il s'agit du ratio à un temps t entre la somme des espèces gazeuses $C_xH_yO_z$ ($x, y \geq 1$) équivalentes au CO_2 (le radical éthyle $CH_3CH_2^\bullet$ étant à la base des gaz $C_xH_yO_z$) et le CO_2 . Un facteur correcteur $x/2$ est appliqué afin de prendre en compte le nombre de carbone des $C_xH_yO_z$.

$$Balance\ C (\%) = \frac{\sum \frac{x}{2} \cdot [C_xH_yO_z]_t (x,y \geq 1)}{[CO_2]_t} \times 100$$

Avec $[C_xH_yO_z]_t$ ($x, y \geq 1$) et $[CO_2]_t$ respectivement la concentration en produit gazeux (ppmv) et en CO_2 (ppmv) à un temps t .

Le pourcentage de carbone inconnu est exprimé selon :

$$C\ inconnu (\%) = 100 - Balance\ C (\%)$$

Ces expressions permettent de rendre compte du devenir du radical éthyle dans la formation de produits gazeux et/ou liquides.

- **Sélectivités** : deux types de sélectivités sont calculées. Lorsque les bilans en carbone sont bouclés ($\sim 100 \pm 30\%$), il est intéressant d'exprimer la sélectivité des gaz $C_xH_yO_z$ (dont H_2) par rapport au CO_2 :

$$Sélectivité / CO_2 (\%) = \frac{\frac{x}{2} \cdot [C_xH_yO_z]_t}{[CO_2]_t} \text{ si } x, y \geq 1 ;$$

$$Sélectivité / CO_2 (\%) = \frac{2 \cdot [H_2]}{[CO_2]_t} \text{ si } C_xH_yO_z = H_2$$

Autrement, on peut exprimer la sélectivité de chacun des composés gazeux organiques $C_xH_yO_z$ ($x, y \geq 1$) sur le total des gaz détectés $\sum C_xH_yO_z$ ($x, y \geq 1$) :

$$Sélectivité / \sum C_xH_yO_z (x, y \geq 1) (\%) = \frac{[C_xH_yO_z]_t}{\sum [C_xH_yO_z]_t}$$

**Chapitre III – Etude exploratoire :
impact de l'atmosphère de synthèse en
pyrolyse laser sur les nanoparticules de
 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$**



Ce chapitre présente la synthèse par pyrolyse laser (PL) d’une première séquence « série 1 » de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et de leur références TiO_2 . Le but recherché est de déterminer des premières conditions de synthèse PL optimales de photocatalyseurs efficaces pour la valorisation de l’acide propionique en C_2H_4 . Plus précisément, il s’agit d’étudier l’impact d’un paramètre laser, à savoir l’atmosphère de réaction (Hélium He ou Argon Ar) lors de la synthèse. L’effet de ce paramètre sur la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules obtenues sera étudié au moyen de diverses techniques de caractérisation. Puis les matériaux seront testés en photocatalyse pour la dégradation de polluant (acide formique) et la valorisation en éthylène à partir d’acide propionique. Des premières hypothèses et conclusions reliant les propriétés physico-chimiques et performances photocatalytiques des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ seront formulées.

Chapitre III – Etude exploratoire : impact de l’atmosphère de synthèse en pyrolyse laser sur les nanoparticules de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 99

III.1.	Synthèses PL de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sous Ar et He.....	101
III.1.1.	Préparation des précurseurs	101
III.1.2.	Conditions expérimentales	101
III.1.3.	Calcinations post-synthèse.....	103
III.2.	Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules	104
III.2.1.	Morphologie et structure des nanoparticules.....	104
III.2.2.	Etats d’oxydation du cuivre étudiés par méthode optique et XPS.....	111
III.2.3.	Bilan des caractérisations	115
III.3.	Evaluation de l’activité photocatalytique des poudres	116
III.3.1.	Dégradation de l’acide formique sous air	116
III.3.2.	Production d’éthylène par photocatalyse à partir d’acide propionique.....	119
III.4.	Conclusion	127

III.1. Synthèses PL de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sous Ar et He

La synthèse de nanoparticules TiO_2 associées à des hétérostructures d’oxydes de cuivre Cu_xO_y a été réalisée au moyen d’une seule étape par pyrolyse laser. Le procédé de synthèse a préalablement été décrit en Chapitre II.1.1.

Une première séquence « série 1 » a permis d’étudier l’effet de l’atmosphère de réaction (He ou Ar) sur la synthèse de matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$.

III.1.1. Préparation des précurseurs

Deux solutions de précurseurs ont été préparées, l’une pour la synthèse de TiO_2 (matériaux références) à partir de TTIP et l’autre à partir de TTIP et d’acétylacétonate de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pour la synthèse de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Un mélange de solvants organiques à base d’o-xylène (65 %vol) et d’acétate d’éthyle (35 %vol) a été ajouté aux deux préparations afin d’améliorer la dissolution du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le TTIP. La quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a été calculée de façon à obtenir une teneur en cuivre théorique de 2,0 % en masse (2,0 %m) au sein des nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, en considérant un degré d’oxydation du cuivre de zéro. La composition des différents précurseurs est renseignée dans le Tableau III.1 suivant.

Tableau III.1. Composition des précurseurs des échantillons TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1.

Nature de l’échantillon (série 1)	TTIP (g)	o-xylène (65%vol)/acétate d’éthyle (35%vol) (mL)	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (g)	Teneur Cu visée (%m)	T (°C)
TiO_2	175	150	-	-	30
$\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	175	150	4,13	2,0	30

Les solutions ont été injectées dans le système pyrosol thermostaté à 30°C afin d’être nébulisées sous forme de fines microgouttelettes.

III.1.2. Conditions expérimentales

Après nébulisation, les gouttelettes de l’aérosol sont transportées jusqu’à la zone de réaction par un gaz d’entraînement (He ou Ar) à un débit de 2 000 cm^3/min . Un gaz sensibilisateur de C_2H_4 (800 cm^3/min) permet d’améliorer l’absorption de la radiation du laser (10,6 μm). Pour chaque synthèse, la nature des gaz de confinements est identique aux gaz d’entraînement. Pour cette série 1, il a été appliqué un confinement au niveau des fenêtres du réacteur (3 000 cm^3/min) et d’entrée/sortie du laser (3 000 cm^3/min), sans confinement au niveau de la cheminée. Les principales conditions de synthèse par pyrolyse laser sont résumées en Tableau III.2.

Tableau III.2. Principales conditions de synthèse PL des matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 série 1 et vitesse de production des poudres.

Nom de l'échantillon (série 1)	Code interne	Consommation en précurseurs (g/h)	Gaz d'entraînement	Puissance laser (W)		Production (g/h)
				Réacteur	Absorbée	
TiO₂-He	JK-53	65	He	678	407	5,1
TiO₂-Ar	JK-51	64	Ar	676	276	10,3
Cu/TiO₂-He	JK-54	57	He	676	377	4,5
Cu/TiO₂-Ar	JK-56	60	Ar	674	250	9,5

Ainsi, quatre échantillons ont été synthétisés et nommés selon la nature de l'atmosphère de réaction de synthèse PL : Cu/TiO₂-He et sa référence TiO₂-He, ainsi que Cu/TiO₂-Ar et sa référence TiO₂-Ar.

L'environnement de synthèse semble avoir un impact significatif sur les poudres obtenues. Tout d'abord, le profil des flammes lors de la pyrolyse laser diffère drastiquement selon une atmosphère d'He ou d'Ar (Figure III.1).

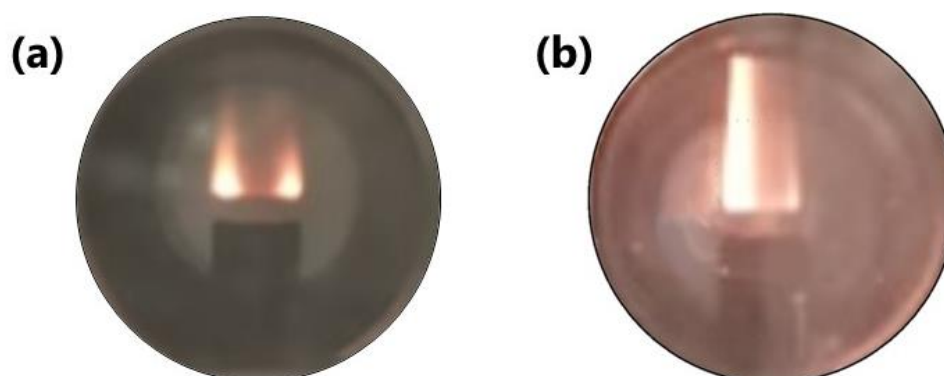


Figure III.1. Images des flammes de pyrolyse laser obtenues sous He (a) et sous Ar (b).

La flamme observée sous atmosphère He est moins brillante que la flamme obtenue sous Ar. Cette brillance indique que sous He, la température de la flamme est moins élevée ce qui conduit à une moins bonne décomposition des précurseurs. Des observations similaires ont été constatées par Pignon *et al* [303], qui attribuent ces résultats à une moindre efficacité de confinement et un effet de refroidissement de l'hélium par rapport à l'argon. En effet, la capacité thermique massique de l'hélium est 10 fois plus élevée que celle de l'argon.

On constate également que la puissance absorbée par le laser est nettement supérieure dans le cas des échantillons élaborés sous He. Ce phénomène est attribué au moins bon confinement sous He.

De plus, pour des consommations en précurseurs comparables (~60 g/h), la production de poudres brutes (non calcinées) est près de deux fois plus faible sous He que sous Ar. Là encore, cette différence est attribuée à une décomposition moins efficace des précurseurs dans la

flamme sous He, moins intense que sous Ar. Cette variabilité sur la masse de poudre récoltée peut également s’expliquer par un dépôt de poudre dans le réacteur et non sur les barrières de collecte à défaut d’un confinement optimal dans le cas de He.

III.1.3. Calcinations post-synthèse

Les poudres brutes de synthèse ont été calcinées sous air à 450°C afin d’éliminer les impuretés carbonées. Cette température a été déterminée à la suite d’analyses ATG (Annexe A.III, Figure A.10) et il a été montré dans des études antérieures que ce traitement thermique ne modifiait pas la structure des NPs de TiO_2 synthétisées par PL [290,291]. Des images des poudres avant et après calcination sont présentées en Figure III.2.



Figure III.2. Images des poudres série 1 avant et après calcination : TiO_2 -He (a), TiO_2 -Ar (b), : Cu/TiO_2 -He (c) et : Cu/TiO_2 -Ar (d).

Après calcination, la couleur des poudres de TiO_2 virent de marron ou noir à blanc, indiquant une élimination efficace des impuretés carbonées, tandis que les poudres Cu_xO_y/TiO_2 deviennent vert pâle attestant de la présence de cuivre.

Le Tableau III.3 présente les taux de carbone mesurés avant et après calcination ainsi que le taux de cuivre dosé dans les poudres finales.

Tableau III.3. Caractéristiques des poudres obtenues avant et après calcination sous air.

Nom de l'échantillon (série 1)	Code interne	Perte de masse après calcination (%m)	Teneur en C dans les bruts de synthèse (%m)	Teneur en C après calcination (%m)	Teneur en Cu (%m)
TiO_2 -He	JK-53R	41	34,5	0,07	-
TiO_2 -Ar	JK-51R	49	44,7	0,12	-
Cu/TiO_2 -He	JK-54R	22	17,9	0,28	1,76 ± 0,04
Cu/TiO_2 -Ar	JK-56R	58	53,9	0,33	1,91 ± 0,04

Seules quelques traces de carbone ont été détectées dans chaque échantillon ($\leq 0,3 \text{ \%m}$) après traitement thermique. Ces teneurs en carbone résiduel sont comparables à celles d’échantillons commerciaux comme le P25 Evonik ($\sim 0,2 \text{ \%m}$). Par ailleurs, les pertes de masses post-calcination sont cohérentes avec la teneur en carbone mesurée dans les poudres brutes.

Pour une même nature d’échantillons, les poudres brutes synthétisées sous atmosphère d’He sont moins carbonées que sous Ar (pour Cu_xO_y/TiO_2 avant calcination : 22% vs 58% de carbone respectivement sous He et Ar). Cela confirme que sous Ar, les précurseurs sont mieux décomposés, en particulier le gaz sensibilisateur de C_2H_4 , en cohérence avec une température de flamme plus élevée.

La teneur en cuivre finale dans les échantillons semble quant à elle comparable entre échantillons Cu_xO_y/TiO_2 (1,8-1,9 %m) et satisfaisante au regard d’un pourcentage de 2,0 %m initialement visé.

III.2. Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules

L’impact du changement d’atmosphère et de l’introduction du cuivre sur les caractérisations physico-chimiques des nanoparticules préalablement calcinées a été qualifié au moyen de diverses techniques.

III.2.1. Morphologie et structure des nanoparticules

La morphologie des particules TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 série 1 a tout d’abord été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET). D’après ces images (Figure III.3), tous les échantillons synthétisés sont des nanoparticules de forme sphérique arrangées en chaînettes, caractéristiques de matériaux synthétisés par voie gazeuse.

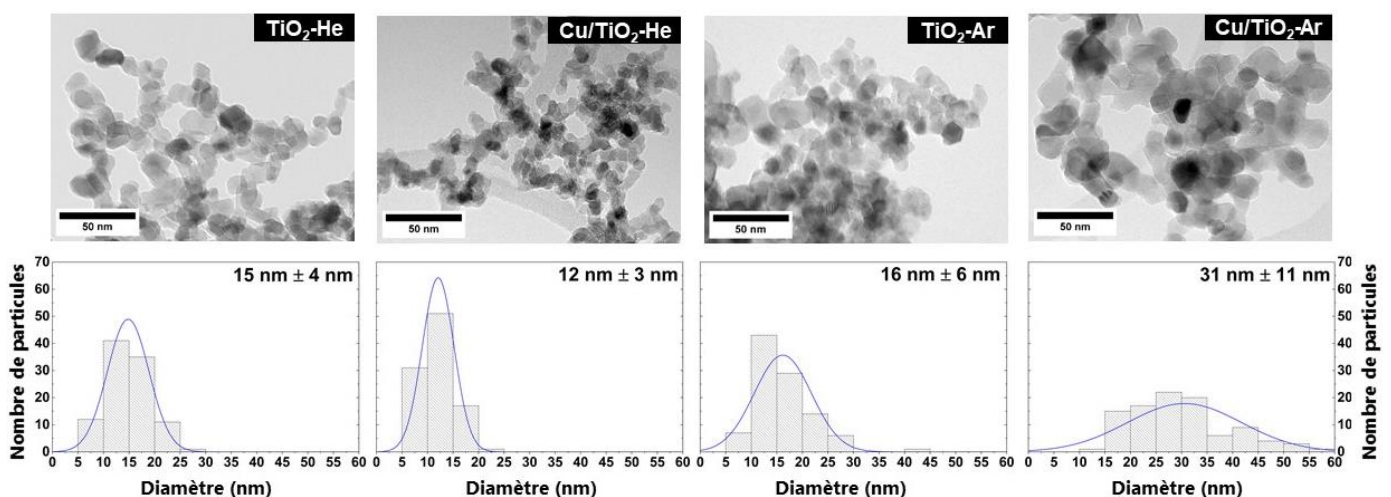


Figure III.3. Images MET à faible grossissement des poudres calcinées série 1 TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 et histogrammes de distribution en taille associés (comptage effectué sur 100 particules pour chaque échantillon).

Sur ces premières images, il n'a pas été observé d'espèces de cuivre à la surface des particules de TiO_2 dans les échantillons $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$. De même à plus fort grossissement en HRTEM, il n'a pas été détecté de nanoparticules de Cu_xO_y distinctes (Figure III.4). La transformée de Fourier (FFT) sur les zones cristallisées a permis de mettre en évidence des structures majoritairement anatase pour $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et anatase/rutile pour $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$.

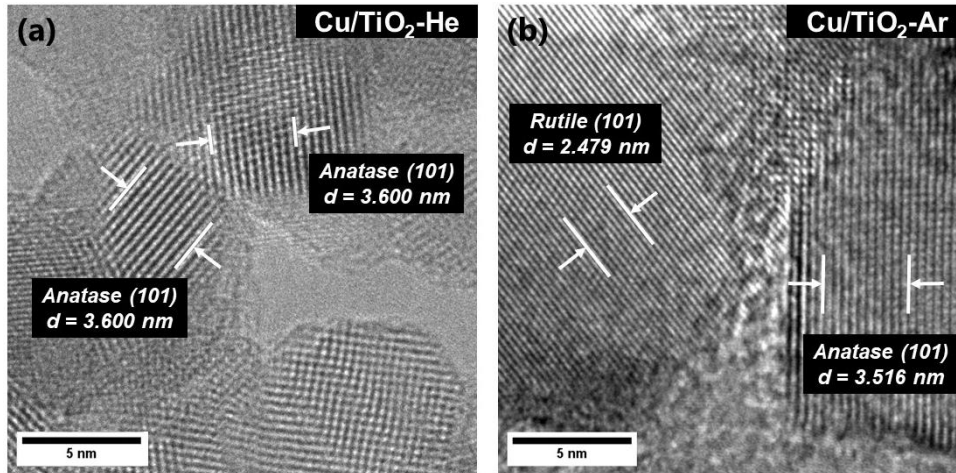


Figure III.4. Clichés HRTEM des poudres calcinées $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ (a) et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (b). Sur chaque image, la distance d est mesurée sur 10 plans est mesurée pour l'attribution à un plan cristallin correspondant.

En sus de ces observations, des images STEM-HAADF couplées à de l'analyse chimique EDX ont été effectuées afin de mettre en évidence la présence ainsi que la répartition des éléments Ti et Cu au sein des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (Figure III.5 et Figure III.6).

Les analyses STEM-HAADF réalisées sur l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ (Figure III.5a,c) n'indiquent pas de différences de contraste entre différents éléments qui pourraient être associés au Cu et Ti. La cartographie EDS en éléments Ti et Cu (Figure III.5b) indique que le cuivre semble être réparti de manière homogène vis-à-vis des particules de TiO_2 . L'analyse de surface STEM-HAADF/EDS en balayage linéaire réalisée le long d'une particule de TiO_2 selon la direction de la flèche jaune (Figure III.5c,d) montre que les éléments Ti, O et Cu apparaissent à la même localisation, ce qui confirme d'une part la co-localisation du titane et de l'oxygène et d'autre part la bonne dispersion du cuivre.

Au contraire, sur les images STEM-HAADF présentées en Figure III.6a,c, les particules $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ présentent des zones de contraste plus claires en surface des particules de TiO_2 , indiquant la présence localisée d'un élément au numéro atomique Z plus élevé que Ti. La cartographie EDS en éléments Ti et Cu (Figure III.6b) confirme la nature cuivre de ces zones de contraste clair sur support de TiO_2 . A partir de ces images, la taille des nanoparticules de Cu_xO_y a été estimée à $1,8 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ (Figure III.7). De plus, l'analyse STEM-HAADF/EDS en balayage linéaire réalisée le long de la flèche jaune traversant quatre zones claires (Figure III.6c,d) confirme bien la présence d'espèces Cu sous forme de quatre NPs distinctes. Les signaux Ti et O décroissent lorsque le signal Cu augmente, suggérant que les NPs Cu_xO_y sont bien localisées en surface du TiO_2 .

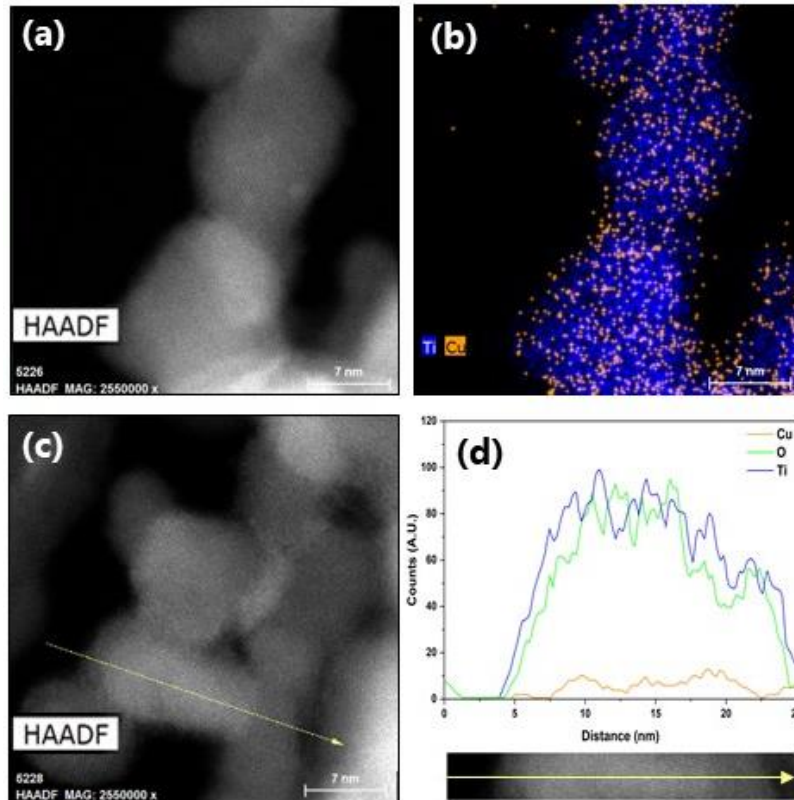


Figure III.5. Image STEM-HAADF (a) et cartographie élémentaire en Ti (bleu) et Cu (orange) de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ (b) ; Image STEM-HAADF (c) et analyse line scan EDS associée effectuée le long de la flèche jaune sur $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ (d).

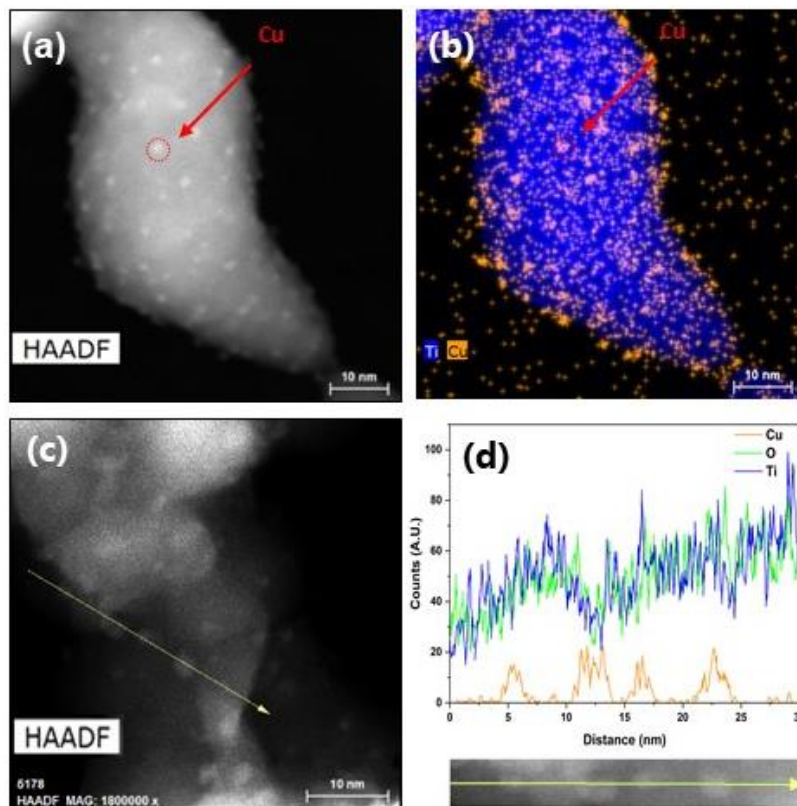


Figure III.6. Image STEM-HAADF (a) et cartographie élémentaire en Ti (bleu) et Cu (orange) de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (b) ; Image STEM-HAADF (c) et analyse line scan EDS associée effectuée le long de la flèche jaune sur $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (d).

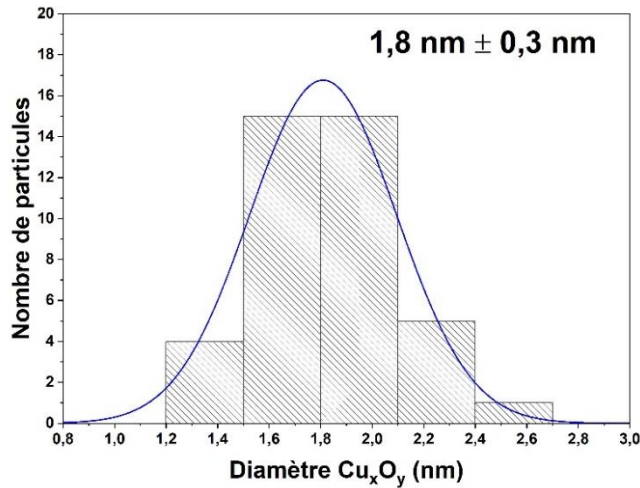


Figure III.7. Histogrammes de distribution en taille des nanoparticules Cu_xO_y localisées en surface de TiO_2 sur l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$. Les mesures de diamètres ont été effectuées sur 40 particules.

Ces premières analyses soulignent des différences significatives en termes de taille et de dispersion du cuivre sur les supports de TiO_2 , différences induites par les conditions de synthèse des matériaux, plus précisément l’atmosphère de réaction dans la présente étude.

Toujours pour caractériser l’état de dispersion des espèces cuivre, des analyses $\text{H}_2\text{-TPR}$ ont été mises en œuvre. Cette technique consiste à réduire les espèces métalliques sous température et flux de H_2 . La réduction du TiO_2 ayant lieu qu’au-delà de 500°C , les profils de réduction de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ présentés en Figure III.8 sont exclusivement attribués aux espèces Cu_xO_y [312].

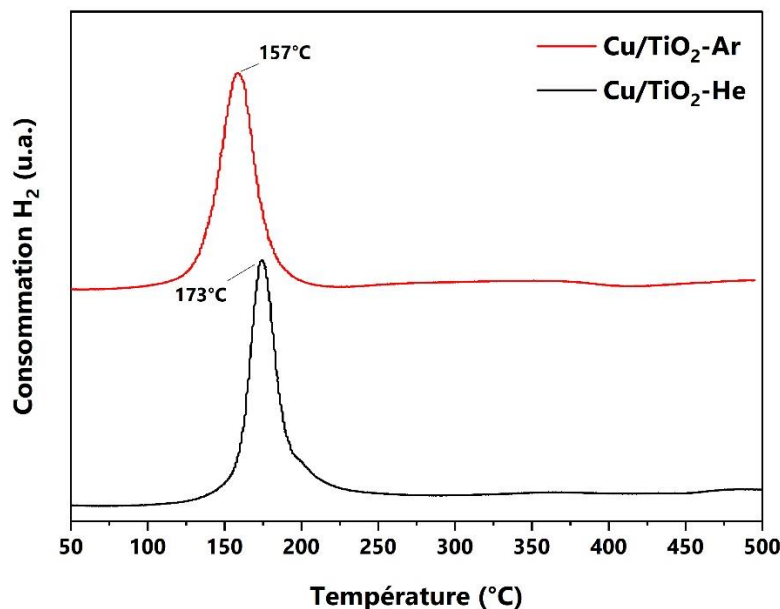


Figure III.8. Profils $\text{H}_2\text{-TPR}$ des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1.

D’après la littérature, les particules Cu_xO_y très dispersées ont tendance à être réduites plus facilement que sous la forme de gros agrégats. La réduction des gros agrégats a lieu en général au-delà de $200\text{-}250^\circ\text{C}$ [312,318]. Selon la Figure III.8, les deux pics de réduction présentent des T_{max} à 173°C et 157°C respectivement pour $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$. Cela semble donc

indiquer que l’espèce cuivre est relativement bien dispersée pour ces deux échantillons. La réduction de Cu_xO_y de Cu/TiO_2 -He s’opérant à une température plus élevée que Cu/TiO_2 -Ar peut s’expliquer du fait de sa plus forte interaction avec le support de TiO_2 . En effet, Chary *et al* [319] avancent que des particules très dispersées ou des ions cuivre isolés peuvent interagir fortement avec leur support, et de ce fait le phénomène de réduction s’opère sur des températures plus élevées. Ces observations sont en concordance avec les résultats STEM-HAADF où il a été observé des espèces Cu_xO_y très dispersées pour Cu/TiO_2 -He à l’inverse de Cu/TiO_2 -Ar où les Cu_xO_y sont organisées sous forme de nanoparticules distinctes d’environ 2 nm.

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée sur les échantillons série 1 avant et après calcination (Figure III.9). Toutes les poudres analysées sont constituées d’un mélange anatase et rutile (TiO_2). Il n’a pas été détecté de phases cristallines attribuables à des espèces Cu_xO_y (Cu métallique, Cu_2O , CuO) probablement à cause de la faible taille des cristallites à base de cuivre, inférieure au seuil de détection de l’appareil de mesure.

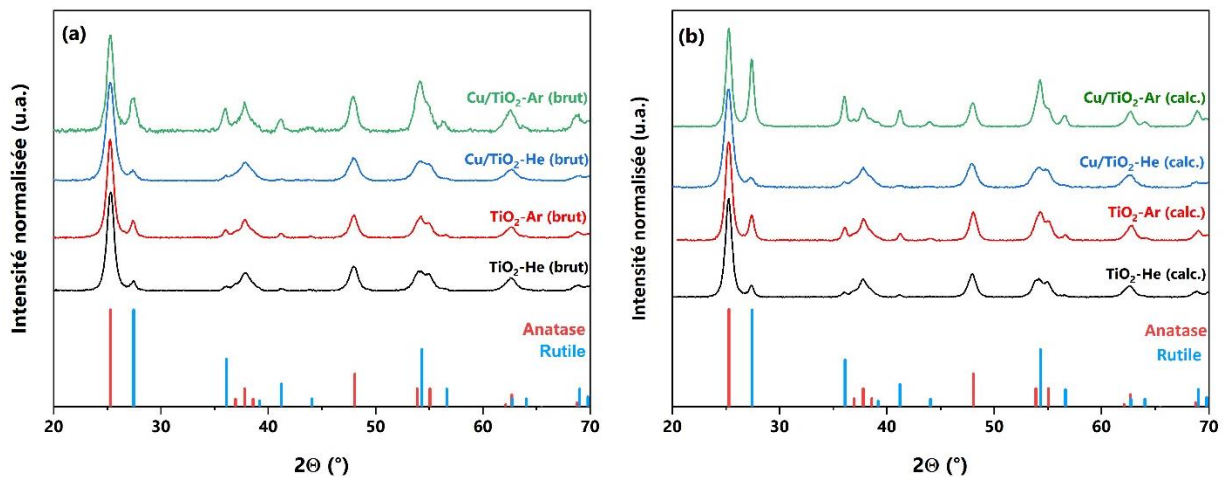


Figure III.9. Diffractogrammes des échantillons série 1 avant (a) et après calcination à 450°C (b).

Les proportions en rutile sont plus importantes dans les échantillons bruts élaborés sous Ar que sous He, en accord avec une hausse de température de flamme lors de la synthèse sous argon [303]. Après calcination, tous les échantillons ont pour phase majoritaire l’anatase mis à part Cu/TiO_2 -Ar qui comporte ~50 % de rutile (Figure III.9 et Tableau III.4).

Tableau III.4. Proportions et tailles des cristallites des matériaux série 1 avant et après calcination.

Nom de l'échantillon (série 1)	Avant calcination				Après calcination			
	Anatase		Rutile		Anatase		Rutile	
	%	Taille (nm)	%	Taille (nm)	%	Taille (nm)	%	Taille (nm)
TiO ₂ -He	89	10	11	11	87	12	13	14
TiO ₂ -Ar	82	11	18	14	76	11	24	15
Cu/TiO ₂ -He	88	9	12	9	89	9	11	8
Cu/TiO ₂ -Ar	70	12	30	11	53	14	47	17

Les échantillons synthétisés sous He possèdent des proportions en anatase et en rutile ainsi que des tailles de cristallites comparables avant et après calcination à 450°C (Tableau III.4), indiquant une bonne stabilité du TiO_2 lors du traitement thermique. Dans les échantillons élaborés sous Ar, la teneur en rutile semble en revanche augmenter après calcination. Cet effet semble particulièrement marqué pour Cu/TiO_2 -Ar, avec une taille de cristallites de rutile évoluant de ~11 à 17 nm à la suite du traitement thermique. La température de « rutilisation » varie entre 400-1 200°C dans la littérature, et dépend de nombreux facteurs [150]. Dans notre cas, elle pourrait avoir pour origine les taux en carbone élevés des poudres synthétisées sous Ar (Tableau III.3). En effet, d’après les ATG-DSC présentées en Annexe A.III (Figure A.11), le dégagement de chaleur associé au départ du carbone des poudres brutes (réaction exothermique) est 2,2 fois plus important pour TiO_2 -Ar que pour TiO_2 -He. Ainsi, plus le taux de carbone est important dans une poudre brute, plus il serait susceptible d’y avoir des échauffements locaux entraînant une transition anatase vers rutile.

Le Tableau III.5 compare les tailles des cristallites obtenues par DRX avec les tailles des particules mesurées à partir des images MET et celles estimées à partir des analyses BET des échantillons série 1 après calcination.

Tableau III.5. Taille des cristallites et des particules déterminées par DRX, MET et BET sur les échantillons série 1 calcinés.

Nom de l'échantillon (série 1)	Taille des cristallites (nm)		BET		Diamètre MET (nm)
	Anatase	Rutile	S_{BET} (m^2/g)	Diamètre (nm)	
TiO_2-He	12	14	111	14	15 ± 4
TiO_2-Ar	11	15	81	19	16 ± 6
Cu/TiO_2-He	9	8	138	11	12 ± 3
Cu/TiO_2-Ar	14	17	40	36	31 ± 11

Dans l’ensemble, les diamètres des particules estimées par MET sont en accord avec ceux calculés à partir des mesures de surface spécifique BET. Les tailles des cristallites de TiO_2 -He et Cu/TiO_2 -He (majoritairement anatase) sont également similaires au diamètre des particules. Ainsi, dans ces conditions de synthèse, l’atmosphère d’He favorise la formation de petites particules sous forme monocristalline. On remarque que la taille des grains des particules synthétisées dans un environnement Ar est plus importante que sous He. En particulier, la taille des cristallites de rutile de Cu/TiO_2 -Ar (~50 %) s’élève à 17 nm tandis que le diamètre des particules oscille entre 30-35 nm, suggérant que les particules sont sous forme polycristalline et/ou qu’elles sont constituées de phase amorphe. Aussi, le diamètre des NPs de Cu/TiO_2 -Ar estimé par MET est 1,9 fois plus large que sa référence TiO_2 -Ar. Il semble ainsi que l’addition de cuivre favorise la formation de particules plus larges sous cet environnement de synthèse. Cette observation combinée avec le taux élevé en rutile confirme une température de flamme plus importante pour la synthèse de l’échantillon Cu/TiO_2 -Ar.

La spectroscopie Raman (Figure III.10) s’avère souvent utile pour caractériser la structure du TiO_2 , éventuellement modifiée par la présence de cuivre. Il s’agit donc ici de vérifier si la

structure du TiO_2 n’est pas altérée par un dopage en cuivre au sein du réseau. Le pic E_g de l’anatase ($\sim 145 \text{ cm}^{-1}$) attribué à l’élongation symétrique de Ti-O-Ti est connu dans l’état de l’art pour être particulièrement sensible à la présence de défauts structuraux [309]. Il a été constaté dans la littérature que les systèmes TiO_2 dopés au cuivre présentaient un pic E_g anatase plus large et un décalage vers un nombre d’onde plus élevé au fur et à mesure que le dopage augmentait [310,311].

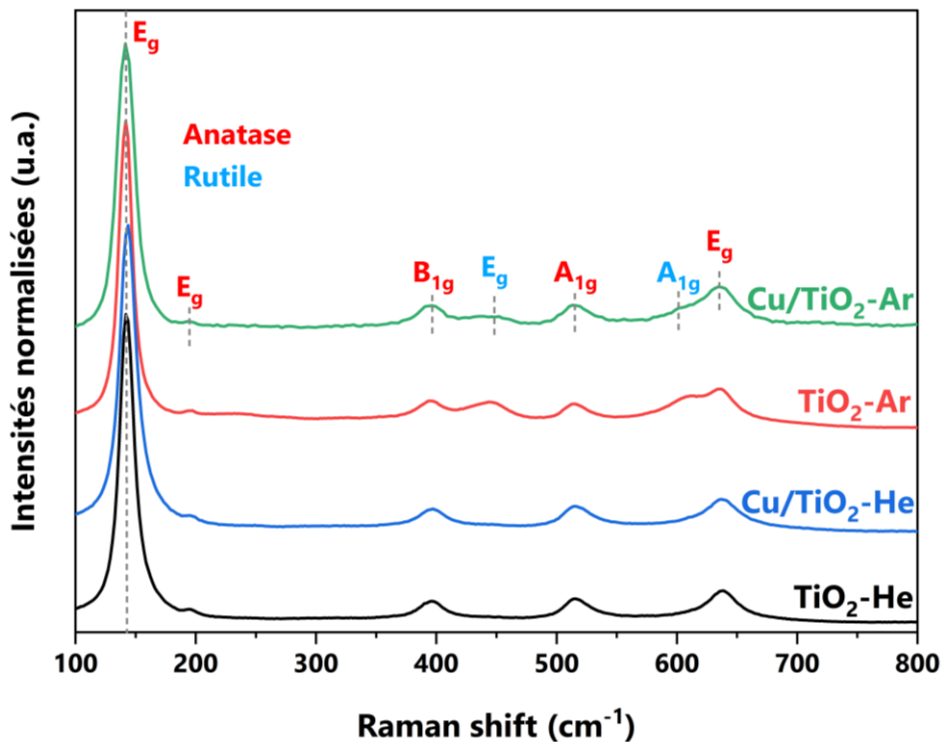


Figure III.10. Spectres Raman de $\text{TiO}_2\text{-He}$ (a), $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ (b), $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (c) et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ (d).

Pour tous les échantillons (Figure III.10), seuls les pics correspondants au TiO_2 ont été détectés, probablement du fait d’une teneur en cuivre faible ($\sim 2 \text{ \%m}$). En plus du signal anatase, les échantillons synthétisés sous argon ($\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$) présentent également le signal du rutile. Dans le cas des poudres élaborées sous hélium ($\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$), seul le signal associé à l’anatase est présent. Ces observations sont en adéquation avec les résultats de DRX.

Pour les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, il n’a pas été observé de décalage ni d’élargissement du pic E_g de l’anatase à 143 cm^{-1} par rapport aux signaux E_g des TiO_2 de référence. Ce résultat semble donc indiquer que les espèces Cu_xO_y des échantillons synthétisés par pyrolyse laser sont majoritairement incorporées à la surface du TiO_2 et non au sein du réseau de TiO_2 en interstitiel et/ou en substitution [312].

III.2.2. Etats d’oxydation du cuivre étudiés par méthode optique et XPS

a. Spectroscopie en réflexion diffuse

Les propriétés optiques des matériaux série 1 calcinés sous air ont été caractérisées par spectroscopie en réflexion diffuse (DRS). La Figure III.11 présente les spectres d’absorbance obtenus.

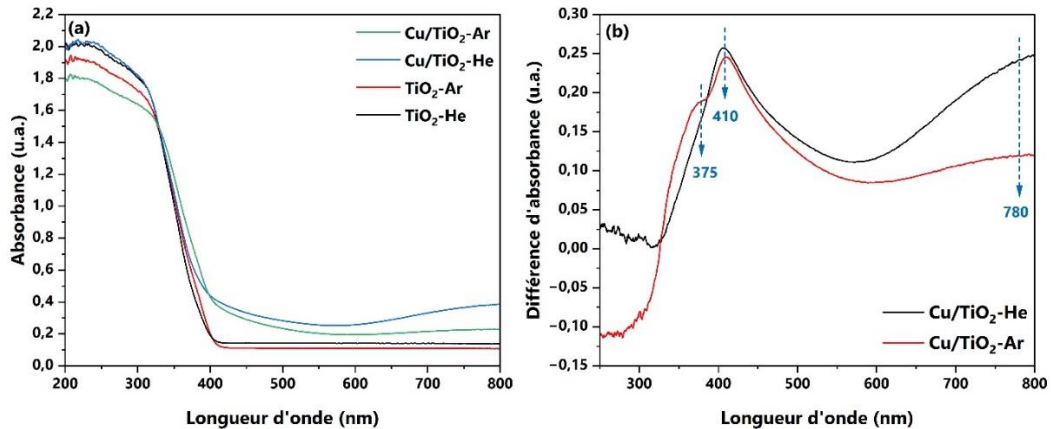


Figure III.11. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse des échantillons TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1 (a) différence des spectres d’absorbance $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ avec leur référence TiO_2 .

Les spectres d’absorbance (Figure III.11a) permettent d’obtenir des premières informations sur l’état d’oxydation du cuivre en surface du support de TiO_2 . On remarque concernant les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ une absorption dans le domaine visible (400–800 nm), attribuée aux espèces Cu_xO_y , en plus de la bande d’absorption du TiO_2 située dans le domaine UV [312]. La bande d’absorbance du TiO_2 pourrait éclipser la présence éventuelle d’une bande située à 210–270 nm attribuée à un transfert de charge entre oxygène de surface et ions Cu isolés sur un support : $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (3d)$ [320–322]. La différence des spectres d’absorbance des $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ au regard de leur référence TiO_2 (Figure III.11b) permet de mieux mettre en évidence les bandes d’absorption supplémentaires à la suite de l’ajout de cuivre dans les échantillons. La contribution entre 400 et 500 nm (maximale à 410 nm) dans les échantillons Cu/TiO₂-He et Cu/TiO₂-Ar peut être assignée à des clusters Cu^{1+} dans une matrice CuO à la suite d’une réduction partielle de Cu^{2+} [322–324] ou bien à des espèces Cu_2O distinctes [325,326]. Il peut aussi s’agir d’un effet de transfert interfacial de charge entre la bande de valence du TiO_2 et des oxydes mixtes CuO et Cu_2O [327]. La contribution large localisée entre 600 et 800 nm également présente dans ces deux poudres est attribuée aux transitions d-d ($2E_g \rightarrow 2T_{2g}$) de Cu^{2+} présentes dans les sites octaédriques de CuO (effet Jahn-Teller) [321,322]. Enfin, la bande d’absorption différentielle qui apparaît à environ 375 nm pour Cu/TiO₂-Ar (Figure III.11b) semble correspondre à l’absorption de la phase rutile dont la proportion augmente significativement par rapport à la référence TiO_2 -Ar (Tableau III.4) [312].

La Figure III.12 illustre les estimations associées des largeurs de bande interdite E_g par la méthode graphique issue des équations de Tauc et Kubelka-Munk [313]. D’après cette figure, l’estimation des gaps optiques indirects des échantillons calcinés TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ est comprise entre 3,0 et 3,2 eV. Ces valeurs sont cohérentes avec l’énergie de bande interdite du

rutile (3,0 eV) et de l’anatase (3,2 eV). L’ajout de cuivre ne modifie pas directement ces valeurs, qui sont principalement dépendantes de la proportion anatase/rutile dans les échantillons.

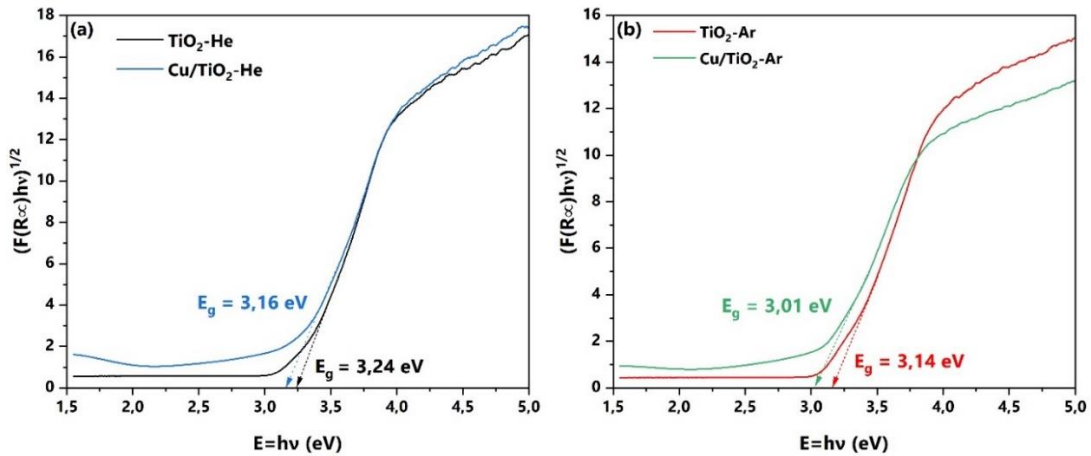


Figure III.12. Détermination des énergies de bande interdite des échantillons $\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ (a) et $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ (b) série 1 par la méthode de Tauc et Kubelka-Munk considérant un gap indirect.

Ainsi, les analyses DRX et spectroscopie Raman n’ont pas permis de détecter les espèces cuivre dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. La spectroscopie en réflexion diffuse (DRS) a en revanche permis de détecter la présence de cuivre sous forme de mélange d’ions Cu^{1+} et Cu^{2+} dans les échantillons $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$.

b. Analyses XPS

Des analyses XPS ont été réalisées afin de déterminer et de quantifier plus précisément les états chimiques des éléments de surface des poudres de TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ synthétisées sous différentes atmosphères (He ou Ar). La Figure III.13 présente le spectre XPS global des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et leurs références TiO_2 . D’après cette figure, les éléments Ti, O et C sont présents dans chacun des échantillons. En outre, l’élément Cu a été détecté dans les deux poudres $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$. Le Tableau III.6 regroupe les indexations des pics et les données obtenues à la suite de l’analyse XPS.

Tableau III.6. Données issues des spectres XPS des échantillons série 1 TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ synthétisés sous He et Ar.

Nom de l'échantillon (série 1)	Ti $2p_{3/2}$ (eV) [315]		Cu $2p_{3/2}$ [315,328]			Cu XPS (%m)	O/Ti XPS (at/at)	Cu/Ti XPS (at/at)	Cu _{ICP} /Cu _{XPS} (m/m)
	E.L.	FWHM	E.L. Cu ⁰ + Cu ⁺ (eV)	E.L. Cu ²⁺ (%at)	Cu ²⁺ (%at)				
TiO₂-He	458,5	1,1	-	-	-	-	1,88	-	-
TiO₂-Ar	458,5	1,1	-	-	-	-	1,97	-	-
Cu/TiO₂-He	458,5	1,3	932,5	933,3 ; 934,9	36,7	4,1	2,11	0,06	2,3
Cu/TiO₂-Ar	458,5	1,5	932,4	933,1 ; 934,7	49,3	9,3	2,07	0,14	4,9

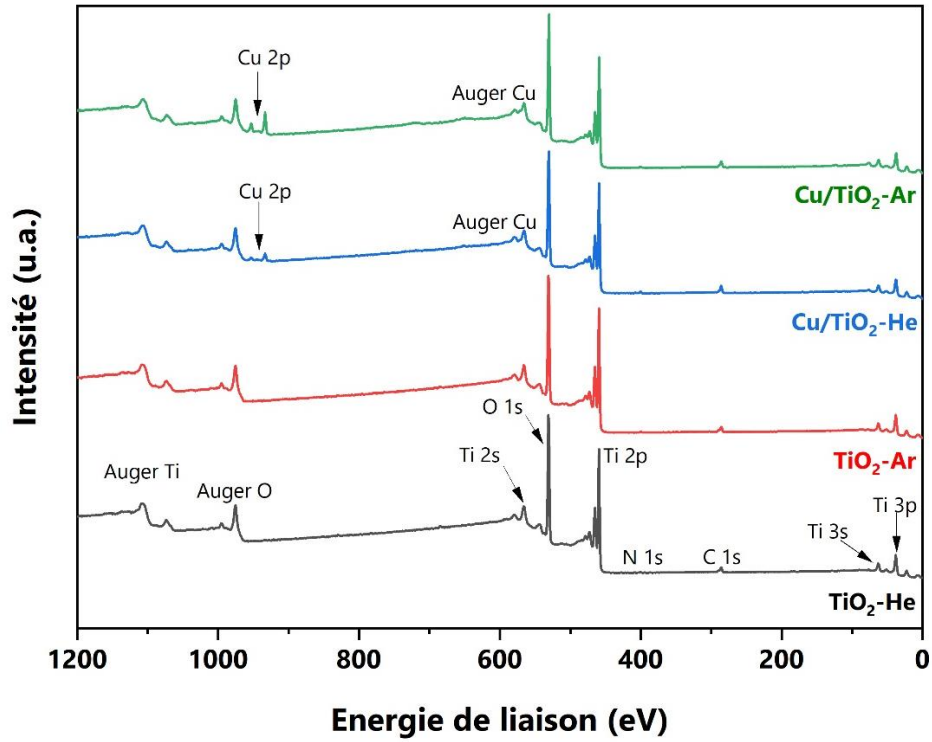


Figure III.13. Spectres XPS globaux des échantillons calcinés série 1 TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$.

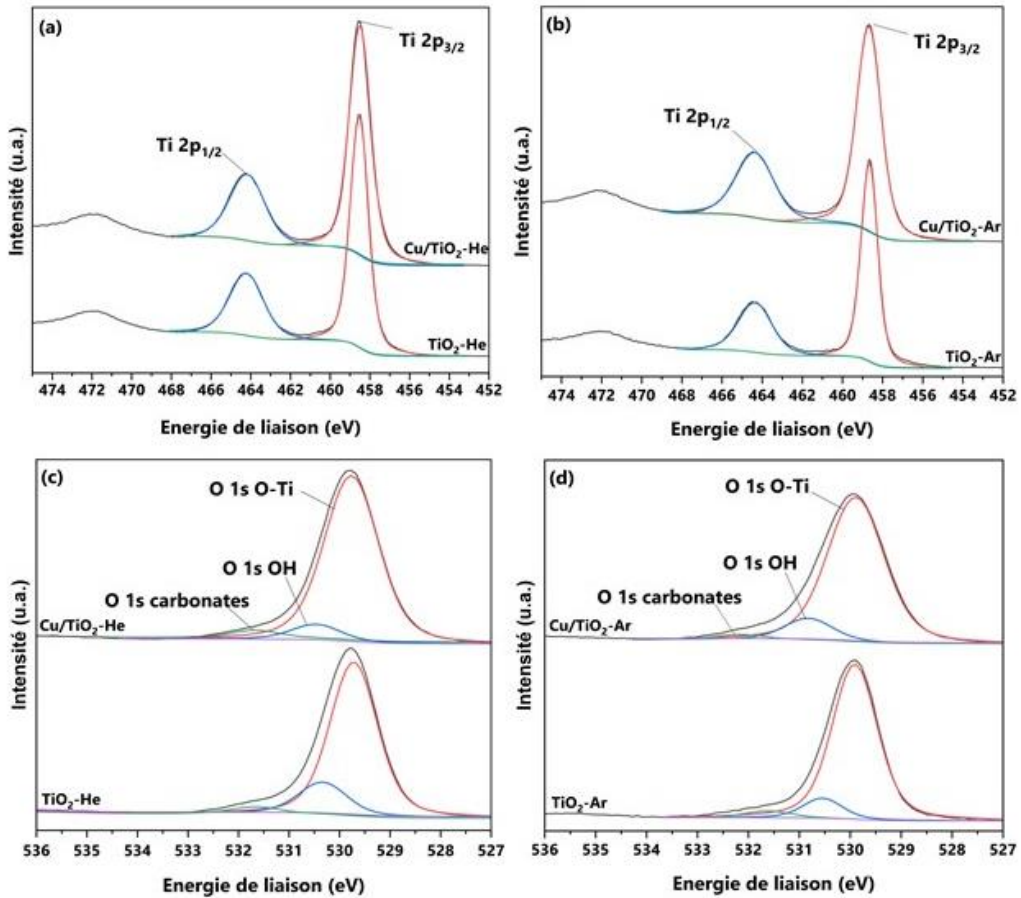


Figure III.14. Spectres XPS au niveau de cœur $\text{Ti } 2p$ (a,b) et $\text{O } 1s$ (c,d) des échantillons calcinés série 1 TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$.

Le spectre du niveau de cœur Ti 2p des échantillons à base de TiO_2 (Tableau III.6 et Figure III.14a,b) consiste en deux pics centrés à des énergies de liaison (E.L.) de 464,2 et 458,5 eV, correspondant respectivement aux signaux Ti 2p_{1/2} and Ti 2p_{3/2} of Ti^{4+} [315]. Un élargissement du doublet Ti 2p est observé dans le cas des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par comparaison aux références TiO_2 (Tableau III.6). En effet, la largeur FWHM de Ti 2p_{3/2} correspond à 1,1 eV pour les deux échantillons $\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ar}$, et augmente à 1,3 eV et 1,5 eV respectivement pour $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$. Cela peut suggérer une interaction des espèces cuivre avec le TiO_2 au travers de l’incorporation d’ions TiO_2 dans le réseau TiO_2 [312,329].

Le spectre du niveau de cœur O 1s des échantillons est présenté en Figure III.14c,d. Les ratios O/Ti (at/at) estimés en Tableau III.6 semblent légèrement sous-estimés dans le cas des échantillons TiO_2 dont la valeur théorique est de 2,0 (2 atomes d’oxygène pour 1 atome de Ti). Néanmoins, on remarque que ces ratios augmentent et sont supérieurs à 2,0 avec l’ajout de cuivre, attestant de la présence d’oxydes de cuivre Cu_xO_y .

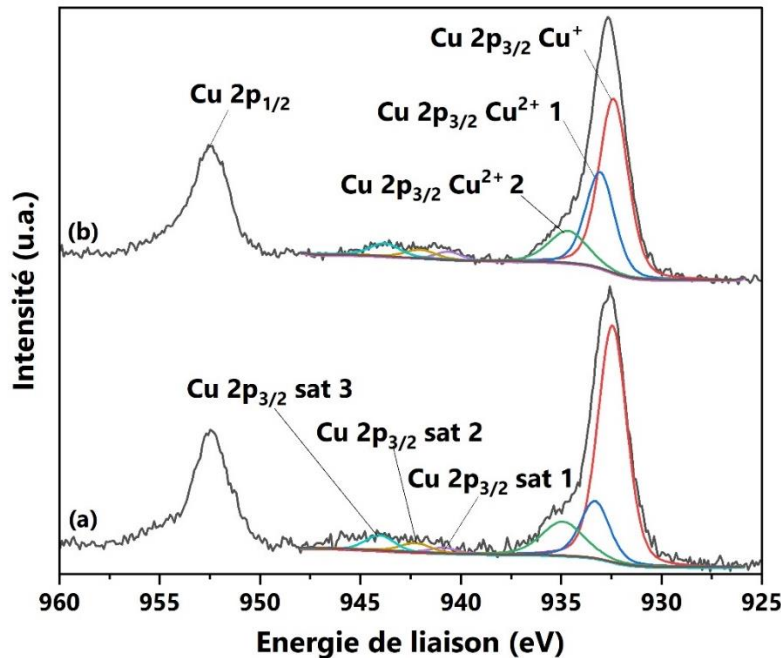


Figure III.15. Spectre XPS du niveau de cœur Cu 2p des poudres $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ (a) et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ (b).

Le spectre XPS du niveau de cœur Cu 2p_{3/2} (Figure III.15) révèle la coexistence de cuivre à valence mixte dans les échantillons $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ [315,328]. Les pics à 934,8 eV et 933,2 eV sont assignés au signal $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$, correspondant respectivement à Cu(OH)_2 et CuO . La présence de pics satellites confirme la présence de Cu^{2+} . De plus, la composante à environ 932,5 eV fait à la fois référence aux signaux $2p_{3/2} \text{Cu}^0$ et Cu^+ , ces deux états d’oxydation ne pouvant être discriminés par analyse XPS des photoélectrons seuls du fait de leurs énergies de liaison très proches. Il serait intéressant d’étudier le paramètre Auger de ces échantillons sur des spectres XPS à plus haute résolution. Néanmoins, les analyses DRS n’ayant pas mis en évidence des espèces attribuées à Cu^0 , il est probable que les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ soient majoritairement composés d’oxydes CuO et Cu_2O .

Par comparaison des proportions atomiques en Cu^{2+} (Tableau III.6), il semble que les espèces Cu soient plus réduites dans l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ ($\text{Cu}^{2+} = 37 \text{ \%at}$). Comme indiqué en Chapitre II.2.6, il a été observé que lors de l'analyse XPS, les espèces Cu_xO_y étaient susceptibles de se réduire sous irradiation par des rayons X. Pour ces raisons, seules les premières mesures des spectres obtenus sur un même temps d'acquisition ont été exploitées et comparées. Néanmoins, il se pourrait que la proportion en Cu^{2+} soit sous-estimée dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$.

La quantification XPS révèle une teneur en cuivre en surface s'élevant à 4,1 %m et 9,2 %m respectivement pour $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$. C'est 2,3 et 4,9 fois plus important que les teneurs en cuivre déterminées par ICP-OES (dosage du cuivre total dans les échantillons), confirmant ainsi une ségrégation significative des espèces Cu en surface du TiO_2 . Cette ségrégation est clairement prononcée dans l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$, en adéquation avec l'organisation des espèces Cu_xO_y en NPs distinctes d'environ 2 nm de diamètre (déterminé par STEM-HAADF).

III.2.3. Bilan des caractérisations

Une première série de synthèse par pyrolyse laser a permis d'obtenir deux types d'échantillons synthétisés dans un environnement d'He ou d'Ar : $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ($\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$) et leurs références TiO_2 associées ($\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ar}$). Il s'avère que la nature de l'atmosphère de réaction de synthèse régit le profil et la température des flammes, ce qui modifie significativement la morphologie et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules. Les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ élaborés sous He se présentent sous la forme de particules d'environ 10 nm de diamètre majoritairement anatase avec des oxydes de cuivre finement dispersés en surface du TiO_2 . Les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ élaborés sous Ar ont une proportion plus importante en rutile (~50 %) avec des tailles autour de 30 nm de diamètre. Les oxydes de cuivre sont localisés sous forme de NPs distinctes d'environ 2 nm. La Figure III.16 schématise la morphologie des poudres $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$.

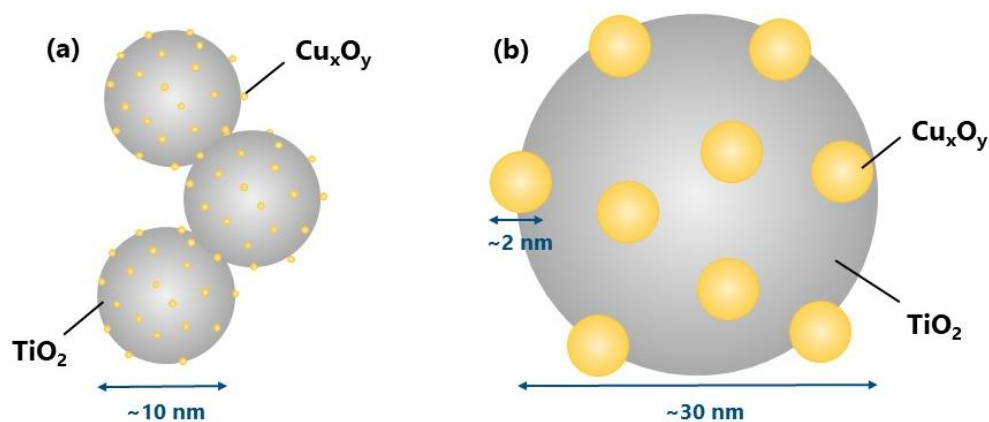


Figure III.16. Représentation schématique de particules calcinées $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ (a) et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (b) série 1.

Le Tableau III.7 résume les caractéristiques principales des matériaux série 1 comparées à une référence de TiO_2 commerciale, le P25 (Evonik).

Tableau III.7. Bilan des caractérisations des matériaux série 1 après calcination et du TiO_2 commercial P25.

Nom de l'échantillon (série 1)	Code interne	DRX				BET		MET Taille (nm)	ICP-OES Teneur Cu (%m)	E_g (eV)
		Anatase		Rutile		S_{BET} (m^2/g)	Taille (nm)			
		%	Taille (nm)	%	Taille (nm)					
P25	P25	87	20	13	30	57	27	26	-	3,21
TiO_2-He	JK-53R	87	12	13	14	111	14	15	-	3,24
TiO_2-Ar	JK-51R	76	11	24	15	81	19	16	-	3,14
Cu/TiO_2-He	JK-54R	89	9	11	8	138	11	12	1,8	3,16
Cu/TiO_2-Ar	JK-56R	53	14	47	17	40	36	31	1,9	3,01

Les différences observées entre ces matériaux pourraient engendrer des performances photocatalytiques très distinctes selon les systèmes considérés, notre objectif étant de contrôler la dispersion du cuivre afin de déterminer le type d'échantillon le plus adapté à la réaction photocatalytique d'intérêt. Ainsi, l'activité photocatalytique des poudres série 1 est étudiée dans la section suivante.

III.3. Evaluation de l'activité photocatalytique des poudres

Dans cette partie, l'activité photocatalytique des poudres série 1 sera évaluée sous irradiation UVA. Dans un premier temps, l'efficacité des matériaux sera étudiée dans un système simple au travers de la dégradation photocatalytique de l'acide formique $HCOOH$ en milieu aérobie. Dans un second temps, la valorisation de l'acide propionique en CO_2 et produits gazeux $C_xH_yO_z$ (dont C_2H_4) sera examinée lors d'un test de photocatalyse en milieu inerte. On regardera notamment l'effet de l'ajout de Cu_xO_y dans les poudres de TiO_2 sur la vitesse de dégradation du composé de départ, ainsi que sur la nature et les sélectivités des produits photo-générés dans le cas de la dégradation de l'acide propionique en $C_xH_yO_z$.

III.3.1. Dégradation de l'acide formique sous air

Les propriétés photocatalytique des échantillons ont tout d'abord été évaluées sous air vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique (AF) faiblement concentré en milieu aqueux (à 50 ppm, soit 1 086 $\mu mol/L$). Le TiO_2 P25 Evonik, dont les caractéristiques ont été présentées en Tableau III.7, a été choisi comme référence.

Pour ces tests, la concentration en photocatalyseur est fixée à 1 g_{cat}/L . L'irradiance de la lampe pour $\lambda = 365$ nm est de 5,5 mW/cm^2 . La Figure III.17 présente l'évolution de la concentration d'acide formique en fonction du temps à l'obscurité ($t_{-30} \leq t \leq t_0$, phase d'adsorption) et sous irradiation UVA ($t > t_0$, dégradation photocatalytique). La dégradation a été suivie au moyen d'un suivi cinétique par chromatographie en phase liquide (HPLC).

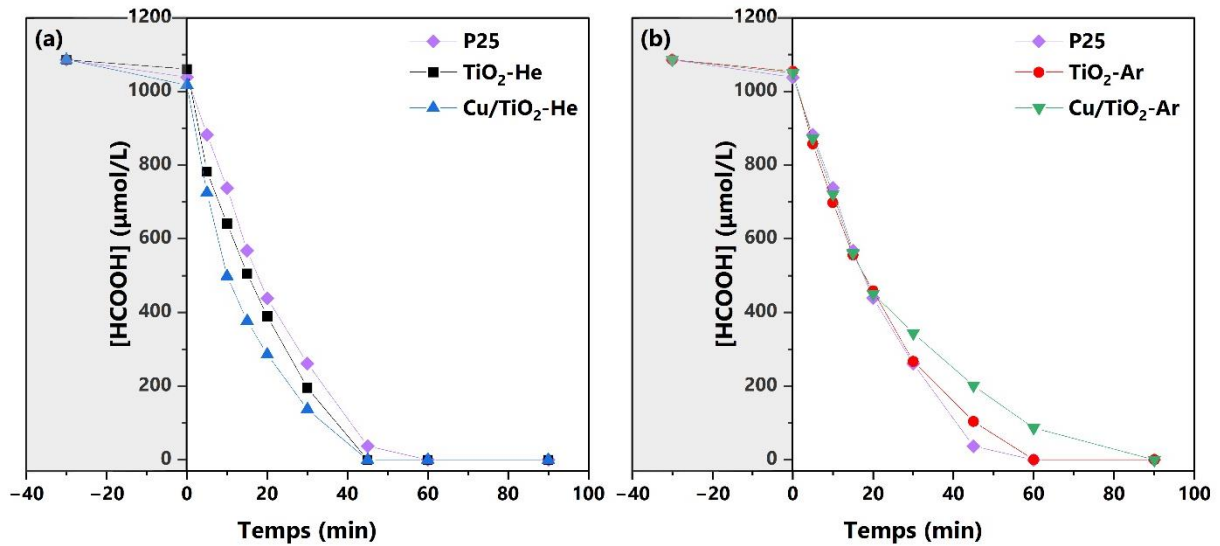


Figure III.17. Dégradation photocatalytique de l'acide formique : comparaison des matériaux P25 avec $\text{TiO}_2\text{-He}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$ (a) ; comparaison des matériaux P25 avec $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ (b).

Après l’adsorption de l’acide formique à l’obscurité ($t=t_0$), il est possible de calculer la quantité d’acide formique adsorbée Q_{ads} à la surface des photocatalyseurs. Les vitesses de dégradation initiales v_0 sont calculées sur les 15 premières minutes d’irradiation. Le Tableau III.8 regroupe les valeurs de surfaces spécifiques S_{BET} , les vitesses v_0 ainsi que les quantités d’AF adsorbées Q_{ads} .

Les adsorptions Q_{ads} d’AF sont relativement faibles pour tous les échantillons comparées à la concentration initiale d’AF de $1086 \mu\text{mol/L}$ soit $1086 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ (Tableau III.8). Les légères différences observées proviennent très probablement des incertitudes de mesures.

Tableau III.8. Caractéristiques photocatalytiques des poudres série 1 et P25 pour la dégradation de l'acide formique.

Nom de l'échantillon (série 1)	Code interne	S_{BET} (m^2/g)	Q_{ads} ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	v_0 ($\mu\text{mol/L/min}$)
P25	P25	57	47	31 ± 3
$\text{TiO}_2\text{-He}$	JK-53R	111	26	36 ± 4
$\text{TiO}_2\text{-Ar}$	JK-51R	81	32	33 ± 3
$\text{Cu/TiO}_2\text{-He}$	JK-54R	138	69	43 ± 4
$\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$	JK-56R	40	36	32 ± 3

De manière générale, les échantillons synthétisés sous He sont légèrement plus efficaces que sous Ar en termes de vitesses de dégradation initiales v_0 (Figure III.17 et Tableau III.8) :

$$\text{Cu/TiO}_2\text{-He} > \text{TiO}_2\text{-He} > \text{P25} \sim \text{TiO}_2\text{-Ar} \sim \text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$$

Il est à noter que la dégradation de l’AF est ralentie en fin d’expérience (Figure III.17). Cette observation est d’autant plus marquée avec $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ après 20 min d’irradiation. Ceci peut être dû à une libération du cuivre en solution.

La surface spécifique des matériaux synthétisés sous He est nettement plus élevée que les matériaux élaborés sous Ar et le P25. Ainsi pour mieux comparer l’effet de l’ajout du cuivre à surface spécifique équivalente, la Figure III.18 relie les vitesses v_0 en fonction de la surface S_{BET} des échantillons TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à l’étude. On observe sur cette figure que dans les deux cas (He ou Ar), l’ajout du cuivre augmente l’efficacité photocatalytique. A. M. Jiménez Romero [289] et J. Araña *et al* [330] ont également observé une amélioration d’efficacité de décomposition de l’AF avec des photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par rapport au TiO_2 de référence. Les auteurs expliquent ce résultat par une meilleure séparation des électrons et des trous induite par Cu_xO_y piégeant les électrons.

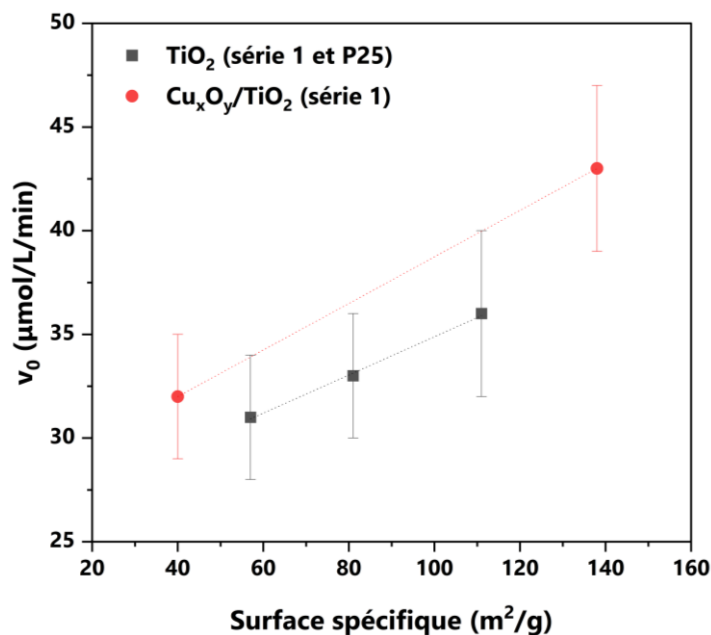


Figure III.18. Tracés des vitesses de dégradation initiales v_0 en fonction de la surface spécifique S_{BET} des échantillons TiO_2 (dont P25) et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1 pour la dégradation de l’AF.

Concernant les échantillons élaborés sous He (Figure III.17a), il apparaît que $\text{TiO}_2\text{-He}$ ($111 \text{ m}^2/\text{g}$) est légèrement plus efficace que P25 ($57 \text{ m}^2/\text{g}$). Les proportions anatase/rutile de ces matériaux étant similaires, ce résultat est attribué à la plus large surface spécifique de $\text{TiO}_2\text{-He}$. Comme commenté précédemment, l’ajout de cuivre dans l’échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ ($138 \text{ m}^2/\text{g}$) améliore drastiquement l’efficacité photocatalytique. Cet effet peut également être favorisé par un gain de surface spécifique de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ par rapport à $\text{TiO}_2\text{-He}$ et P25.

Pour ce qui est des échantillons synthétisés sous Ar, on a pu constater que lorsque les surfaces spécifiques sont prises en compte, l’ajout de cuivre dans l’échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ améliore la dégradation de l’AF (Figure III.18). Mais si l’on ne tient pas compte des surfaces spécifiques, l’activité photocatalytique est comparable entre échantillons $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ ($81 \text{ m}^2/\text{g}$) et $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ ($40 \text{ m}^2/\text{g}$) en termes de vitesse de dégradation initiale v_0 de l’AF (Figure III.17b). Cela peut donc être expliqué par une plus faible surface spécifique de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ par rapport à sa référence

TiO_2 -Ar, mais aussi par sa proportion en rutile plus élevée (Tableau III.7). Pour ces mêmes raisons, le TiO_2 -Ar est un peu moins efficace que TiO_2 -He.

En ce qui concerne Cu/TiO_2 -He (138 m^2/g) plus efficace que Cu/TiO_2 -Ar (40 m^2/g) : pareillement, le gain d'activité de Cu/TiO_2 -He peut être attribué à sa plus grande surface spécifique ainsi qu'à une structure cristalline plus favorable (proportion en rutile moins élevée). Aussi, il est possible que dans l'échantillon Cu/TiO_2 -Ar, l'état d'agrégation du Cu_xO_y (NPs d'environ 2 nm) ait un effet néfaste par rapport à des espèces cuivre mieux dispersées comme chez Cu/TiO_2 -He. En effet, l'état de dispersion de Cu_xO_y en surface de TiO_2 est un paramètre important en photocatalyse : plusieurs auteurs rapportent une meilleure activité photocatalytique avec du Cu_xO_y très dispersé [190,312,331]. Il est suggéré au contraire que des structures 3D Cu_xO_y augmentent les recombinaisons des paires e^-/h^+ générées par TiO_2 [331].

III.3.2. Production d'éthylène par photocatalyse à partir d'acide propionique

Dans cette section, les photocatalyseurs TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1 sont testés en photocatalyse en vue de produire de l'éthylène C_2H_4 à partir de l'acide propionique (AP). Tout comme les tests de dégradation de l'acide formique, le P25 Evonik a été évalué en tant que TiO_2 commercial. Les tests se déroulent sous une atmosphère inerte d'argon en vue de s'affranchir de la formation de composés oxygénés.

Pour rappel lors de ces tests, la concentration en photocatalyseur est fixée à 0,5 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$. L'acide propionique est concentré à 1 %vol dans 100 mL de solution aqueuse introduite dans un réacteur de 250 mL, avec donc un espace de tête de 150 mL pour les gaz. Un flux d'argon continu à 70 mL/min a été utilisé au travers d'un bulleur pendant 6 heures afin de purger le réacteur. Après la purge, le réacteur est isolé (mode statique) puis irradié sous UVA. L'éclairement énergétique de la lampe à $\lambda = 365 \text{ nm}$ est de 4,8 mW/cm^2 . Un prélèvement de gaz photo-produits dans l'espace de tête est effectué toutes les 65 min. Les gaz sont séparés au moyen de colonnes et analysés par chromatographie en phase gaz avec détecteurs FID et PDHID. Les tests se déroulent sur 15 heures environ (910 min). Le descriptif de l'analyse est plus amplement décrit en Chapitre II.3.3.

a. Produits de la photocatalyse de l'AP en milieu anaérobie

La photocatalyse de l'AP a abouti à la synthèse de CO_2 , d'éthylène C_2H_4 , d'éthane C_2H_6 , de butane C_4H_{10} et/ou de dihydrogène H_2 . D'autres produits sous forme de très légères traces ont également été détectés pour tous les échantillons (<1 ppmv/h) : le monoxyde de carbone CO , le méthane CH_4 et l'acétaldéhyde CH_3CHO . Pour rappel, CH_3CHO est un marqueur de la présence d'oxygène qui rend compte notamment du défaut d'étanchéité du réacteur.

En fin de réaction, il a été observé dans le cas de Cu/TiO_2 -He un changement de couleur de la suspension après irradiation sous UVA, allant du jaune pâle au rouge violacé ; cependant ce changement colorimétrique n'a pas été noté dans le cas de Cu/TiO_2 -Ar (Figure III.19) :

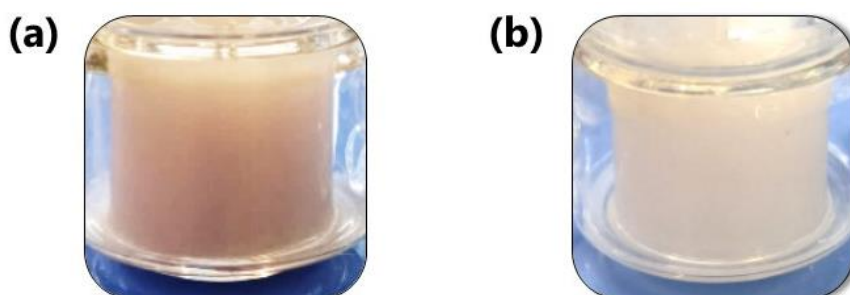
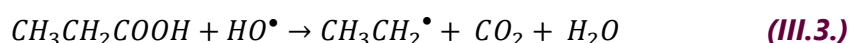
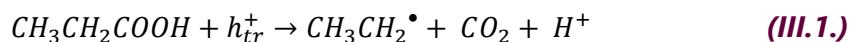


Figure III.19. Photographie illustrant le changement colorimétrique de la suspension d'AP + Cu/TiO_2 -He initialement jaune pâle (a), et photographie de la suspension d'AP + Cu/TiO_2 -Ar ne montrant pas de changement de couleur majeur (b) après 910 min d'irradiation UVA.

Production de CO_2

La production de CO_2 à partir d'acide propionique est la première étape du mécanisme photo-Kolbe. Cette réaction est considérée comme étant la réaction majoritaire se produisant par photocatalyse avec les acides carboxyliques. L'acide carboxylique est décarboxylé par réaction directement avec un trou h^+ photo-généré (Equation III.1) ou indirectement avec un HO^\bullet (Equations III.2-3) [183,219,226] :



Ainsi pour tous les photocatalyseurs testés, le CO_2 est le produit majoritairement formé. Si l'on considère que chaque molécule d'AP qui réagit produit une molécule de CO_2 et un radical $CH_3CH_2^\bullet$, alors les sélectivités des produits issus du radical $CH_3CH_2^\bullet$ peuvent être calculées selon le rapport $(x/2).C_xH_yO_z/CO_2$.

Dans l'ensemble, les productions de CO_2 des matériaux sont linéaires (Figure III.20) :

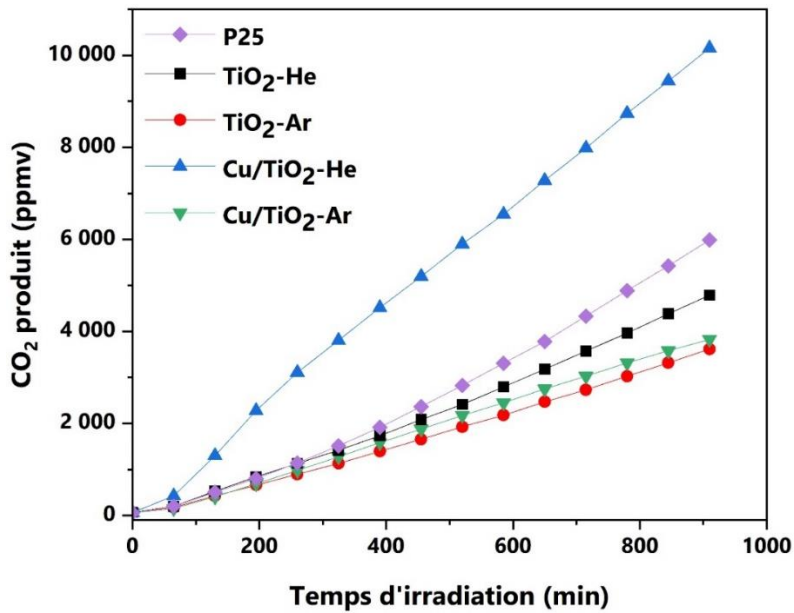


Figure III.20. Production de CO_2 à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres série 1 et P25 sous UVA en milieu anaérobie.

D'après la Figure III.20, les matériaux type TiO_2 (TiO_2 -He, TiO_2 -Ar et P25) et Cu/TiO_2 -Ar ont des niveaux de production de CO_2 comparables. On note toutefois un léger gain de photo-activité de TiO_2 -He et P25 par rapport à TiO_2 -Ar. Cu/TiO_2 -He est le matériau de cette série le plus efficace pour la décarboxylation de l'AP.

Comme pour les tests en acide formique, étant donné que la surface spécifique des matériaux synthétisés sous He est nettement plus élevée que les matériaux élaborés sous Ar et le P25, la Figure III.21 illustre la production de CO_2 des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ en fonction de leur surface S_{BET} . Cela facilite la comparaison des matériaux et la visualisation de l'effet de l'ajout du cuivre à surface spécifique équivalente.

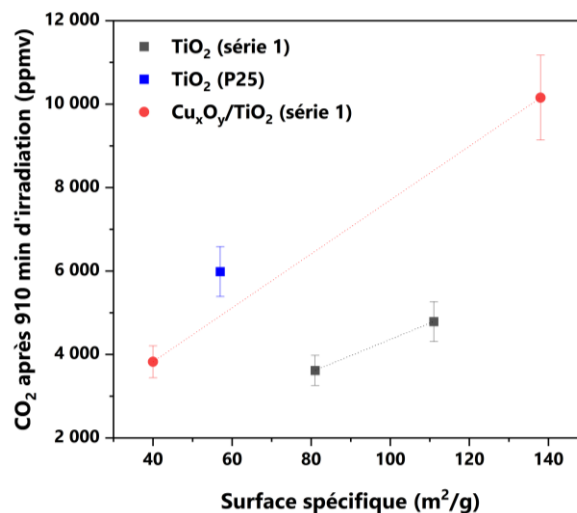


Figure III.21. Tracés de la quantité de CO_2 produite après 910 min d'irradiation en fonction de la surface spécifique S_{BET} des échantillons TiO_2 (dont P25) et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1 pour la dégradation de l'AF.

Ainsi, lorsque l'on tient compte de la surface spécifique des matériaux, pour les deux photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (He ou Ar), l'ajout du cuivre augmente l'efficacité

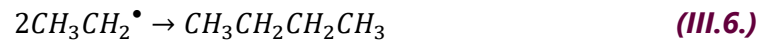
photocatalytique par rapport à leur référence TiO_2 série 1. Ce résultat avait également été observé lors de la dégradation photocatalytique de l’acide formique.

Production d’hydrocarbures C_{2+} et H_2

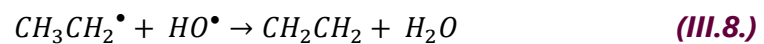
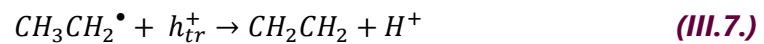
La Figure III.22 illustre la production d’hydrocarbures et de dihydrogène au cours du temps. Les produits C_{2+} détectés sont l’éthane C_2H_6 , l’éthylène C_2H_4 ainsi que le butane C_4H_{10} (Figure III.22a-c). Il est admis dans l’état de l’art que l’éthane est formé à partir d’un radical $CH_3CH_2^\bullet$ et un H^\bullet où il est l’hydrocarbure (HC) formé majoritairement (Equations III.4-5) [183,219,226] :



La formation de butane est quant à elle expliquée par le couplage de deux radicaux éthyles :



Pour l’éthylène, peu d’auteurs expliquent sa formation, jusqu’à présent détecté uniquement sous forme de traces. Reprenant l’étude bibliographique présentée en Chapitre 1.B, Song *et al* [198] et Scandura *et al* [227] proposent que le radical éthyle réagit avec un trou h^+ et/ou un HO^\bullet pour former le C_2H_4 :



Ainsi, pour que la réaction soit équilibrée lors des synthèses du butane et de l’éthylène, on s’attend à ce que les électrons e_{tr}^- soient utilisés pour former H^\bullet (Equation III.4) et subséquemment aboutir à une production de H_2 (Equation III.9):



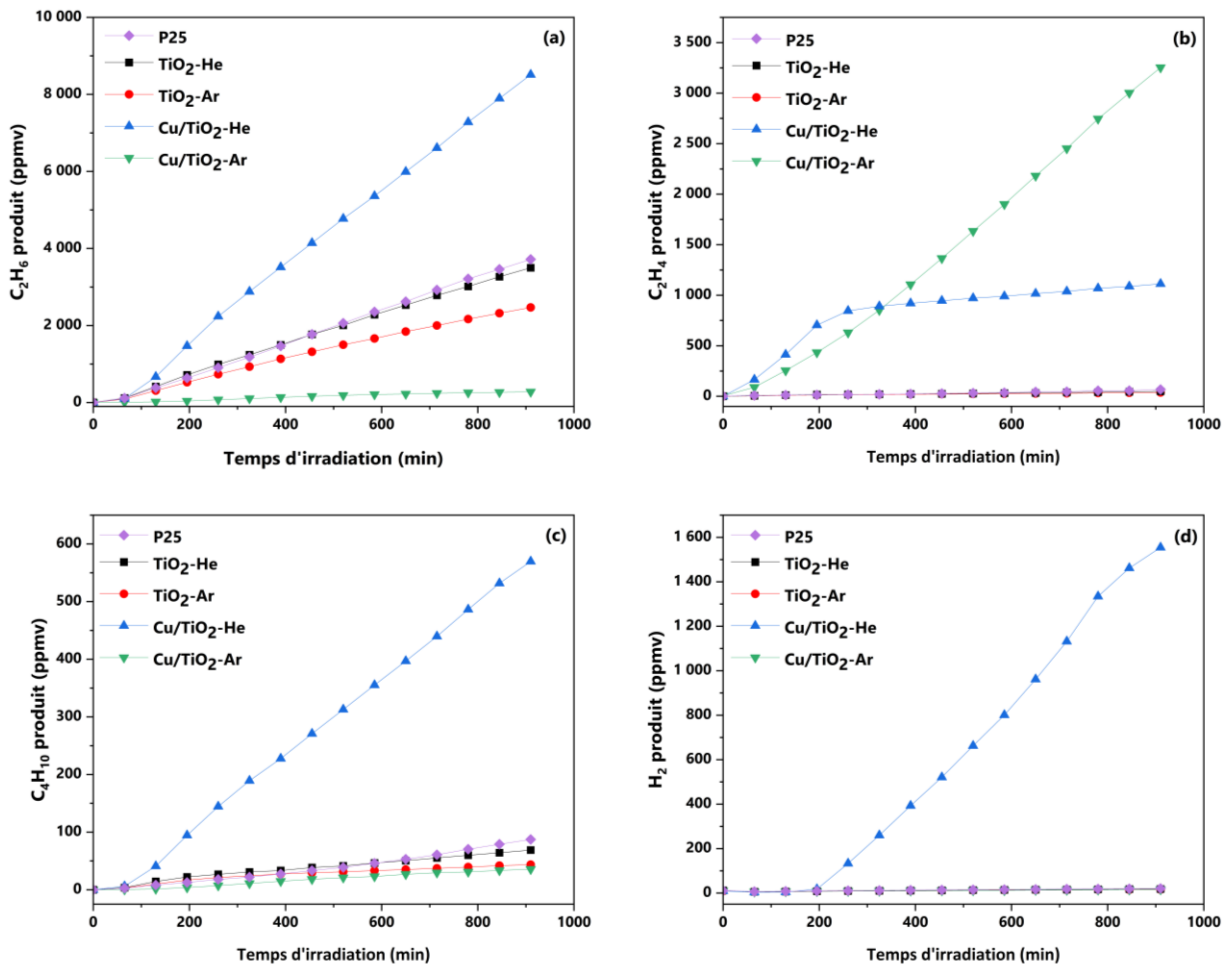


Figure III.22. Production de C_2H_6 (a), C_2H_4 (b), C_4H_{10} (c) et H_2 (d) à partir de la dégradation photocatalytique d’AP (1 %vol) par les poudres série 1 et P25 sous UVA en milieu anaérobie.

De nombreuses observations peuvent être établies à partir de la Figure III.22 et du Tableau III.9 (ci-après) qui dresse le bilan de la dégradation de l’AP par les matériaux série 1 et le P25.

Premièrement, on remarque que les échantillons TiO_2 ont le même type de comportement, avec comme produit HC majoritaire le C_2H_6 ($C_2H_6/CO_2 = 73\%$ et 68% respectivement pour TiO_2 -He et TiO_2 -Ar). Les produits H_2 et C_2H_4 ($C_2H_4/CO_2 = 1\%$) sont à l’état de traces, en accord avec la littérature pour des photocatalyseurs à base de TiO_2 sans co-catalyseur pour H_2 ou avec co-catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Au, Ag) pour C_2H_4 [183,219,226,227].

Les modifications surfaciques des photocatalyseurs TiO_2 avec des espèces Cu_xO_y conduisent à des différences drastiques en termes de niveaux et sélectivités de produits photo-générés :

- Cu/TiO_2 -He (Figure III.22, courbe bleue) est le photocatalyseur le plus efficace pour la production de CO_2 , de C_2H_6 et de C_4H_{10} , le C_2H_6 étant l’HC majoritaire ($C_2H_6/CO_2 = 84\%$). La formation de C_2H_4 est fortement améliorée par rapport aux références TiO_2 ($C_2H_4/CO_2 = 11\%$) pendant les 200 premières minutes de réaction, puis subitement décélère. On remarque qu’au contraire, la production de H_2 décolle à ce même temps d’irradiation (200 min) ;

- Remarquablement, Cu/TiO_2-Ar (Figure III.22, courbe verte) est le matériau le plus efficace pour la production d’éthylène : c’est l’hydrocarbure majoritaire, avec un ratio $C_2H_4/CO_2 = 85-88\%$ (88% ont été obtenus après reproduction du test). La formation de C_2H_4 évolue de manière linéaire entre 200 et 260 ppmv/h, soit 130 fois plus que la vitesse de production atteinte pour le TiO_2 pur (2 ppmv/h). Cet accroissement conséquent se répercute sur la sélectivité en C_2H_6 ($C_2H_6/CO_2 = 4-7\%$) et la formation de H_2 . L’absence de production de H_2 peut apparaître de prime abord surprenante, étant donné que d’après l’Equation III.7, la formation du C_2H_4 serait issue d’une déshydrogénation du radical éthyle par réaction avec h^+ , ce qui impliquerait la formation de H^\bullet par utilisation de l’ e^- associé au couple h^+/e^- (Equation III.4) et donc de H_2 (Equation III.9) pour équilibrer la réaction photocatalytique.

Comment expliquer ces différences de production et de sélectivités ? A quoi attribuer le changement de couleur observé lors de la photocatalyse par Cu/TiO_2-He ? Après avoir dressé le bilan de la valorisation des espèces gazeuses de l’acide propionique, nous relierons l’activité photocatalytique avec les caractéristiques physico-chimiques des photocatalyseurs afin de proposer une explication aux phénomènes observés.

Bilans

Le Tableau III.9 récapitule les niveaux de production, les sélectivités molaires exprimées sous forme de ratio rapporté à la production de CO_2 ainsi que le pourcentage de carbone inconnu. Ces valeurs sont calculées selon les quantités produites de produits gazeux détectés après 910 minutes d’irradiation UVA.

La Figure III.23 représente de manière graphique les sélectivités obtenues pour chaque échantillon.

Tableau III.9. Bilans de la dégradation d’AP (1 %vol) par les poudres série 1 et P25 sous UVA en milieu anaérobie.

Nom de l’échantillon (série 1)	Code interne	Production au bout de 910 min d’irradiation (ppmv)					C_2H_6/CO_2 (%) ^a	C_2H_4/CO_2 (%) ^a	$2C_4H_{10}/CO_2$ (%) ^a	$2H_2/CO_2$ (%) ^a	C inconnu (%) ^a
		CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	H_2					
P25	P25	5 986	3 718	66	87	21	62	1	3	1	33
TiO_2-He	JK-53R	4 788	3 498	49	69	18	73	1	3	1	23
TiO_2-Ar	JK-51R	3 617	2 467	37	43	16	68	1	2	1	28
Cu/TiO_2-He	JK-54R	10 156	8 510	1 113	570	1 554	84	11	11	31	-6
Cu/TiO_2-Ar	JK-56R	3 827	277	3 253	36	16	7	85	2	1	6

^a Calculs réalisés à partir des productions à $t = 910$ minutes d’irradiation.

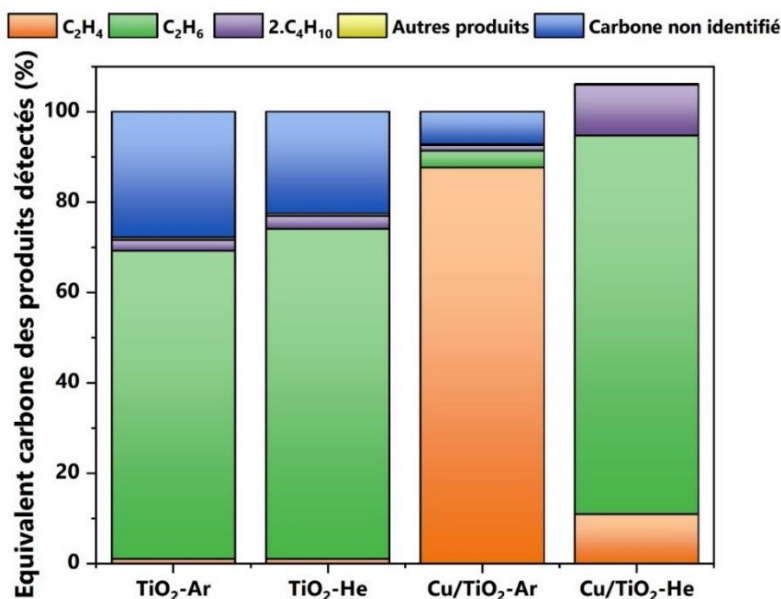


Figure III.23. Equivalent carbone (ratios CO_2) de chaque produit détecté en GC après 910 min d’irradiation de l’AP (1 vol%). Les calculs sont réalisés considérant une molécule de CO_2 pour un produit C_2 (C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO) et 2 molécules de CO_2 pour un produit C_4 (C_4H_{10}).

Compte tenu des incertitudes de mesure prises à 20% ainsi que les rentrées possibles de CO_2 dans le réacteur au cours du test de photocatalyse sous Ar, on considère qu’un taux de carbone inconnu inférieur ou égal à $\sim 30\%$ est satisfaisant pour statuer sur le bouclage des bilans. Ainsi, pour tous les matériaux testés lors de cette première série, il est estimé que la quasi-totalité des produits ont été détectés et quantifiés, et qu’ils sont donc majoritairement de nature gazeuse.

b. Discussion

De nombreuses différences ont été observées lors de la valorisation de l’AP, et le but recherché était de produire de l’éthylène de manière sélective.

Les matériaux type TiO_2 ont présenté des résultats en accord avec la littérature. Le C_2H_4 n’a été détecté que sous forme de traces. Le léger gain de photo-activité de TiO_2 -He ($111\text{ m}^2/\text{g}$) pour la décarboxylation de l’AP par rapport à TiO_2 -Ar ($81\text{ m}^2/\text{g}$) peut être attribué à sa plus grande surface spécifique et/ou son pourcentage en anatase plus élevé. De même, la meilleure activité de P25 par rapport à TiO_2 -Ar peut être attribuée à son pourcentage en anatase plus élevé, identique à celui de TiO_2 -He (87%).

Un changement de régime en termes de vitesse de production de gaz (C_2H_4 et H_2) à partir de l’AP a été noté avec Cu/TiO_2 -He. Ce changement a lieu vers 200 min d’irradiation UVA. Il a par ailleurs été noté un changement de couleur de la suspension de Cu/TiO_2 -He, virant du jaune pâle au rouge violacé (Figure III.19). Ce changement de couleur est caractéristique d’espèces cuivre sous forme réduites. En effet, M. Imizcoz et A. V. Puga (2019) ont noté que lors du *photoreforming* de l’acide acétique, leurs photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 avaient tendance à se

réduire en Cu^0/TiO_2 sous irradiation UV et atmosphère inerte [332]. Cette réduction s'opère par transfert des e^- photo-générés de la bande de conduction du TiO_2 vers des CuO et/ou Cu_2O [187,333–335]. La couleur violacée observée pourrait être liée à l'effet de résonance plasmonique de surface de Cu^0 [334,336]. Ainsi, si l'amélioration de l'activité photocatalytique par $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ peut avoir pour source l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ qui décroît la recombinaison des paires e^-/h^+ [337,338], l'émergence de ces phénomènes est surtout expliquée par la réduction des oxydes de cuivre en cuivre métallique. Le cuivre étant très dispersé dans l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$, il est totalement réduit au bout de 200 min d'irradiation. De ce fait, le Cu^0 métallique agit comme un piègeur d'électrons et accroît fortement la production de H_2 . Le radical $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$ réagit préférentiellement avec H^\bullet formé sur les sites Cu^0 , expliquant ainsi pourquoi la présence de cuivre réduit inhibe la production de C_2H_4 tandis qu'elle promeut la formation de C_2H_6 et H_2 . Lorsque les H^\bullet se recombinent pour former H_2 , les radicaux éthyles sont également plus susceptibles de se recombinaison entre eux, ce qui explique l'accroissement des sélectivités en butane par rapport aux autres photocatalyseurs (Figure III.24).

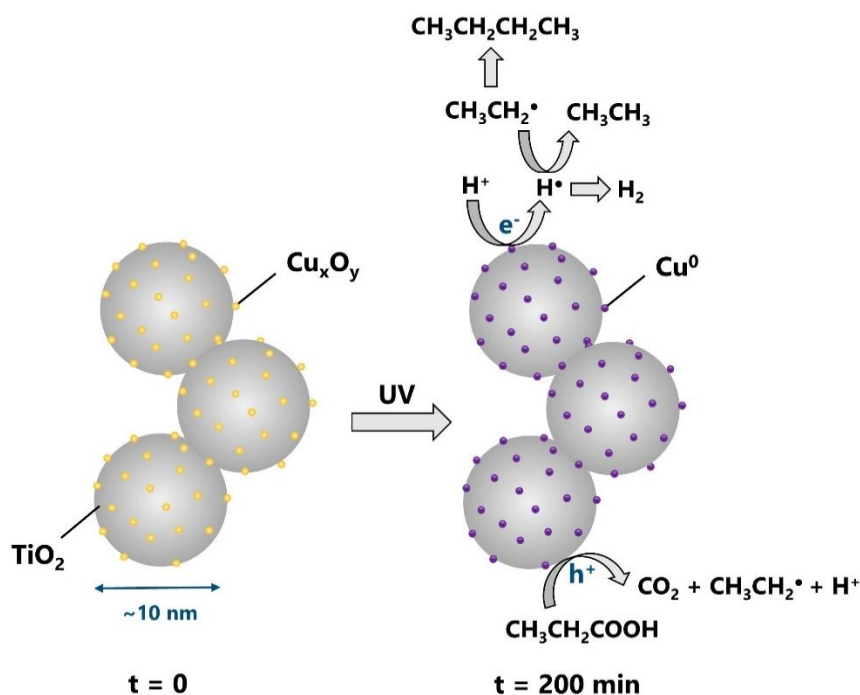


Figure III.24. Proposition schématique du mécanisme photocatalytique de la dégradation de l'AP par $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ après 200 minutes d'irradiation UVA.

Concernant $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$, il s'agit d'un matériau très efficace pour la production de C_2H_4 . Contrairement à $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$, il produit majoritairement et de manière constante le C_2H_4 au détriment de C_2H_6 et de H_2 . Ce comportement très contrastant par rapport à $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ peut avoir pour origine les nanoparticules de Cu_xO_y en surface du TiO_2 , distinctes, moins dispersées et plus larges comme observé lors des caractérisations STEM-HAADF/EDX et XPS. D'après Imizcoz et Puga, des NPs de Cu_xO_y plus larges permettent de mieux résister à une complète photo-réduction sous UV. Ainsi, la couche de passivation Cu_xO_y reste maintenue en surface des NPs [332]. En outre, selon Yu *et al*, une taille plus importante de CuO limite le transfert direct des électrons de CuO vers H^+ du fait de la baisse du niveau de la bande de conduction de CuO

(Figure III.25) [337]. Ces éléments pourraient expliquer pourquoi la production de H^\bullet et donc de H_2 et C_2H_6 est inhibée dans le cas de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$.

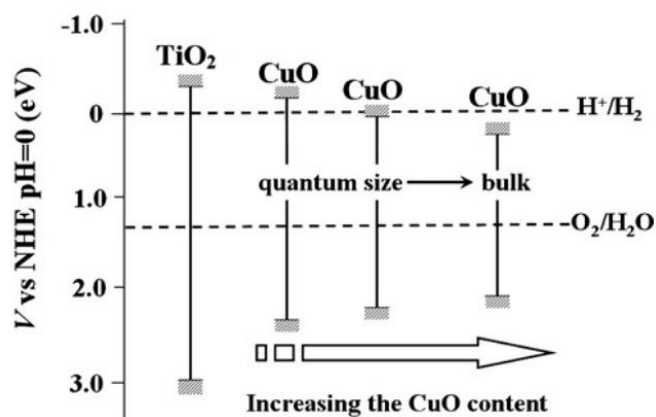


Figure III.25. Niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence vs électrode normale à hydrogène (ENH, $\text{pH} = 0$) pour TiO_2 et CuO de taille variable [337].

Ainsi, comment se forme C_2H_4 ? Si les électrons sont utilisés non pas pour former H^\bullet mais pour réduire partiellement les espèces Cu_xO_y , la disponibilité des trous h^+ est fortement accrue, favorisant de ce fait la réaction du radical éthyle avec h^+ formant le C_2H_4 avec H^+ (Equation III.7 et Figure III.26).

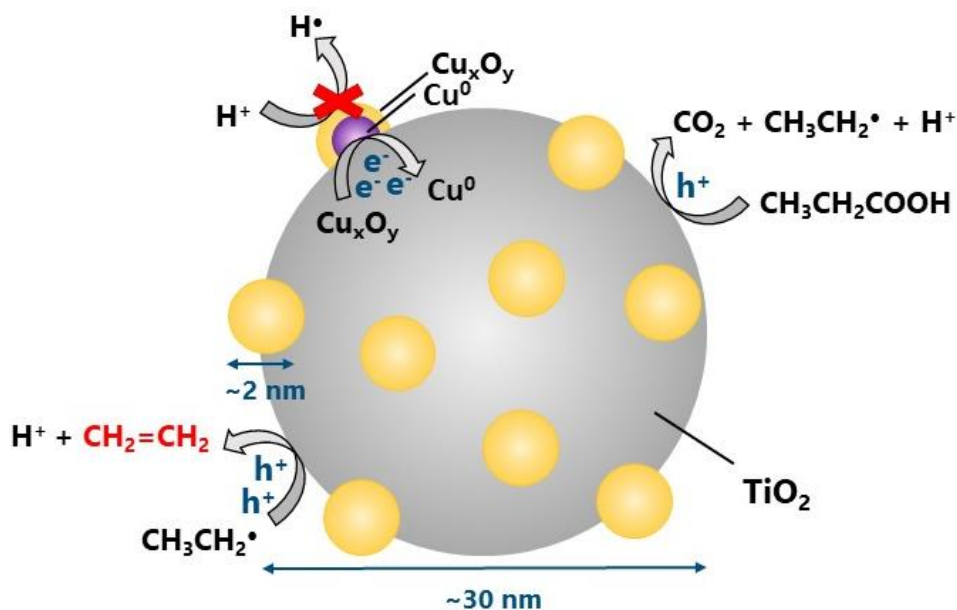


Figure III.26. Proposition schématique du mécanisme photocatalytique de la dégradation de l'AP par $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ amenant à la production d'éthylène.

III.4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, il a été reporté pour la première fois une production significative d'éthylène C_2H_4 à partir de la dégradation photocatalytique de l'acide propionique.

Des particules de TiO_2 modifiées avec des espèces Cu_xO_y ont été synthétisées au moyen de la pyrolyse laser. En explorant le paramètre d'atmosphère de réaction (He ou Ar), il a été obtenu deux matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ de morphologies et de propriétés photocatalytiques sensiblement différentes. L'une de ces morphologies semble particulièrement favoriser le C_2H_4 :

- Les nanoparticules de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenues sous hélium consistent en de fines nanoparticules de TiO_2 avec des espèces de cuivre très dispersées et facilement réductibles en Cu^0 sous irradiation UV. Les sites de cuivre métallique ainsi formés promeuvent la formation de H_2 et C_2H_6 au détriment de C_2H_4 lors de la photocatalyse de l'AP ;
- Au contraire, de plus larges nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sont synthétisées sous atmosphère d'argon, avec des nanoparticules Cu_xO_y distinctes d'environ 2 nm de diamètre. Il semble que ces NPs de Cu_xO_y moins dispersées inhibent la formation de H_2 et C_2H_6 . L'hydrocarbure majoritairement formé est le C_2H_4 , avec une sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ supérieure à 85%, dépassant jusqu'à 130 fois les vitesses de production observées avec le TiO_2 pur. Ce changement de sélectivité pourrait provenir de la meilleure disponibilité des charges h^+ en surface du photocatalyseur et de la résistance des espèces Cu_xO_y à une photo-réduction totale.

De plus, tout comme pour la dégradation photocatalytique de l'acide formique, l'ajout de cuivre semble améliorer la décarboxylation de l'acide propionique lorsque l'on tient compte de la surface spécifique des photocatalyseurs.

Cette étude ouvre la voie sur une nouvelle méthode de production de l'éthylène par photocatalyse à partir d'acide organique sans utilisation de photocatalyseurs à base de métaux nobles. Elle a fait l'objet d'un article [339] : "Karpiel, J.; Lonchambon, P.; Dappozze, F.; Florea, I.; Dragoe, D.; Guillard, C.; Herlin-Boime, N. One-Step Synthesis of $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ Photocatalysts by Laser Pyrolysis for Selective Ethylene Production from Propionic Acid Degradation. *Nanomaterials* 2023, 13, 792".

Ainsi, à la suite de ce travail exploratoire, nous avons identifié que le Cu_xO_y sous forme de NPs à la surface de photocatalyseurs de TiO_2 de taille relativement importante (~30 nm) favorisait la photo-production de C_2H_4 à partir d'AP. Par la suite, nous avons donc sélectionné l'atmosphère d'argon (Ar) pour les synthèses par pyrolyse laser, semblant favoriser la formation de NPs Cu_xO_y localisées en surface des particules de TiO_2 et semblant résister à une photo-réduction totale.

Néanmoins, de nombreuses questions demeurent. Quel est l'impact de la teneur en cuivre sur les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$? Quel est l'impact de la structure cristalline et de la taille des particules de TiO_2 ? L'organisation des NPs de Cu_xO_y avec un diamètre d'environ 2 nm est-elle un critère suffisant pour former le C_2H_4 ?

On tentera de répondre à ces interrogations au travers d'une seconde série de synthèses de matériaux travaillant sur l'effet du support de TiO_2 (structure cristalline, taille) ainsi que de la teneur en cuivre au sein des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

**Chapitre IV – Synthèse de
nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: études de la
teneur en Cu, de la structure cristalline
et de la taille du TiO_2**



Dans le chapitre précédent, nous avons montré à l'aide de deux échantillons de morphologies très différentes que leurs activités photocatalytiques étaient très distinctes. En particulier, la photo-production d'éthylène à partir d'acide propionique était favorisée par des particules de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ($\text{Cu} = 2 \text{ \%m}$), comportant des nanoparticules de Cu_xO_y d'environ 2 nm sur un support TiO_2 d'environ 30 nm. Au contraire, la formation d'éthylène semble moins favorisée avec des photocatalyseurs de taille de support TiO_2 d'environ 10 nm sur lesquels le cuivre est très dispersé. Ce chapitre présente les synthèses de matériaux en vue d'affiner ces premiers résultats préliminaires, en faisant varier la teneur en cuivre, la taille ainsi que la structure cristalline du support TiO_2 . En particulier, il sera recherché l'obtention d'oxydes Cu_xO_y organisés sous forme de nanoparticules distinctes. Pour ce faire, l'élaboration des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ s'appuieront sur deux méthodes de synthèses : d'une part, la pyrolyse laser (PL), opérée sous atmosphère d'argon et d'autre part l'imprégnation en voie humide (IMP). Les propriétés morphologiques, structurales et optiques des matériaux obtenus seront déterminées au moyen de diverses techniques de caractérisation.

Chapitre IV – Synthèse de nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: études de la teneur en Cu, de la structure cristalline et de la taille du TiO_2 129

IV.1. Synthèses par pyrolyse laser de différentes nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$	131
.....	
IV.1.1. Préparation des précurseurs	131
IV.1.2. Conditions de synthèse.....	132
IV.1.3. Calcinations post-synthèse.....	135
IV.1.4. Conclusion intermédiaire.....	139
IV.2. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules série 2	140
IV.2.1. Morphologie et structure des nanoparticules.....	140
IV.2.2. Spectroscopie en réflexion diffuse (DRS).....	151
IV.2.3. Bilan des caractérisations	155
IV.3. Synthèses de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par imprégnation.....	159
IV.3.1. Choix des supports de TiO_2	159
IV.3.2. Imprégnations des supports TiO_2 et caractérisations.....	160
IV.3.3. Bilan des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ élaborés par imprégnation.....	164
IV.4. Conclusion	165

IV.1. Synthèses par pyrolyse laser de différentes nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

Dans l'optique d'étudier l'effet de la teneur en cuivre sur la dégradation photocatalytique de l'acide propionique, différents matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et leur référence TiO_2 ont été synthétisés par pyrolyse laser. Ainsi pour cette 2^{ème} série de synthèse PL, les conditions de synthèse ont été explorées afin d'optimiser la teneur en cuivre des photocatalyseurs, mais aussi afin de comparer plusieurs échantillons de même teneur en cuivre selon leur morphologie (taille) et leur structure cristalline (rapports anatase/rutile). Compte tenu des résultats de la série 1 décrits en Chapitre III, nous nous sommes placés pour toutes les synthèses PL sous une atmosphère d'argon afin de promouvoir la formation de NPs Cu_xO_y isolées en surface de supports de TiO_2 .

IV.1.1. Préparation des précurseurs

Deux types de solutions de précurseurs ont été étudiés : une catégorie « précurseurs purs » consistant en du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dissous dans le TTIP pur, ainsi qu'une seconde catégorie de « précurseurs dilués » reprenant la composition des précurseurs série 1, à savoir $\text{Cu}(\text{acac})_2$ + TTIP + mélange o-xylène/acétate d'éthyle. L'objectif de la première catégorie de précurseurs purs est de limiter l'apport de composés carbonés et ainsi les éventuelles impuretés dans les poudres. La seconde a pour but de maximiser l'incorporation du cuivre par ajouts de solvants.

Le Tableau IV.1 présente les deux catégories de solutions préparées. Pour les « précurseurs purs » (Figure IV.1a), il a été possible de préparer des solutions jusqu'à 6 %m de cuivre par rapport à la masse théorique de l'échantillon final au sein des nanoparticules $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (considérant un degré d'oxydation du cuivre de zéro). Lorsque le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est préalablement dilué dans le mélange de solvants (Figure IV.1b), la solubilité du précurseur de cuivre est augmentée et des solutions à 8 %m de Cu ont pu alors être obtenues.

Tableau IV.1. Composition des précurseurs des échantillons TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2.

Type de préparation des précurseurs	TTIP (g)	o-xylène (65%vol)/acétate d'éthyle (35%vol) (mL)	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (g)	Teneur Cu visée (%m)	T (°C)
Précurseurs purs	250	-	-	-	40
			1,45	0,5	
			5,91	2,0	
			12,06	4,0	
			18,47	6,0	
Précurseurs dilués (type série 1)	175	150	-	-	30
			1,02	0,5	
			4,13	2,0	
			8,44	4,0	
			12,93	6,0	
			17,61	8,0	



Figure IV.1. Photographies des précurseurs série 2 « purs » de 0 à 6 %m de Cu (a) et précurseurs « dilués » de 0 à 8 %m de Cu (b). Les chiffres indiqués correspondent aux pourcentages massiques de cuivre.

Les précurseurs ont été injectés dans le système pyrosol thermostaté à 40°C (précurseurs purs) ou 30°C (précurseurs dilués) afin d'être nébulisés sous forme de fines microgouttelettes. Les températures de travail ont été fixées de manière à obtenir un aérosol dense.

IV.1.2. Conditions de synthèse

Ainsi pour la synthèse des matériaux série 2, deux types de solutions de précurseurs, « purs » ou « dilués » ont été employés. En ce qui concerne les paramètres propres à la pyrolyse laser, trois conditions de synthèse ont été étudiées, avec les objectifs suivants :

- **Série 2A** : il a été recherché l'obtention d'une série de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à teneur en cuivre variée en utilisant les solutions de précurseurs « purs » ($\text{TTIP} + \text{Cu}(\text{acac})_2$). Des conditions « douces » ont été appliquées en se plaçant à une puissance laser et un débit de C_2H_4 moindres par rapport aux conditions PL série 1 sous argon afin de promouvoir la phase anatase ainsi qu'une surface spécifique de TiO_2 importante ;
- **Série 2B** : les mêmes conditions laser « douces » de la série 2A ont été appliquées pour cette série, qui emploie cette fois les précurseurs « dilués » ($\text{TTIP} + \text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{solvants}$). Le but recherché est d'améliorer l'incorporation du Cu dans les NPs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ de par l'utilisation de solvants tout en cherchant à favoriser l'anatase et en maintenant des faibles tailles de NPs de TiO_2 ;
- **Série 2C** : sur la base des premiers résultats très encourageants obtenus avec l'échantillon $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ synthétisé sous argon lors de la série 1 ($\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar}$ avec $\text{Cu} = 2\%$), nous avons complété cette série en se plaçant dans les mêmes conditions PL « fortes » (puissance laser et débit de C_2H_4 plus importants que pour les séries 2A et 2B) avec les précurseurs « dilués ». Dans ces conditions, l'obtention de photocatalyseurs de tailles et de fractions en rutile plus importantes que pour les séries 2A et 2B est

attendue, ce qui permettra par la suite de comparer l'effet de la structure cristalline et de la taille des NPs avec les autres séries à même teneur en Cu.

Les conditions de synthèse PL des séries 2A, 2B et 2C sont explicitées dans le Tableau IV.2 suivant. En plus de leur code interne (« JK-XX »), les échantillons sont labellisés sous la forme XCu/TiO_2-S2Y avec X = la teneur en Cu visée et Y = la lettre correspondant à la sous-série 2 (A, B ou C). L'échantillon série 1 Cu/TiO_2-Ar est par conséquent renommé $2Cu/TiO_2-S2C$, son code interne restant inchangé. Sauf si mention du contraire, ce label fait référence aux échantillons obtenus après calcination sous air.

Tableau IV.2. Conditions de synthèse PL des matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 série 2.

Sous-série 2	Nom de l'échantillon	Code interne	Débit C_2H_4 (g/h)	Puissance laser (W)		Consommation en précurseurs (g/h)	Production brute (g/h)
				Réacteur	Absorbée		
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	JK-60	355	456	209	45	6,4
	0,5Cu/TiO₂-S2A	JK-63		460	177	24	2,8
	2Cu/TiO₂-S2A	JK-64		460	191	37	6,8
	4Cu/TiO₂-S2A	JK-65		460	195	18	1,0
	6Cu/TiO₂-S2A	JK-66		449	176	31	3,4
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	JK-62	355	465	216	64	4,1
	0,5Cu/TiO₂-S2B	JK-68		459	215	70	4,9
	2Cu/TiO₂-S2B	JK-70		457	218	69	5,0
	4Cu/TiO₂-S2B	JK-72*		454	271	74	5,5
	6Cu/TiO₂-S2B	JK-75		459	268	67	4,6
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	JK-61	800	672	254	64	12,2
	0,5Cu/TiO₂-S2C	JK-67		664	249	70	13,5
	2Cu/TiO₂-S2C	JK-56		674	250	60	9,5
	4Cu/TiO₂-S2C	JK-71		661	249	87	12,8
	6Cu/TiO₂-S2C	JK-74		675	289	84	12,1
	8Cu/TiO₂-S2C	JK-77		666	252	64	10,2

* Changement de la pastille piézoélectrique du fait de sa fatigabilité et de l'usure de la soudure.

Pour toutes les séries, le débit de gaz d'entraînement (Ar) est fixé à 2 000 cm³/min. La nature du gaz de confinement est également l'argon et la pression est réglée à 740 Torr. Le débit de

C_2H_4 est fixé à $355\text{ cm}^3/\text{min}$ avec une puissance laser de 460 W dans le réacteur sous Ar et fixé à $800\text{ cm}^3/\text{min}$ avec une puissance laser à 670 W respectivement pour les séries 2A et 2B, et la série 2C. A titre indicatif, pour les séries 2A et 2B, le confinement est de $200\text{ cm}^3/\text{min}$ au niveau des fenêtres du réacteur, de $1\ 650\text{ cm}^3/\text{min}$ au niveau de l'entrée/sortie du laser et de $3\ 000\text{ cm}^3/\text{min}$ au niveau de la cheminée. Pour la série 2C, il a été appliqué les mêmes confinements que pour la série 1 à savoir un confinement au niveau des fenêtres du réacteur ($3\ 000\text{ cm}^3/\text{min}$) et d'entrée/sortie du laser ($3\ 000\text{ cm}^3/\text{min}$), et pas de confinement au niveau de la cheminée.

L'aspect des flammes de pyrolyse est modifié selon les conditions de synthèse. Les images des flammes observées lors de la synthèse des matériaux $4Cu/TiO_2$ sont fournies en Figure IV.2.



Figure IV.2. Images des flammes de pyrolyse laser obtenues pour les échantillons $4Cu/TiO_2$ série 2 en conditions A (a), B (b) et 2 (c).

Globalement, on observe des flammes asymétriques. On retrouve la flamme longue, brillante et asymétrique en série 2C qui avait été précédemment constatée en série 1 sous Ar (conditions de synthèse PL identiques). L'intensité de la flamme pour la série 2A semble moins importante que pour la série 2B, elle-même inférieure à celle de la série 2C. Cette tendance se retrouve bien au niveau des puissances absorbées P_{abs} (Tableau IV.2) :

$$P_{abs}(\text{série 2A}) \sim 190\text{ W} < P_{abs}(\text{série 2B}) \sim 220\text{-}270\text{ W} < P_{abs}(\text{série 2C}) \sim 250\text{-}290\text{ W}$$

L'ajout de solvants o-xylène + acétate d'éthyle (série 2B) par rapport aux précurseurs purs (série 2A) semble augmenter la puissance laser absorbée par la solution de précurseurs. Le xylène et l'acétate d'éthyle absorbent très faiblement la radiation du laser CO_2 à 943 cm^{-1} . Ainsi ce gain d'absorbance n'est pas attribué à l'absorption du laser par ces composés de dilution. On remarque que les masses des précurseurs liquides consommés sont nettement plus élevées pour les séries 2B et 2C (précurseurs dilués) que pour la série 2A (précurseurs purs). Il se pourrait donc que l'ajout de solvants facilite la formation de l'aérosol en diminuant la viscosité du mélange de précurseurs, ce qui augmente la quantité de précurseurs entraînée dans la chambre de réaction et interagissant avec le laser. Ainsi, l'énergie de la radiation du laser est répartie de manière plus diffuse sur plus de matière, expliquant l'observation de l'augmentation de la puissance laser absorbée dans le cas de précurseurs « dilués ».

La production en poudre brute est variable au sein des échantillons de la série 2A (Tableau IV.2). Cette variabilité est attribuée à la fatigabilité de la pastille piézoélectrique, qui au fur et à mesure des synthèses est corrodée par le précurseur de TTIP. De ce fait, cette pastille a été changée au cours des synthèses en série 2B. Néanmoins, de manière générale, la production de matériaux bruts de synthèse est près du double pour la série 2C comparé à la série 2A et la série 2B, alors que la masse de précurseurs liquides consommés semble comparable entre les

échantillons de la série 2B et série 2C, toutes deux synthétisées à partir de la même solution de précurseurs « dilués ». Ce phénomène est attribué d'une part à l'utilisation d'une puissance laser plus élevée en série 2C, décomposant plus efficacement les précurseurs, et d'autre part à l'emploi d'un débit plus important en éthylène C_2H_4 (gaz sensibilisateur absorbant fortement la radiation du laser). Les échantillons sont ainsi plus carbonés comme en témoigne la couleur noirâtre des poudres brutes de la série 2C versus les nuances plus claires de gris et de bleu obtenues pour les échantillons bruts des séries 2A et 2B (Figure IV.3).

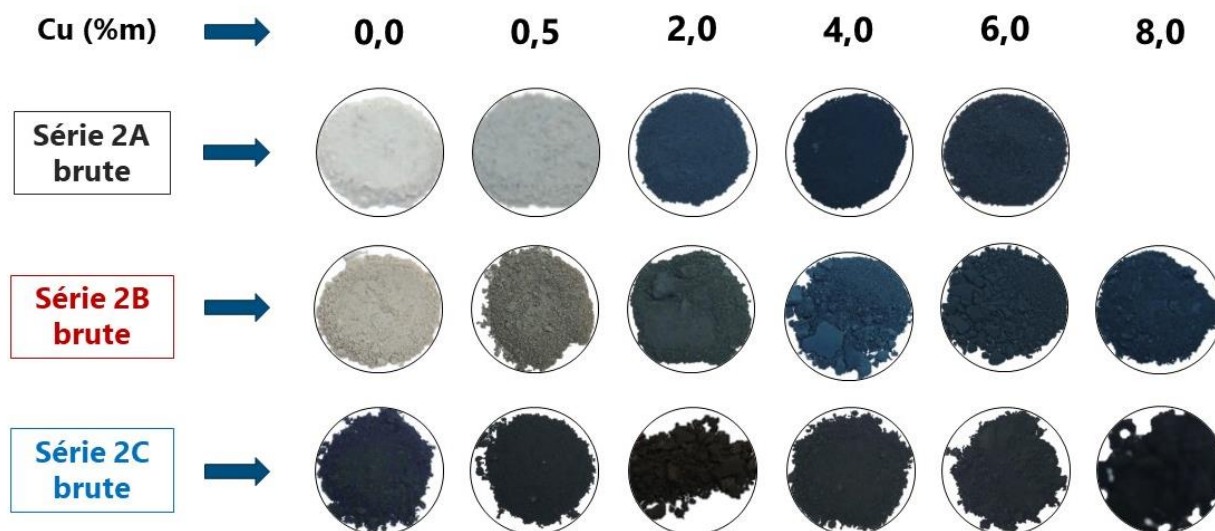


Figure IV.3. Images des poudres série 2 avant calcination selon le pourcentage massique de cuivre visé dans les échantillons finaux.

La couleur bleutée des échantillons bruts à base de TiO_2 semble s'accroître selon la quantité de précurseur de cuivre $Cu(acac)_2$ initialement en solution dans le TTIP (séries 2A et 2B). La synthèse de TiO_2 aux reflets bleutés a également été observée en pyrolyse laser auprès de Curcio *et al* qui l'ont reliée à un déficit en oxygène [282]. Plus généralement, elle traduit la présence de lacunes d'oxygène et donc de Ti^{3+} en surface du TiO_2 , Ti^{3+} qui pourrait être promu par la présence du carbone issu de la décomposition des précurseurs [340,341]. Ainsi, plus la quantité de $Cu(acac)_2$ augmente dans les solutions de précurseurs, plus l'échantillon synthétisé serait carboné et déficient en oxygène. Une autre hypothèse pourrait être que la couleur bleue est directement liée à la présence de cuivre dans les échantillons, de par sa création de défauts dans le réseau TiO_2 et/ou sa couleur naturelle dans le cas de cuivre métallique [332,342]. Généralement, un traitement thermique en présence d'oxygène suffit à oxyder efficacement le Ti^{3+} en Ti^{4+} dans le cas de lacunes d'oxygène [291], et permet également d'éliminer le carbone des échantillons.

IV.1.3. Calcinations post-synthèse

Les échantillons ont été calcinés sous air à $450^\circ C$ afin d'éliminer le carbone résiduel issus des précurseurs ainsi que les éventuelles lacunes d'oxygène. Des images des poudres calcinées

série 2 sont présentées en Figure IV.4. Les poudres sans cuivre se révèlent blanches, couleur caractéristique du dioxyde de titane. Les échantillons $0,5Cu/TiO_2$ présentent une couleur beige légèrement rougeâtre plus ou moins marquée. Cette coloration pourrait être due à l'oxyde de cuivre sous forme Cu_2O (rouge) lorsque la teneur en cuivre est faible ($\leq 0,5\%$ m) [326,343]. Les échantillons $2Cu/TiO_2$ sont quant à eux de couleur vert pâle. Au-delà de cette teneur, il existe des différences de couleur notables entre sous-séries : la série 2A et la série 2B présentent un camaïeu de vert pâle qui a tendance à foncer au fur et à mesure que la quantité de cuivre augmente dans les précurseurs. Ce vert est généralement attribué aux cations $Cu(II)$ coordonnés de manière octaédrique [316,344], comme il a été mis en évidence en spectroscopie UV-visible dans les échantillons Cu_xO_y/TiO_2 série 1 présentés en Chapitre III. Quant à la série 2C, au-delà de 2 %m de Cu dans les précurseurs, les échantillons ont un aspect gris-marron de plus en plus foncé au fur et à mesure que la teneur en cuivre augmente. Cette couleur a également été observée par W.-T. Chen *et al* lorsque la teneur en CuO excédait 5 %m [316]. Les auteurs l'attribuent à la formation de particules de CuO distinctes en surface du TiO_2 , suggérant que le cuivre s'organise de manière plus localisée dans la série 2C comparé aux série 2A et série 2B où le cuivre serait plus dispersé.

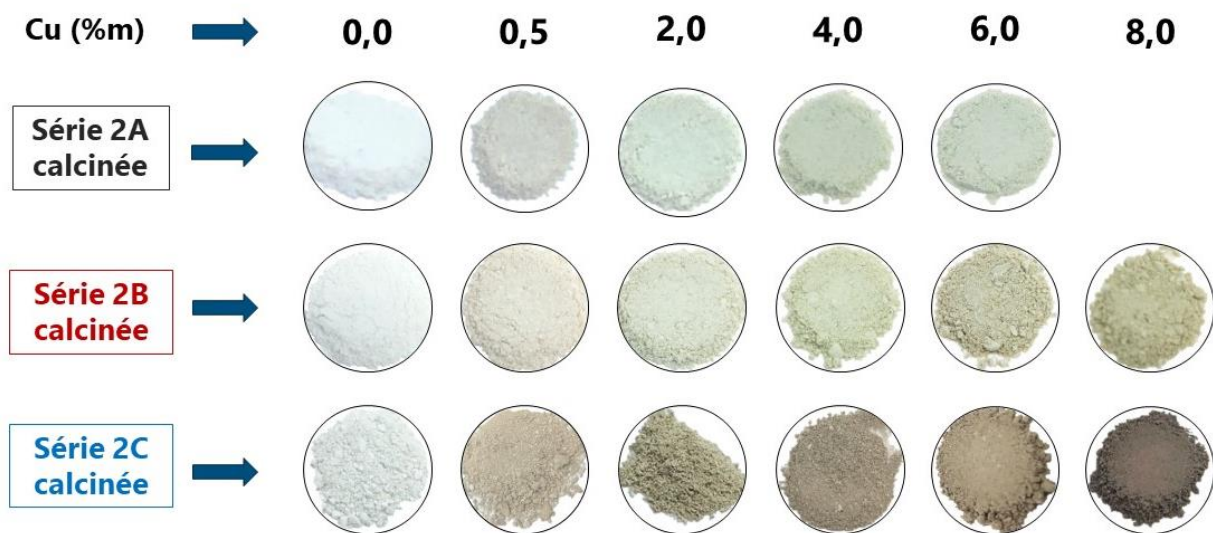


Figure IV.4. Images des poudres série 2 après calcination selon le pourcentage massique de cuivre visé dans les échantillons finaux.

Le Tableau IV.3 présente les taux de carbone mesurés avant et après calcination ainsi que le taux de cuivre dosé dans les poudres finales.

Tableau IV.3. Caractéristiques des poudres série 2 obtenues avant et après calcination sous air.

Sous-série 2	Nom de l'échantillon (série 2)	Code interne	Perte de masse après calcination (%m)	Teneur C bruts de synthèse (%m)	Teneur C après calcination (%m)	ICP-OES Teneur Cu (%m)
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	JK-60R	4	1,9	0,14	-
	0,5Cu/TiO₂-S2A	JK-63R	4	2,1	0,16	0,48 ± 0,01
	2Cu/TiO₂-S2A	JK-64R	4	2,8	0,20	1,90 ± 0,04
	4Cu/TiO₂-S2A	JK-65R	5	3,5	0,16	3,70 ± 0,07
	6Cu/TiO₂-S2A	JK-66R	3	3,1	0,20	3,51 ± 0,07
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	JK-62R	7	5,7	0,19	-
	0,5Cu/TiO₂-S2B	JK-68R	7	7,0	0,24	0,50 ± 0,01
	2Cu/TiO₂-S2B	JK-70R	7	6,1	0,26	1,96 ± 0,04
	4Cu/TiO₂-S2B	JK-72R	6	4,5	0,43	4,00 ± 0,08
	6Cu/TiO₂-S2B	JK-75R	7	4,9	0,52	5,89 ± 0,12
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	JK-61R	51	47,0	0,06	-
	0,5Cu/TiO₂-S2C	JK-67R	53	50,2	0,06	0,51 ± 0,01
	2Cu/TiO₂-S2C	JK-56R	58	53,9	0,33	1,91 ± 0,04
	4Cu/TiO₂-S2C	JK-71R	54	51,2	0,12	4,04 ± 0,08
	6Cu/TiO₂-S2C	JK-74R	51	51,1	0,10	6,05 ± 0,12
	8Cu/TiO₂-S2C	JK-77R	58	53,0	0,08	7,91 ± 0,16

A partir des teneurs en cuivre présentées en Tableau IV.3, la Figure IV.5 représente la teneur en cuivre dosée dans les échantillons calcinés en fonction du pourcentage de cuivre initialement visé. Lorsque le $Cu(acac)_2$ est adjoint au TTIP pur, le cuivre est efficacement incorporé jusqu'à une teneur d'environ 4 %m (série 2A, voir Tableau IV.3 et Figure IV.5). Au-delà de ce pourcentage, l'incorporation du cuivre dans les matériaux Cu_xO_y/TiO_2 est plafonné à ~4 %m. La dilution du $Cu(acac)_2$ dans les solvants permet d'incorporer efficacement le cuivre jusqu'à une teneur d'au moins 8 %m (série 2B et série 2C).

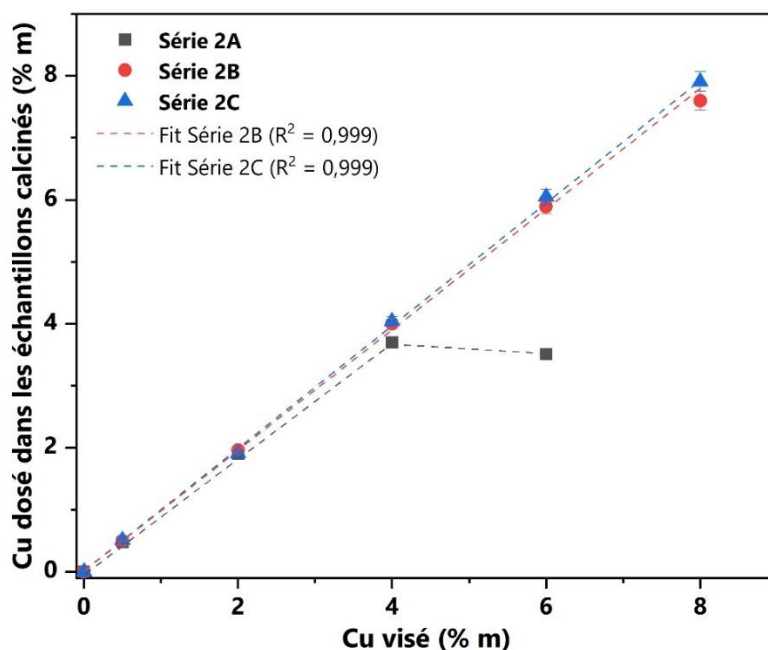


Figure IV.5. Teneur en Cu dosé dans les échantillons calcinés en fonction du pourcentage de Cu initialement visé.

Toujours d'après le Tableau IV.3, les pertes de masse après calcination semblent cohérentes avec le taux carbone mesuré dans les bruts de synthèse. Ce taux de carbone s'accroît avec l'addition de solvants riches en carbone dans le TTIP ainsi que lorsque le débit de C_2H_4 et la puissance délivrée par le laser sont augmentés, en cohérence les valeurs de puissances absorbées précédemment constatées et commentées en paragraphe IV.1.2.

La Figure IV.6a présente la teneur en carbone dans les échantillons bruts de la série 2A en fonction de la teneur en cuivre dans les échantillons calcinés. Cette figure établit une corrélation entre le carbone des échantillons bruts et la teneur en cuivre des échantillons après calcination, témoignant de la présence du carbone attribuée aux groupes acétylacétonates de $Cu(acac)_2$ dans les poudres. Ce carbone résiduel semble être efficacement éliminé après traitement thermique. De même, les impuretés carbonées des échantillons série 2C sont correctement éliminées avec $C \leq 0,3$ %m, et ceux malgré l'addition de composés riches en carbone dans les précurseurs. En revanche, on observe un taux en carbone croissant dans les échantillons calcinés de la série 2B au fur et à mesure que la proportion en Cu est augmentée (pour Cu = 8 %m, C \geq 0,6 %m). La Figure IV.6b met en lumière une corrélation entre cette teneur en carbone résiduel avec la teneur en cuivre des échantillons calcinés, suggérant que dans les conditions de synthèses de la série 2B, les impuretés carbonées proviennent essentiellement de la décomposition du précurseur de cuivre $Cu(acac)_2$. L'élimination plus difficile de ces impuretés pourrait résulter de la présence de carbone au sein de la matrice de TiO_2 et non à sa surface. Il a été émis en IV.1.2. que l'ajout de solvants dans les précurseurs liquides favorise la formation de l'aérosol ce qui augmente la quantité de précurseurs interagissant avec le laser. Néanmoins, l'énergie de la radiation du laser serait répartie de manière plus diffuse, la décomposition des précurseurs étant conséquemment moins efficace dans les conditions de synthèse de la série 2B. Compte-tenu de la structure du $Cu(acac)_2$ (Chapitre II.1.1), il paraît probable que la dissociation du précurseur de cuivre se fasse selon les

liaisons ioniques entre atomes de Cu et d'O. Les groupements acétylacétonates résultants, riches en carbone, seraient faiblement dissociés et se retrouveraient ainsi au sein de la structure de TiO_2 .

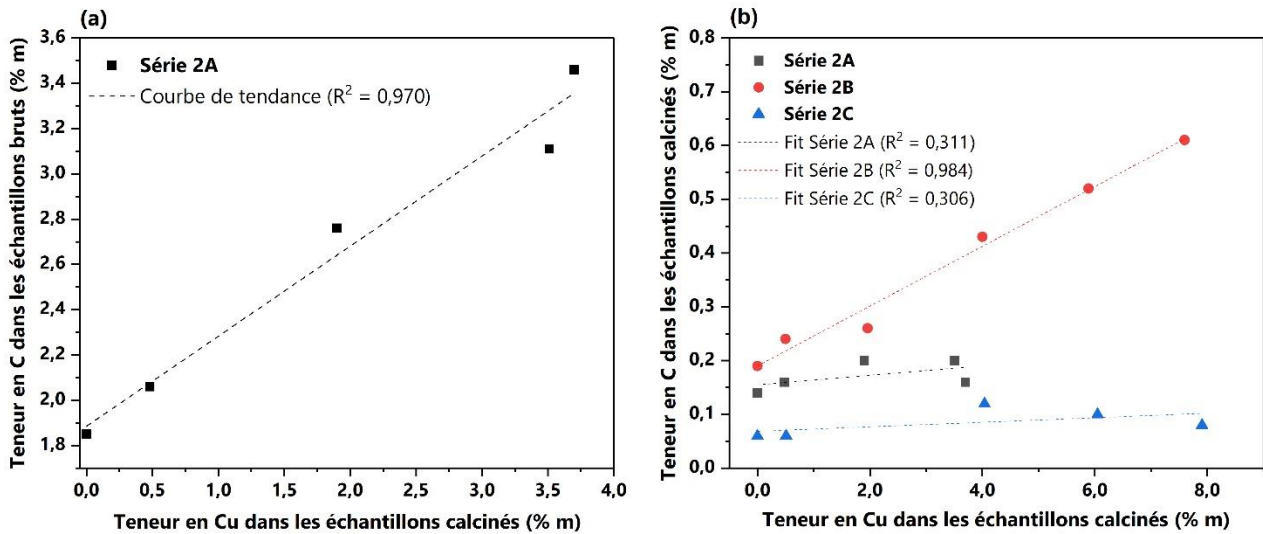


Figure IV.6. Corrélation entre la teneur en cuivre dans les échantillons série 2A calcinés et la teneur en carbone dans les poudres brutes (a) ; corrélation entre la teneur en cuivre dans les échantillons calcinés et la teneur en carbone résiduel dans les poudres calcinées (b).

IV.1.4. Conclusion intermédiaire

Ainsi, trois sous-séries de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et leur référence TiO_2 ont été élaborées par pyrolyse laser. Les conditions expérimentales ont été modifiées dans le but d'obtenir différentes teneurs en cuivre, tailles et structures cristallines du support TiO_2 . Toutes ces synthèses se sont déroulées sous argon dans le but de promouvoir la formation de NPs Cu_xO_y isolées sur des supports de TiO_2 .

Les observations préliminaires faites lors de la synthèse des nanopoudres permettent dès à présent de mettre en évidence des différences entre sous-séries 2A, 2B et 2C. Compte tenu des conditions laser appliquées et de l'absorption du laser moins importante, il est attendu que la série 2A et la série 2B fournissent des tailles de particules de haute surface spécifique avec un pourcentage d'anatase élevé. En comparaison, la série 2C devraient présenter des tailles de NPs et des pourcentages en rutile plus importants. Le traitement thermique sous air a permis d'éliminer efficacement le carbone des échantillons si ce n'est qu'un taux résiduel en carbone plus important est observé en série 2B.

En ce qui concerne l'incorporation du Cu, les précurseurs « purs » de la série 2A n'ont pas permis d'intégrer le métal dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ au-delà de 4 %m. En conséquence, seuls les échantillons avec une teneur $\text{Cu} \leq 4$ %m seront étudiés par la suite. Enfin, d'après l'observation de la couleur des poudres, il apparaît que le Cu est plus dispersé dans le cas de la série 2A et la série 2B comparées à la série 2C où le cuivre serait sous forme de plus grosses particules dont la couleur indique CuO .

Ces matériaux série 2 sont par la suite caractérisés plus amplement, afin notamment de vérifier ces premières indications et de mettre en évidence les différences morphologiques, structurales et optiques induites par la modulation des conditions expérimentales.

IV.2. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules série 2

Les propriétés physico-chimiques des poudres de TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2 ont été déterminées au moyen de diverses techniques de caractérisation.

IV.2.1. Morphologie et structure des nanoparticules

a. Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été employée afin de déterminer la structure cristalline des nanoparticules formées en série 2 avant et après calcination (Figure IV.7). Tout comme pour la série 1, elles sont toutes constituées d'un mélange d'anatase et de rutile. Le Tableau IV.4 indique les proportions en anatase et en rutile ainsi que la taille des cristallites des poudres avant et après calcination.

D'après ces éléments, il n'y a pas de changement notable de la structure cristalline du TiO_2 des matériaux série 2A et série 2B après traitement thermique à 450°C . L'anatase est la phase majoritaire de ces deux séries. La proportion plus importante en anatase dans la série 2B (~95%) comparée à la série 2A (80-90%) confirme qu'avec les précurseurs « dilués » par des solvants, l'absorption du laser se fait de manière plus diffuse. Il se pourrait également que les impuretés de carbone détectées dans les poudres série 2B soient présentes sous forme de dopage au sein du TiO_2 , stabilisant alors la phase anatase [150] pendant la pyrolyse laser. Il n'a pas été observé de pic attribué à des espèces cuivre ni dans les bruts de synthèse ni dans les poudres calcinées, probablement du fait de la dispersion et de la quantité/taille des cristallites à base de Cu des échantillons (en dessous du seuil de détection de l'appareil de mesure).

Concernant la structure cristalline du TiO_2 des échantillons série 2C, une augmentation notable en rutile est observée après calcination (rutilisation). Cette observation avait été préalablement établie en Chapitre III.2.1 dans les échantillons série 1 $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$ ($2\text{Cu/TiO}_2\text{-S2C}$) synthétisés dans les mêmes conditions PL que la série 2C. La taille des cristallites de rutile atteint en moyenne de 19 nm après traitement thermique contre 13 nm dans les bruts de synthèse. Comme pour les échantillons $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cu/TiO}_2\text{-Ar}$, l'évolution de la phase cristalline vers le rutile est attribuée aux taux en carbone très importants dans la série 2C (entre 50 et 60%, Tableau IV.3), entraînant un dégagement fortement exothermique lors de la combustion de ce carbone par calcination sous air. Aussi, il semble que l'ajout de cuivre favorise la phase rutile au dépend de la phase anatase pour les échantillons de la série 2A et de la série 2C, mais pas de la série 2B.

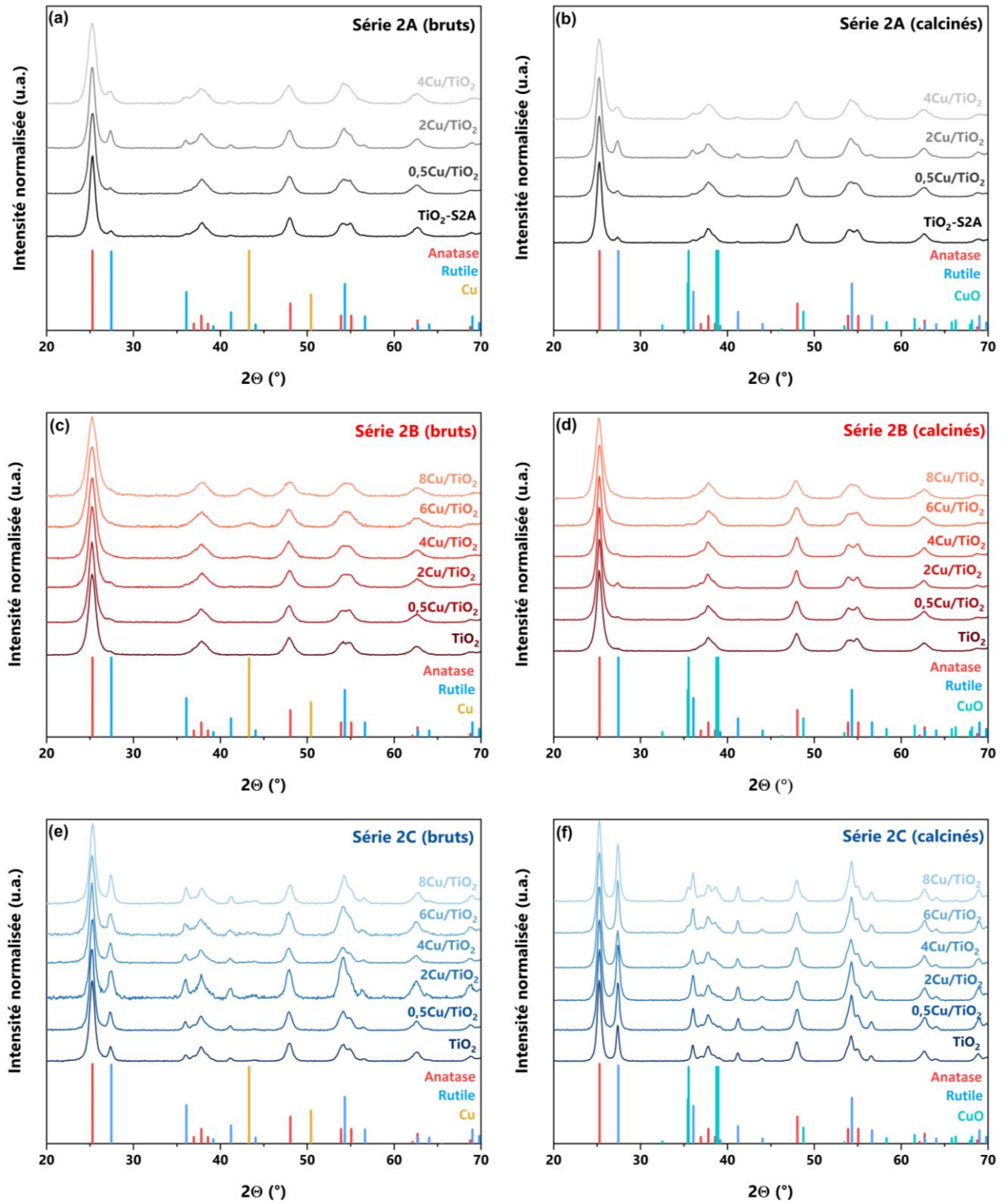


Figure IV.7. Diffractogrammes des échantillons série 2 avant (a,c,d) et après calcination à 450°C (b,d,f) sur la fenêtre $2\theta = 20-70^\circ$ ($Cu = ICDD-00-004-0836$; $CuO = ICDD-00-041-0254$).

Tableau IV.4. Proportions et tailles des cristallites des matériaux série 2 avant et après calcination.

Sous-série 2	Nom de l'échantillon (série 2)	Avant calcination				Après calcination			
		Anatase		Rutile		Anatase		Rutile	
		%	Taille (nm)	%	Taille (nm)	%	Taille (nm)	%	Taille (nm)
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	92	11	8	10	92	11	8	12
	0,5Cu/TiO₂-S2A	92	9	8	10	92	10	8	10
	2Cu/TiO₂-S2A	78	10	22	12	79	11	21	12
	4Cu/TiO₂-S2A	84	7	16	7	84	7	16	7
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	95	8	5	11	96	11	4	10
	0,5Cu/TiO₂-S2B	94	9	6	9	95	11	5	9
	2Cu/TiO₂-S2B	92	8	8	6	92	13	8	15
	4Cu/TiO₂-S2B	95	7	5	N.A.	96	12	4	15
	6Cu/TiO₂-S2B	94	7	6	N.A.	96	9	4	N.A.
	8Cu/TiO₂-S2B	94	6	6	N.A.	95	8	5	N.A.
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	81	11	19	13	64	15	36	22
	0,5Cu/TiO₂-S2C	78	13	22	14	58	14	42	20
	2Cu/TiO₂-S2C	70	12	30	11	53	14	47	17
	4Cu/TiO₂-S2C	76	12	24	15	63	13	37	18
	6Cu/TiO₂-S2C	75	9	25	11	55	14	45	21
	8Cu/TiO₂-S2C	69	11	31	13	53	14	47	19

La Figure IV.8 montre un agrandissement des diffractogrammes des échantillons série 2B et série 2C sur la fenêtre $2\theta = 35-45^\circ$. On observe pour la série 2B l'apparition de la phase (111) du Cu métallique à $43,3^\circ$ dans les bruts de synthèse à partir d'une teneur en Cu de 4,0 %m (Figure IV.8a). La taille des cristallites de Cu^0 est estimée à 3,5 nm, 4,5 nm et 4,9 nm respectivement pour une teneur en Cu de 4,0 %m, 5,9 %m et 7,6 %m. Ces tailles paraissent élevées par rapport aux cristallites d'anatase (8 à 12 nm). Le signal Cu^0 disparaît après calcination, indiquant une oxydation probable du cuivre au profit de CuO ou Cu_2O (Figure IV.8b). En revanche, ces deux dernières phases ne peuvent pas être détectées, les pics de l'anatase masquant probablement leur signal. Aucune phase Cu_xO_y n'a été détectée dans le cas de la série 2C (bruts), quelle qu'en soit la teneur en cuivre. Le brut de fond important dans les DRX, dont les teneurs élevées en carbone sont à l'origine, pourraient masquer leur signal. En revanche, après calcination, les pics plus fins à $35,4^\circ$, $35,5^\circ$, $38,7^\circ$, et $38,9^\circ$ permettent respectivement la visualisation des plans (002), (-111), (111) et (200) de la phase CuO . Ce pic s'élargit et est de plus en plus intense au fur et à mesure que la teneur en cuivre augmente. L'apparition de la phase CuO dans les poudres calcinées série 2C et non dans les série 2A et série 2B proviendrait du fait que les tailles de cristallites d'anatase dans la série 2C sont en comparaison plus grandes. En conséquence, les pics de l'anatase sont plus fins et pourraient moins bruyier le signal CuO . Une autre explication pourrait être la formation de NPs de CuO distinctes de diamètre plus important, rejoignant les observations sur la couleur des poudres faites en IV.1.3 où la couleur gris-marron des poudres série 2C a été attribuée à la formation de grosses NPs de CuO distinctes en surface du TiO_2 comparée aux série 2A et série 2B (poudres vert pâle), où le Cu_xO_y serait plus dispersé [316].

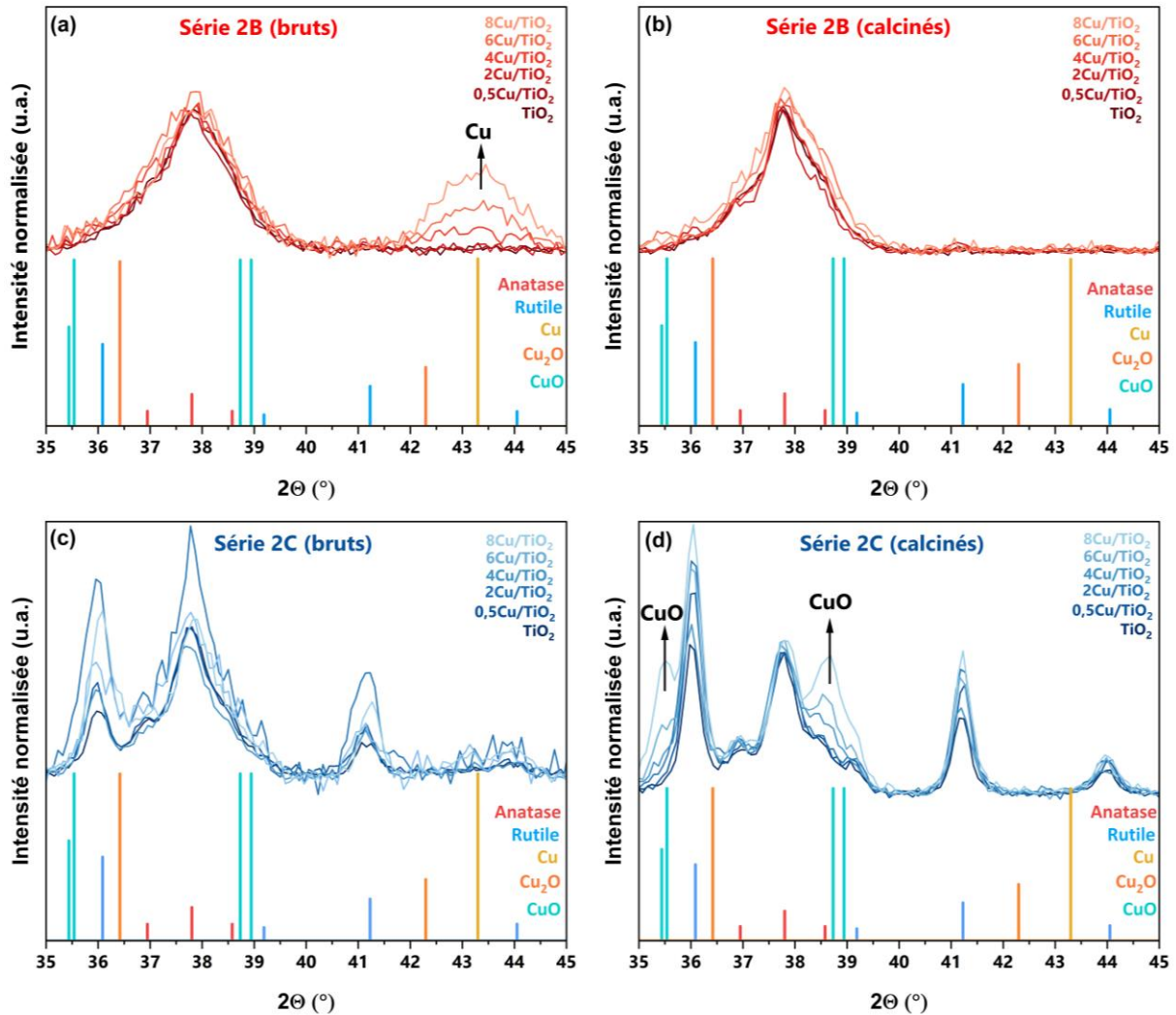


Figure IV.8. Diffractogrammes des échantillons série 2B et série 2C avant (a,c) et après calcination à 450°C (b,d) sur la fenêtre $2\theta = 35\text{-}45^\circ$ (Cu = ICDD-00-004-0836 ; Cu_2O = 00-005-0667 ; CuO = ICDD-00-041-0254).

Les premières informations sur les tailles des cristallites obtenues par DRX sont par la suite complétées par la détermination de la taille des NPs calcinées par des méthodes BET et de microscopie électronique en transmission.

b. Détermination de la taille des nanoparticules

La morphologie générale a été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET) pour chacun des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ de la série 2. La Figure IV.9 illustre la morphologie générales des nanoparticules sphériques organisées en chaînettes.

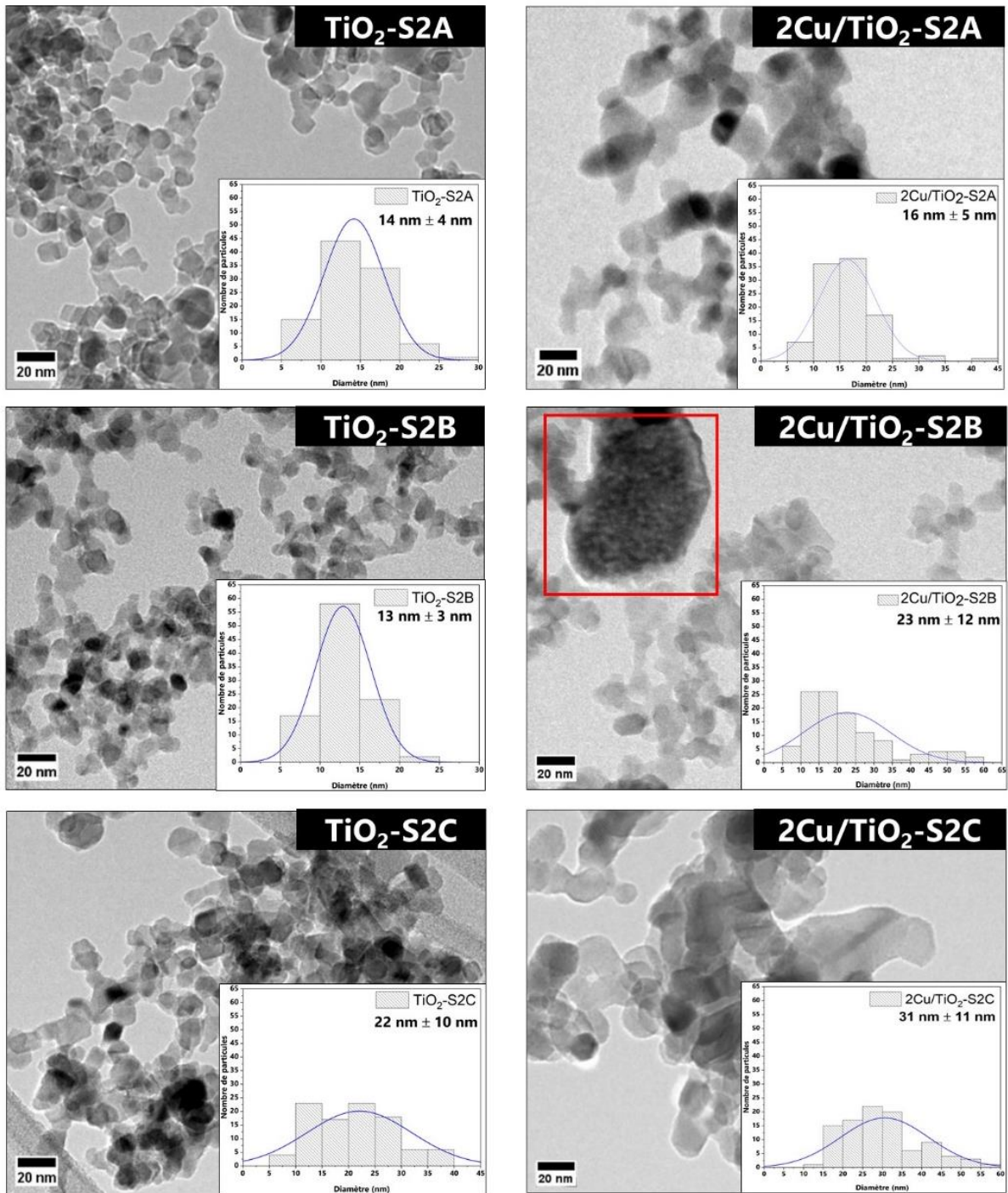


Figure IV.9. Images MET à faible grossissement des poudres calcinées série 2 TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ($\text{Cu} = 2\%$) et histogrammes de distribution en taille associés. Le comptage a été effectué sur la base de 100 particules pour chaque échantillon. L'encadré en rouge dans l'échantillon $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ met en évidence la présence d'un agrégat de plus de 50 nm de diamètre.

Toujours d'après la Figure IV.9, il n'a pas été directement détecté de structures attribuables à des espèces Cu_xO_y . Les tailles des chaînettes sont plus fines lorsque la puissance laser appliquée est plus faible (séries 2A et 2B). En revanche, dans le cas de la série 2B, il a été noté la présence d'agrégats de taille importante (> 40 nm) en présence de cuivre (Figure IV.9, encadré rouge et Figure IV.11) mais ces structures n'ont pas été observées avec le TiO_2 et dans les autres séries.

Ainsi dans l'ensemble, la distribution en taille des nanoparticules est monomodale hormis pour les matériaux Cu/TiO_2 -S2B où la distribution tend à être bimodale.

Le Tableau IV.5 compare la taille des cristallites estimée par analyse DRX avec la taille des particules estimée par MET (comptage sur 100 particules) ainsi qu'estimée à partir des analyses BET.

Tableau IV.5. Taille des cristallites et des particules déterminées par DRX, MET et BET sur les échantillons série 2 calcinés.

Sous-série 2	Nom de l'échantillon (série 2)	Taille des cristallites (nm)		BET		Diamètre MET (nm)
		Anatase	Rutile	S_{BET} (m ² /g)	Diamètre (nm)	
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	11	12	108	14	14 ± 4
	0,5Cu/TiO₂-S2A	10	10	126	12	
	2Cu/TiO₂-S2A	11	12	100	15	16 ± 5
	4Cu/TiO₂-S2A	7	7	129	11	11 ± 3
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	11	10	121	13	13 ± 3
	0,5Cu/TiO₂-S2B	11	9	87	18	
	2Cu/TiO₂-S2B	13	15	70	21	23 ± 12*
	4Cu/TiO₂-S2B	12	15	69	21	17 ± 17*
	6Cu/TiO₂-S2B	9	N.A.	74	19	
	8Cu/TiO₂-S2B	8	N.A.	65	22	
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	15	22	66	23	22 ± 10
	0,5Cu/TiO₂-S2C	14	20	57	26	
	2Cu/TiO₂-S2C	14	17	40	36	31 ± 11
	4Cu/TiO₂-S2C	13	18	59	25	25 ± 9
	6Cu/TiO₂-S2C	14	21	48	29	
	8Cu/TiO₂-S2C	14	19	48	28	

*Moyenne des distributions bimodales.

Le diamètre des particules estimé par MET semble cohérent avec celui estimé par la méthode BET pour tous les matériaux série 2. La taille des cristallites de la série 2A est du même ordre de grandeur que le diamètre des particules, ce qui indique que dans ces conditions expérimentales, les particules de TiO_2 sont globalement monocristallines. L'addition de cuivre ne semble pas avoir d'impact sur la taille des nanoparticules.

Pour la série 2B et la série 2C, la taille des cristallites est significativement inférieure au diamètre des particules, suggérant que les particules sont sous forme polycristalline et/ou comporte de la phase amorphe. Aussi, l'ajout de cuivre semble favoriser la formation de particules plus larges par comparaison avec les échantillons références TiO_2 . Ces deux dernières observations avaient déjà été constatées avec les échantillons TiO_2 -Ar et Cu/TiO_2 -Ar (série 1, voir Chapitre

III). Dans le cas de la série 2C, le phénomène d'augmentation de la taille des particules est attribué à une température de flamme plus importante en présence de cuivre comme en atteste les proportions en rutile plus élevées dans les échantillons Cu/TiO_2 -S2C (Tableau IV.4). En ce qui concerne la série 2B, les proportions anatase/rutile ne sont en revanche pas modifiées par la présence de cuivre (anatase > 90% avant et après calcination), ainsi l'explication d'une température de flamme plus élevée en présence de cuivre n'est pas applicable. Afin de mieux comprendre le phénomène d'augmentation de la taille des nanoparticules en présence de cuivre dans la série 2B, des mesures de surfaces spécifiques complémentaires ont été réalisées par la méthode BET et comparées entre échantillons TiO_2 et $2Cu/TiO_2$ série 2A et série 2B, avant et après traitement thermique (Tableau IV.6) :

Tableau IV.6. Comparaison de l'effet de la calcination sur la surface spécifique des échantillons TiO_2 et $2Cu/TiO_2$ série 2A et série 2B.

S_{BET} (m^2/g)	Série 2A		Série 2B	
	TiO_2 -S2A	$2Cu/TiO_2$ -S2A	TiO_2 -S2B	$2Cu/TiO_2$ -S2B
Avant calcination	109	107	99	88
Après calcination	108	100	121	70
Ecart (%)	-1%	-7%	+22%	-20%

D'après le Tableau IV.6, la surface des échantillons de la série 2A semble stable avant et après calcination, l'ajout de cuivre n'induisant pas de modification. Les faibles teneurs en carbone dans les bruts de synthèse série 2A (2 à 3 %m - Tableau IV.3) expliquent ces faibles variations. En ce qui concerne la poudre TiO_2 -S2B, un gain de surface significatif (+22%) est observé après traitement thermique, en cohérence avec une élimination de carbone plus important dans les bruts de synthèse série 2B (5 à 7 %m - Tableau IV.3). En revanche, l'échantillon $2Cu/TiO_2$ -S2B perd 20% de sa surface spécifique après calcination, indiquant un frittage des nanoparticules. Ainsi, il est possible que le cuivre métallique détecté par DRX dans les matériaux bruts de synthèse série 2B soit responsable de la formation d'agrégats observés dans les échantillons Cu/TiO_2 -S2B (Figure IV.9, encadré rouge et Figure IV.11), expliquant ainsi une augmentation moyenne de la taille des nanoparticules en présence de cuivre dans cette série.

Sur les trois types d'échantillons (série 2 A, B ou C), la présence des espèces Cu_xO_y a été mise en évidence sur des images STEM-HAADF couplées à l'analyse chimique EDX. La Figure IV.10 présente les images STEM ainsi que les cartographies associées en éléments Ti et Cu des nanoparticules Cu_xO_y/TiO_2 à 4 %m de Cu. Des images des poudres Cu_xO_y/TiO_2 à 2 %m de Cu figurent également en Figure A.12 de l'Annexe A.IV. Sur ces images, on remarque des zones de contrastes plus claires en surface de supports de TiO_2 (images STEM), co-localisées avec l'élément Cu (cartographies Ti et Cu). Ainsi, ces zones de contrastes sont attribuées à des oxydes de cuivre Cu_xO_y , indiquant que ces espèces sont organisées sous la forme de nanoparticules distinctes sur les supports de TiO_2 . Cette organisation correspond bien à nos objectifs fixés à la suite de nos résultats décrits en Chapitre III, où nous avons identifié qu'une

atmosphère d'argon lors des synthèses par pyrolyse laser promouvait la formation de NPs Cu_xO_y isolées en surface de supports de TiO_2 .

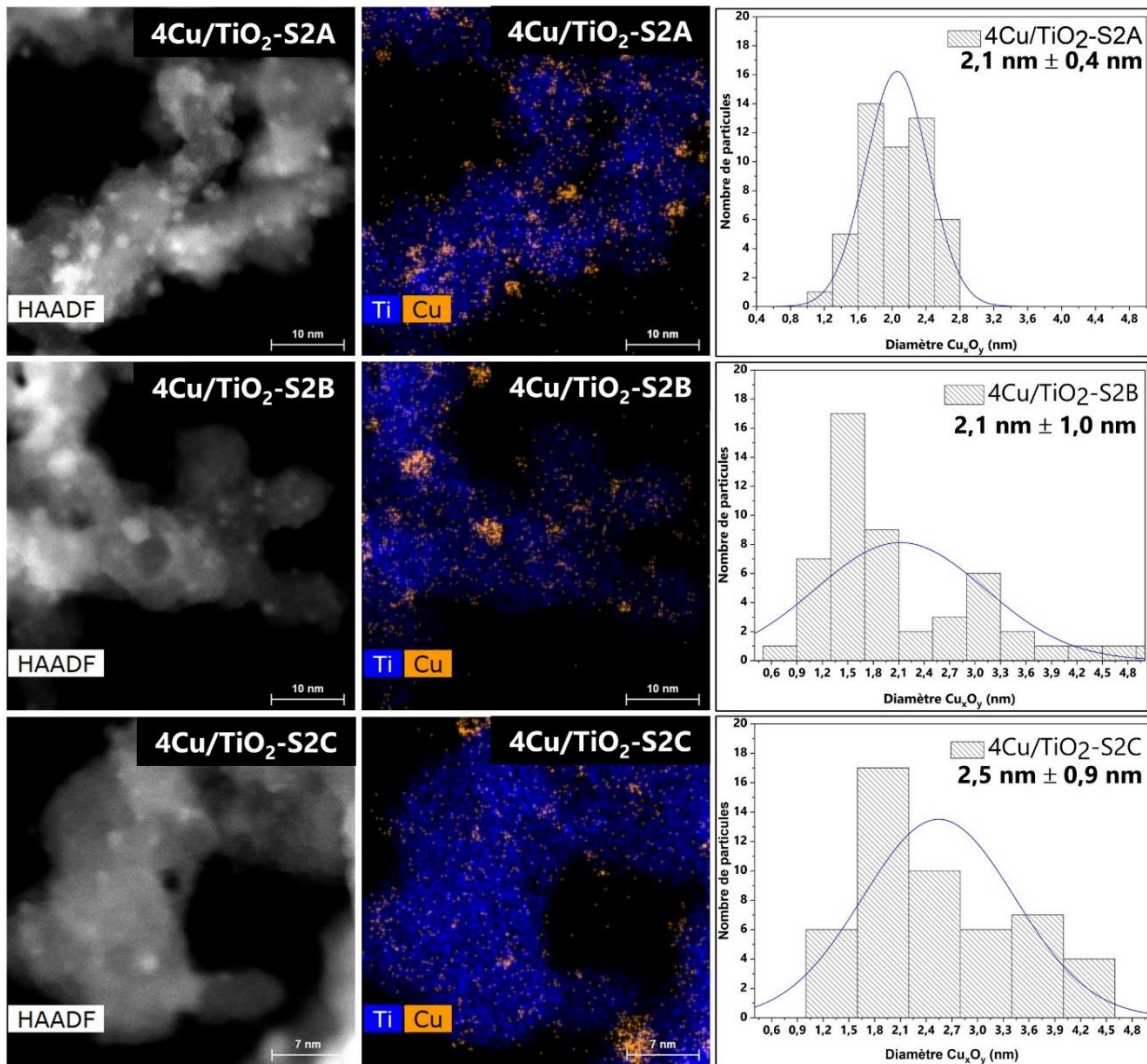


Figure IV.10. Images STEM-HAADF et cartographies élémentaires en Cu et Ti correspondants des échantillons 4Cu/TiO₂-S2 (série 2) avec histogrammes de distribution en taille des espèces Cu_xO_y associés. Le comptage a été réalisé sur 50 particules Cu_xO_y pour chaque échantillon.

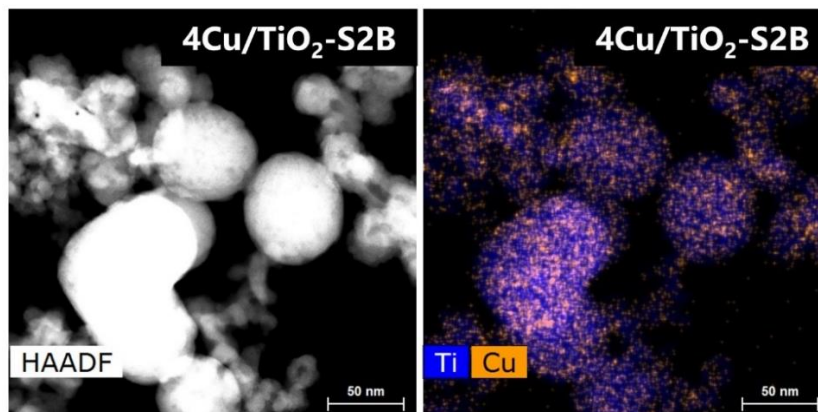


Figure IV.11. Image STEM-HAADF et cartographie élémentaire en Cu et Ti correspondant de l'échantillon 4Cu/TiO₂-S2B au niveau d'une zone d'agrégation.

A l'aide de ces clichés, le diamètre moyen des particules d'oxydes de cuivre a pu être estimé par comptage des nanoparticules Cu_xO_y dans les échantillons à 2 et 4 %m de Cu (Tableau IV.7). Notons que dans le cas de gros agrégats (> 40 nm) observés dans les échantillons Cu/TiO_2 -S2B (distribution bimodale), la visualisation des Cu_xO_y est plus ardue (Figure IV.11). De ce fait, l'estimation du diamètre des oxydes de cuivre a été restreinte aux nanoparticules plus petites (≤ 40 nm).

Tableau IV.7. Estimation des tailles de particules Cu_xO_y en fonction de la teneur en Cu et des conditions de synthèse PL (série 2A, 2B ou 2C).

Série 2	Diamètre Cu_xO_y (nm)	
	2Cu/TiO ₂	4Cu/TiO ₂
Série 2A	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,4
Série 2B	1,6 ± 0,3	2,1 ± 1,0
Série 2C	1,8 ± 0,3	2,5 ± 0,9

On voit à partir de ces estimations que le diamètre des nanoparticules de Cu_xO_y est comparable pour tous les échantillons à 2%_m de cuivre (en moyenne 1,7 nm de diamètre). Ainsi, il a été obtenu à cette même teneur en cuivre une dispersion en Cu_xO_y comparable entre échantillons 2Cu/TiO₂ possédant des tailles de NPs globales et des rapports anatase/rutile différents.

La taille de ces oxydes augmente avec la teneur en cuivre (Tableau IV.7). On remarque également qu'à partir de 4 %_m de Cu, la taille moyenne des Cu_xO_y semble identique entre la série 2A et la série 2B (2,1 nm), mais elle est plus importante dans le cas de la série 2C (2,5 nm). Cette augmentation du diamètre des NPs de Cu_xO_y dans le cas de la série 2C confirme l'hypothèse de la formation de NPs de taille plus importante à partir de 4 %_m de Cu par rapport à la série 2A et la série 2B. En effet pour rappel, les observations sur la couleur des poudres en IV.1.3 *i.e.* l'apparition de la couleur gris-marron dans les poudres série 2C ainsi que la détection de pics attribués au CuO en DRX suggéraient que la taille des NPs de Cu_xO_y est plus importante par rapport aux matériaux série 2A et série 2B à partir de 4 %_m de Cu.

c. Analyses H₂-TPR

L'état de dispersion des espèces Cu_xO_y au sein des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ a également été évalué au moyen d'analyses H₂-TPR. Cette technique consiste à réduire des espèces métalliques sous un flux continu de dihydrogène à l'aide d'une montée en température. La Figure IV.12a et la Figure IV.12b présentent le profil de réduction des échantillons série 2 avec respectivement Cu = 2 %_m et 4 %_m. En complément, la Figure IV.12c illustre la comparaison des échantillons série 2C à 2 et 4 %_m de Cu.

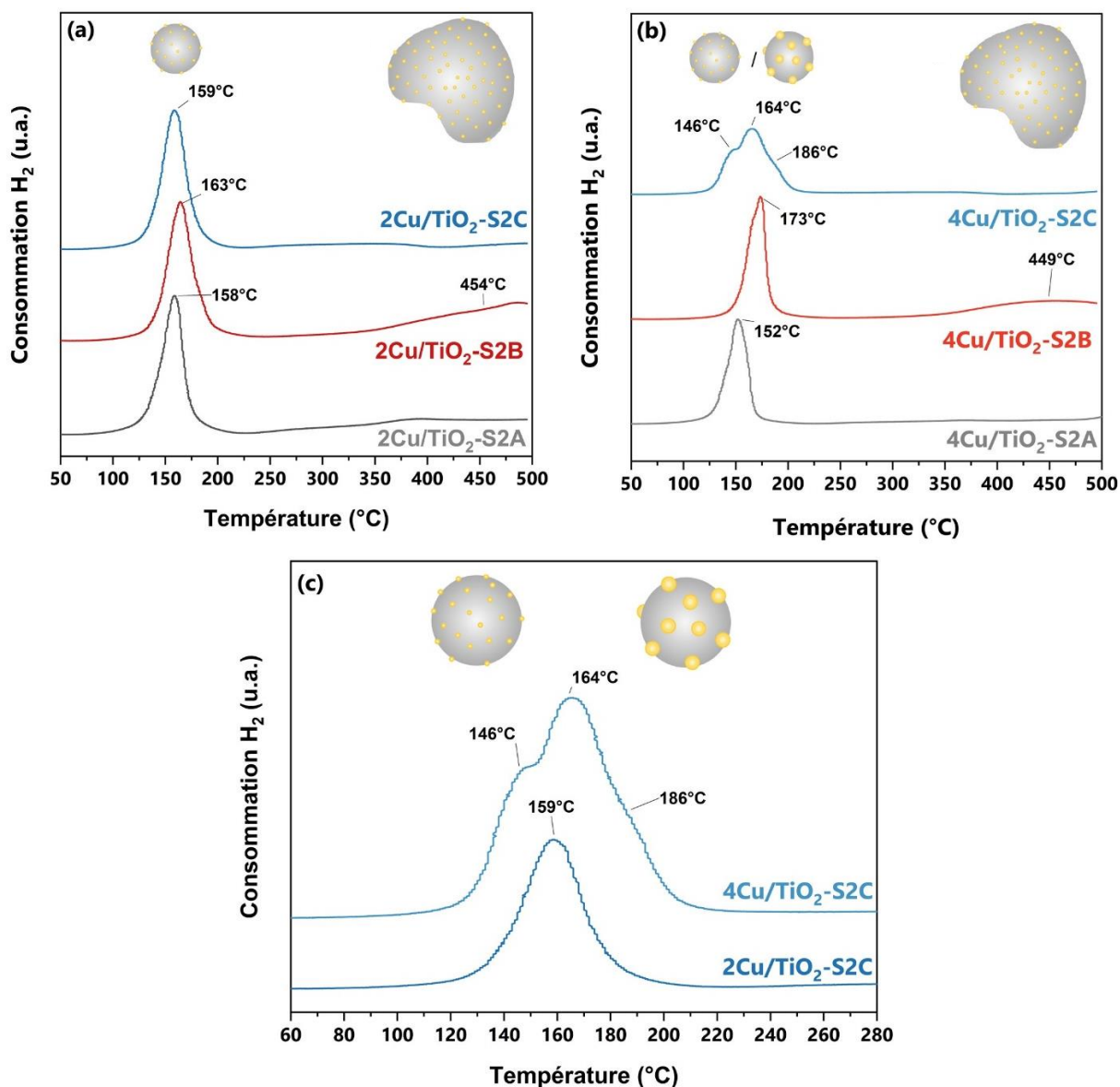


Figure IV.12. Comparaison des profils H_2 -TPR des échantillons $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ série 2 (a), des échantillons $4\text{Cu}/\text{TiO}_2$ série 2 (b) ainsi que des échantillons $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ et $4\text{Cu}/\text{TiO}_2$ série 2C (c).

D'après la littérature, la réduction du TiO_2 a lieu au-delà de 500°C [312,345]. Les pics observés à des températures en dessous de 500°C en Figure IV.12 sont donc uniquement attribués à la réduction des oxydes de cuivre. Sous des conditions satisfaisantes de réduction *i.e.* sous flux riche en hydrogène, le CuO est directement réduit en Cu métallique sans formation d'intermédiaire ou de sous-oxyde (Cu_2O ou Cu_4O_3) [345].

Le profil de réduction des matériaux diffère selon les conditions de synthèse et la teneur en cuivre des matériaux, fournissant ainsi des indications quant à la dispersion des espèces Cu_xO_y . Certains auteurs attribuent l'apparition de pics H_2 -TPR en dessous de 200 - 250°C à la réduction de plus petites particules de Cu_xO_y et/ou de particules Cu_xO_y très dispersées interagissant faiblement avec leur support [312,318,345]. Au-delà de 250°C , l'observation de pics le plus souvent plus larges pourrait être attribuée à la réduction de particules Cu_xO_y interagissant plus fortement avec leur support [312,345].

On observe dans la Figure IV.12a un pic situé à une T_{max} d'environ 160°C pour tous les matériaux à 2 %m de Cu. Cela indiquerait donc la présence de Cu_xO_y relativement bien dispersés pour tous ces échantillons. Le profil de réduction quasi identique centré sur la même T_{max} pour les matériaux type $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ corrobore les estimations similaires des tailles des particules Cu_xO_y renseignées en Tableau IV.7 (soit en moyenne 1,7 nm). En plus de ce pic à $T_{\text{max}} < 250^\circ\text{C}$, on remarque pour les échantillons de la série 2B avec Cu = 2 et 4 %m une remontée très large apparaissant vers 375°C , centrée à environ 450°C (Figure IV.12a et Figure IV.12b). Cette différence comparée à la série 2A et la série 2C pourrait être expliquée par la formation des très gros agrégats (> 40 nm) observés dans les échantillons de la série 2B en MET (Figure IV.9, encadré rouge et Figure IV.11). Il est probable que le cuivre au sein de ces gros agrégats interagisse très fortement avec le réseau de TiO_2 , expliquant ainsi l'apparition de ces signaux additionnels [312,319,345].

Lorsque la teneur en cuivre augmente, de nouvelles différences dans les profils de réduction sont également à noter (Figure IV.12b et Figure IV.12c). Si les courbes TPR des échantillons $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$ et $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ semblent respectivement analogues aux profils $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$ et $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$, il n'en est pas de même pour les échantillons de la série 2C (Figure IV.12c). En effet, on observe dans l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ un signal formé de deux pics à des T_{max} de 146°C et 164°C (avec un épaulement vers 186°C) contrairement à l'échantillon $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ où seul un pic à une T_{max} de 159°C avait été détecté. De nombreux travaux relèvent l'apparition de ce type de signal plus complexe en dessous de 250°C , l'intensité des pics à des T_{max} plus élevées augmentant au fur et à mesure que la teneur en cuivre croît [190,346–348]. Les auteurs associent ces nouveaux pics à la formation de plus grandes particules de Cu_xO_y interagissant faiblement avec leur support [190,312,319]. Ainsi, la taille des particules Cu_xO_y dans la série 2C semble plus importante à partir d'une teneur en cuivre de 4 %m comparée aux séries 2A et 2C, ce qui est encore une fois en adéquation avec les tailles de Cu_xO_y plus importantes déterminées par MET (Tableau IV.7) et les résultats DRX précédemment obtenus.

En outre, on observe en Figure IV.12b un décalage des T_{max} entre l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$ ($T_{\text{max}} = 152^\circ\text{C}$) et l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ ($T_{\text{max}} = 173^\circ\text{C}$). Il est probable que les impuretés en carbone observées en série 2B (issues de la décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$, et de plus en plus importantes avec la teneur en cuivre, voir IV.1.3) perturbent la réduction des Cu_xO_y , les rendant moins réductibles, ce qui augmente la température de réduction.

d. Spectroscopie Raman

La Figure IV.13 montre les spectres Raman des échantillons synthétisés en série 2. Un décalage du pic E_g attribué à l'élongation symétrique de Ti-O-Ti du TiO_2 anatase situé initialement à environ 145 cm^{-1} permet de détecter un éventuel dopage de cuivre au sein du réseau de TiO_2 . Ce pic, très intense, est bien observable pour chacun des échantillons des série 2A, série 2B et série 2C. La présence de rutile a également été détectée en série 2A et série 2C, en accord avec les résultats de DRX. Il n'a pas été détecté de pics attribués à des oxydes de cuivre, quelle que soit la teneur en Cu, probablement éclipsés par les signaux du TiO_2 très intenses.

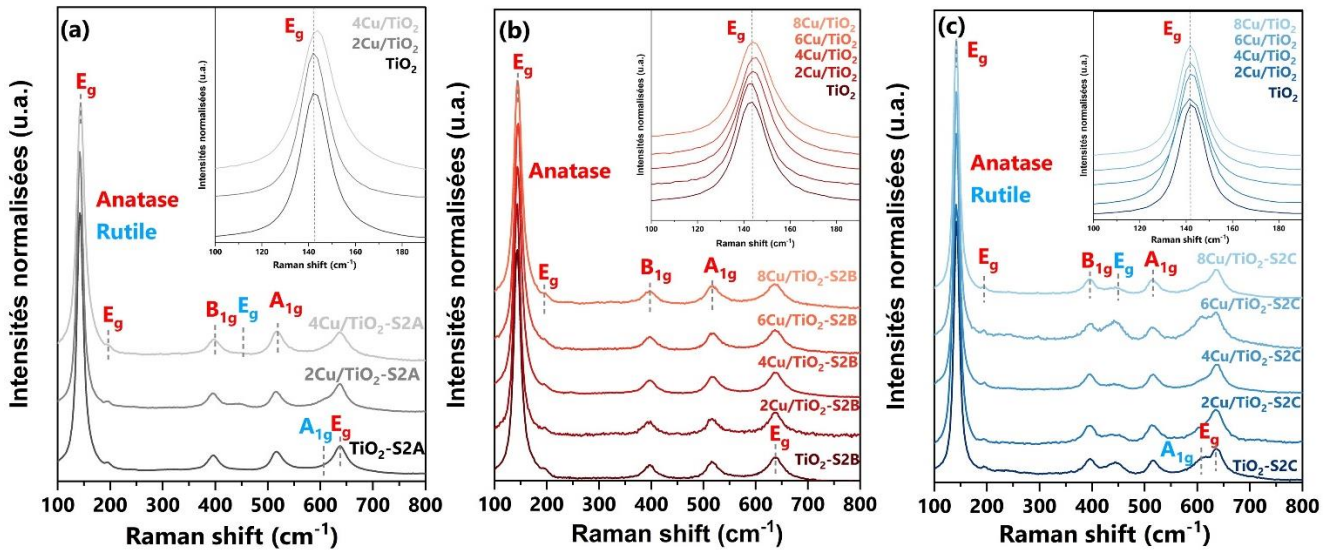


Figure IV.13. Spectres Raman des échantillons série 2A (a), série 2B (b) et série 2C (c).

Hormis pour l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$, il n'a pas été observé de décalage ni d'élargissement du pic de l'anatase situé à $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par rapport à leur référence TiO_2 . Cela indique que les espèces Cu_xO_y dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sont majoritairement incorporées en surface du TiO_2 et donc que le cuivre n'est pas ou faiblement inséré dans le réseau de TiO_2 en interstitiel et/ou en substitution [312]. Cependant, un léger décalage vers des nombres d'ondes plus élevés est visualisable pour l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$ par rapport aux autres échantillons de sa série (Figure IV.13a). Ce phénomène indique une distorsion de la structure du TiO_2 par dopage par Cu [310,311,349], et pourrait avoir une influence sur la largeur de bande d'énergie interdite E_g du nanomatériau.

IV.2.2. Spectroscopie en réflexion diffuse (DRS)

La spectroscopie en réflexion diffuse (DRS) a permis de détecter la signature des espèces cuivre dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ au travers des spectres d'absorbance ainsi que d'estimer les largeurs de bande d'énergie interdite E_g des matériaux série 2.

a. Détermination des états d'oxydation des espèces Cu_xO_y

Les spectres d'absorbance obtenus sur la plage UV-visible (200-800 nm) sont illustrés en Figure IV.14. Les inserts sur la Figure IV.14a-c et la Figure IV.14d représentent la différence d'absorbance entre échantillon $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et leur référence TiO_2 afin de mieux visualiser les contributions des Cu_xO_y .

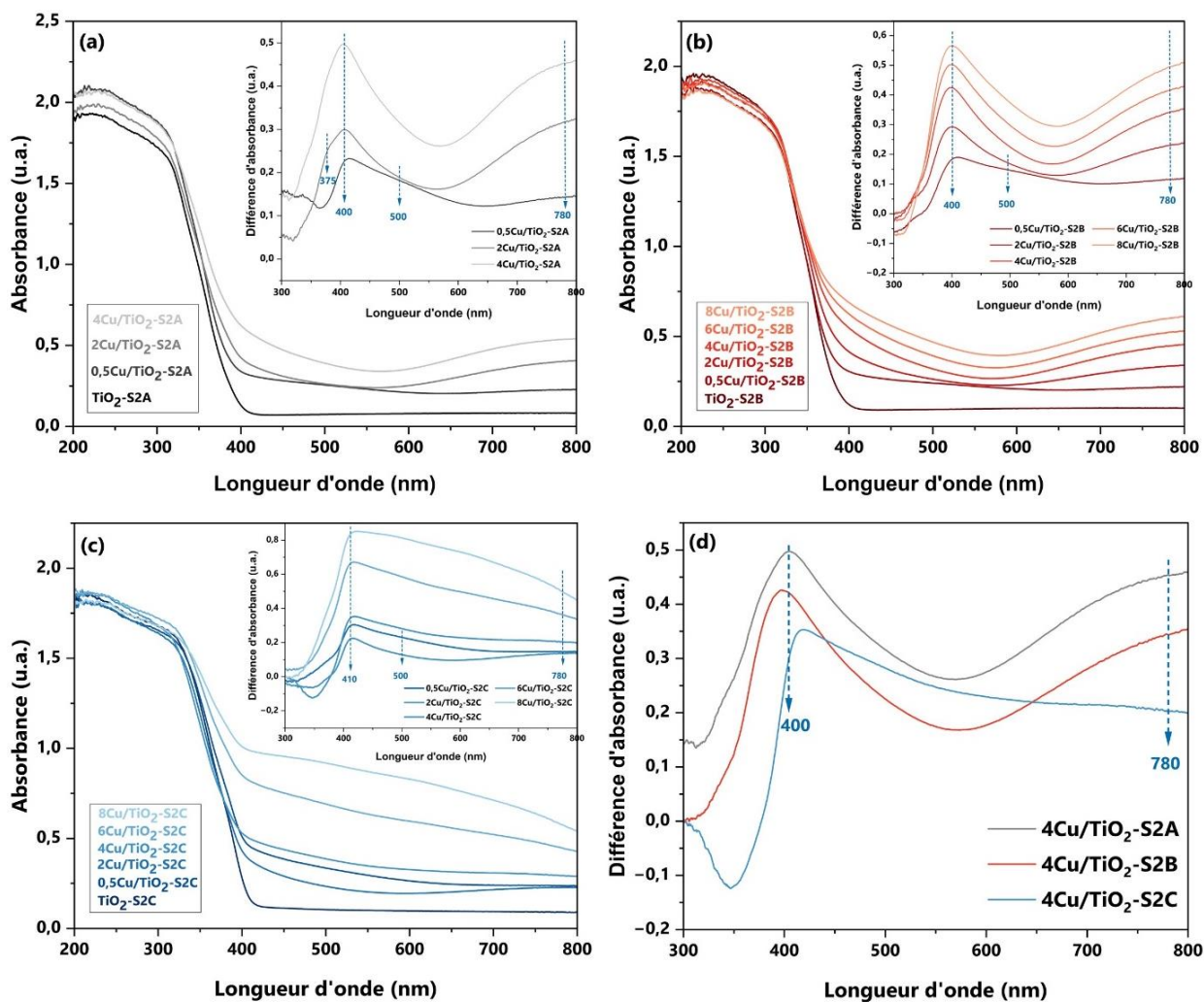


Figure IV.14. Spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons série 2A (a), série 2B (b) et série 2C (c) – l’insert sur chaque figure correspond à la différence des spectres d’absorbance $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ avec leur référence TiO_2 . Comparaison de différences d’absorbance entre échantillons $4\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (d).

Pour chaque poudre TiO_2 des séries 2A, 2B et 2C, on observe une forte et large absorption entre 200 et 400 nm. Cette bande est également présente pour tous les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ est attribuée à la bande d’énergie interdite du TiO_2 (3,0-3,2 eV) [190,312]. De manière générale dans les poudres modifiées au cuivre, on voit une contribution de 400 à 500 nm (maximale à 400 nm pour les série 2A et série 2B et 410 nm pour la série 2C). Celle-ci est assignée à des clusters de Cu^{1+} au sein d’une matrice CuO du fait de la réduction partielle du Cu^{2+} par absorption de photon [322–324] ou bien à la formation d’espèces Cu_2O séparées [325,326]. Cette signature pourrait aussi être attribuée à un effet de transfert de charge aux interfaces entre la bande de valence du TiO_2 et des oxydes mixtes CuO et Cu_2O [327].

Egalement, des variations dans les profils d’absorbance sont observées selon la teneur en cuivre et les conditions de synthèse par pyrolyse laser des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, laissant supposer des différences d’état d’oxydation du cuivre, comme suspecté auparavant par l’observation de la couleur des échantillons (Figure IV.4).

Les échantillons $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (couleur marron beige - Figure IV.4) présentent le même profil d’absorption quelles que soient les conditions de synthèse (Figure IV.14a-c), indiquant qu’elles

sont composées des mêmes espèces Cu_xO_y . Aussi, la contribution à 400-500 nm semble être particulièrement exaltée vers 500 nm dans les NPs $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ comparée à celle des poudres de couleur vert pâle (correspondant aux NPs série 2A et série 2B avec $\text{Cu} \geq 2 \text{ \%m}$ et la poudre $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -S2C série 2C avec $\text{Cu} = 2 \text{ \%m}$ - Figure IV.4). Cette absorption est caractéristique d'espèces Cu_2O [326,327]. De plus, la contribution large entre 600 et 800 nm, bien observable pour les échantillons de couleur verte et attribuable aux transitions d-d de Cu^{2+} octaédrique ($2E_g \rightarrow 2T_{2g}$) [321,322] semble faible dans le cas des poudres $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$. Cela laisse supposer une prépondérance de la proportion en espèces Cu^{1+} pour les échantillons $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$. Il semble donc qu'à faible teneur en Cu ($\text{Cu} = 0,5 \text{ \%m}$), la phase Cu_2O est mieux stabilisée, probablement du fait d'une forte interaction avec le réseau de TiO_2 . A l'inverse, lorsque la teneur en cuivre augmente, le Cu pourrait moins interagir avec le réseau de TiO_2 et ainsi la phase CuO est favorisée.

Si les échantillons des série 2A et série 2B ont tous le profil d'absorbance du vert pâle pour des teneurs en Cu $\geq 2 \text{ \%m}$, seul l'échantillon série 2C à 2 \%m de Cu présente ce type de spectre d'absorbance caractéristique du Cu^{2+} . En effet, à plus forte teneur en cuivre dans cette série 2C (à partir de 4 \%m), les échantillons sont ont un aspect gris-marron de plus en plus foncé au fur et à mesure que la teneur en cuivre augmente (Figure IV.4 et Figure IV.14d). Au niveau du spectre d'absorbance dans le domaine UV-visible, cela se traduit par une bande d'absorption large diminuant progressivement entre 410 et 800 nm. W.-T. Chen *et al* ont également observé ce changement de profil d'absorbance similaire lorsque la teneur en CuO d'échantillons CuO/TiO_2 excédait 5 \%m [316]. Les auteurs l'attribuent à la formation de particules de CuO distinctes en surface du TiO_2 étant donné que CuO absorbe très fortement entre 300 et 900 nm. Cela suggère que le cuivre s'organise de manière plus localisée (moins dispersée) dans la série 2C comparé aux série 2A et série 2B, confirmant nos résultats en DRX, MET et H_2 -TPR. Notons que dans les échantillons série 2C, la contribution du CuO semble diminuer vers 800 nm à forte teneur en Cu. D'après la littérature, les bandes d'absorption du CuO à 600-800 nm et à 740-800 nm sont assignées aux transitions $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ respectivement en symétrie octaédrique distordue ou parfaite [322]. Ainsi on favoriserait une configuration plus distordue lorsque le cuivre est fortement en excès et que les conditions de synthèse par pyrolyse laser sont « fortes » (flamme de pyrolyse plus chaude dans la série 2C).

Ainsi, les analyses optiques ont tout d'abord permis de détecter la présence d'espèces cuivrées Cu^{1+} et Cu^{2+} dans les échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Pour les échantillons à très faible teneur en cuivre ($\text{Cu} = 0,5 \text{ \%m}$), la proportion en espèce Cu^{1+} (Cu_2O) semble particulièrement importante du fait d'une plus forte interaction avec TiO_2 . A plus forte teneur, les échantillons sont composés de mélange d'espèces Cu^{2+} et Cu^{1+} et les variations observées dans les spectres d'absorbance indiquent des différences de degré de dispersion du Cu_xO_y , corroborant les résultats obtenus en DRX, MET et H_2 -TPR. Il pourrait être intéressant de compléter ces résultats par d'autres analyses afin de quantifier plus finement les espèces Cu^{2+} et Cu^{1+} des échantillons, en étudiant par exemple le paramètre Auger par XPS.

b. Détermination des largeurs de bande interdite E_g

La Figure IV.15 présente la fonction de Kubelka-Munk modifiée $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour les photocatalyseurs de la série 2. Les largeurs de bande interdite E_g (considérant un gap indirect) ont été estimées pour chacun des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à partir de ces graphes.

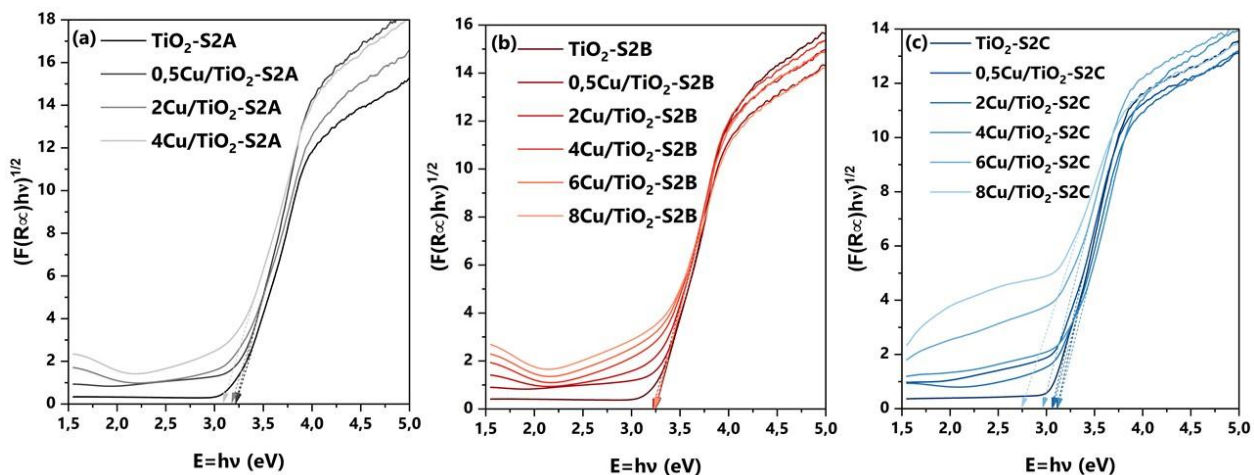


Figure IV.15. Détermination des largeurs de bande interdite des échantillons série 2A (a), 2B (b) et 2C (c) par la méthode de Tauc et Kubelka-Munk considérant un gap indirect.

Le Tableau IV.8 compare les gaps E_g ainsi estimés avec le pourcentage de cuivre et la structure cristalline (pourcentage d'anatase) de chaque échantillon série 2. Pour la majorité des photocatalyseurs, les valeurs E_g sont comprises entre les gaps optiques de l'anatase (3,2 eV) et du rutile (3,0 eV). En prenant l'exemple de la série 2B, pour des teneurs en anatase comparables ($\sim 95\%$), l'ajout de cuivre jusqu'à 8 %m ne modifie pas la largeur de bande interdite des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Ainsi, toujours de manière générale, les valeurs E_g estimées semblent dépendre principalement des ratios anatase/rutile.

Tableau IV.8. Comparaison des gaps optiques des échantillons série 2 avec rappel des teneurs en anatase et en Cu.

Type d'échantillon (série 2)	Série 2A			Série 2B			Série 2C		
	Anatase (%)	Cu (%m)	E_g (eV)	Anatase (%)	Cu (%m)	E_g (eV)	Anatase (%)	Cu (%m)	E_g (eV)
TiO ₂	92	-	3,21	96	-	3,25	64	-	3,12
0,5Cu/TiO ₂	92	0,5	3,21	95	0,5	3,25	58	0,5	3,06
2Cu/TiO ₂	79	1,9	3,18	92	2,0	3,22	53	1,9	3,07
4Cu/TiO ₂	84	3,7	3,09	96	4,0	3,25	63	4,0	3,12
6Cu/TiO ₂	N.A.	N.A.	N.A.	96	5,9	3,25	55	6,1	2,96
8Cu/TiO ₂	N.A.	N.A.	N.A.	95	7,6	3,24	53	7,9	2,75

Quelques exceptions sont néanmoins à relever au sein des série 2A et série 2C. En effet, pour la série 2A, la largeur de bande interdite de l'échantillon 4Cu/TiO₂-S2A (3,09 eV) semble être significativement plus faible que celle de l'échantillon 2Cu/TiO₂-S2A (3,18 eV), alors que sa

proportion en anatase est plus importante (84% vs 79%). Cela pourrait indiquer une modification du gap optique via le dopage de TiO_2 par Cu [349], ce qui semble cohérent avec l'analyse Raman qui suggérait une incorporation de Cu au sein de la matrice TiO_2 (Figure IV.13a).

Concernant la série 2C, dans le cas des échantillons $6\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ (2,96 eV soit ~ 420 nm) et $8\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ (2,75 eV soit ~ 450 nm), la largeur de bande interdite des échantillons est diminuée à haute teneur en cuivre, jusqu'à être inférieure au gap du rutile (3,0 eV) et être située dans le visible. Contrairement à la poudre $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2A}$, il n'avait pas été détecté de décalage Raman de pic associé à la liaison Ti-O-Ti, indiquant que le cuivre est majoritairement en dehors du réseau de TiO_2 . Les résultats de MET, DRX, H_2 -TPR et DRS ont montré que les espèces Cu_xO_y étaient organisées de sous forme de nanoparticules distinctes de CuO. Le gap optique du CuO étant de 1,7 eV, la diminution du gap E_g des matériaux $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ peut être expliquée par la présence de ces nanoparticules de taille plus importante par rapport à la série 2A et la série 2B [316].

IV.2.3. Bilan des caractérisations

Les matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ synthétisés par pyrolyse laser en série 2 présentent chacun des caractéristiques physico-chimiques qui leur sont propres en fonction des conditions de synthèse appliquées (séries 2A, 2B et 2C). La Figure IV.16 et le Tableau IV.9 résument les principales caractérisations établies pour les matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2 obtenus par pyrolyse laser

- **Série 2A :** utilisant des précurseurs « purs » et sous des conditions de synthèse en pyrolyse laser « douces », l'objectif était de promouvoir des particules riches en anatase et de haute surface spécifique tout en incorporant au maximum du cuivre dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Le précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a été dissous jusqu'à 6 %m dans le TTIP pur, et il a pu être incorporé au maximum ~ 4 %m de cuivre dans les matériaux finaux. Les échantillons calcinés ne présentent pas d'impuretés majeures en carbone après calcination ($\text{C} \leq 0,2$ %m). Le TiO_2 est sous forme de mélange d'anatase et de rutile, majoritairement anatase (80-90%), la proportion de ces phases étant stable lors de la calcination. Les surfaces spécifiques des poudres sont relativement importantes (100-130 m^2/g) correspondant à des NPs de 10 à 15 nm de diamètre (distribution monomodale). Les espèces Cu_xO_y s'organisent sous forme de NPs distinctes d'environ 2 nm visualisables en surface du TiO_2 sur les échantillons à 2 et 4 %m de cuivre. Quand $\text{Cu} \geq 2$ %m, le cuivre semble être majoritairement oxydé sous forme CuO. Les matériaux absorbent tous dans le domaine des UV et le gap optique semble principalement être dépendant des proportions en anatase et en rutile ($E_g = 3,1\text{-}3,2$ eV) ;
- **Série 2B :** pour cette série, des précurseurs « dilués » ont été employés dans les mêmes conditions « douces » qu'en série 2A afin d'améliorer l'incorporation de cuivre dans les poudres. Si l'on note une amélioration significative de la teneur en cuivre dans les

matériaux (jusqu'au moins 8 %m), l'ajout de solvants organiques a également pour conséquence de favoriser des impuretés de carbone lorsque la teneur en cuivre devient importante ($C = 0,6$ %m quand $\text{Cu} = 8$ %m), probablement issues de la décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et situées dans le réseau de TiO_2 . Les matériaux sont stables lors du traitement thermique sous air, la phase anatase étant très majoritaire (~95%). L'ajout de cuivre semble avoir un impact significatif sur la surface spécifique des poudres ($120 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le TiO_2 contre $65\text{-}85 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$), qui tend à s'abaisser du fait de la formation de gros agrégats de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (distribution bimodale, avec des NPs d'environ 10 à 20 nm et des agrégats > 40 nm pour les échantillons à 2 et 4 %m de cuivre). Tout comme la série 2A, les espèces Cu_xO_y s'organisent sous forme de NPs distinctes d'environ 2 nm bien visualisables en surface du TiO_2 sur les échantillons à 2 et 4 %m de cuivre. Lorsque $\text{Cu} \geq 2$ %m, le cuivre semble être majoritairement oxydé sous forme CuO . Les matériaux absorbent tous dans le domaine des UV, le gap optique semblant principalement être dépendant de la structure cristalline anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) ;

- **Série 2C :** les résultats obtenus en série 1 étant très encourageants, l'objectif a été d'élaborer une série de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à teneur en cuivre variée, dans les mêmes conditions de synthèse par pyrolyse laser que la série 1, dénommées dans ce chapitre conditions « fortes » avec des précurseurs « dilués ». En effet, il a été utilisé une puissance laser ainsi qu'un débit en gaz sensibilisateur plus importants dans cette série 2C par rapport aux séries 2A et 2B, avec des mélanges de précurseurs « dilués » identiques à ceux employés en série 2B. Comme la série 2B, il a été observé une amélioration significative de la teneur en cuivre incorporée dans les matériaux (jusqu'au moins 8 %m). Malgré une teneur très importante en carbone (50 à 60 %m) dans les poudres brutes de synthèse, les échantillons calcinés ne présentent pas d'impuretés carbonées majeures après calcination ($C \leq 0,3$ %m). En revanche, une rutilisation a été observée après traitement thermique, probablement du fait des hautes teneurs initiales en carbone s'éliminant selon une réaction exothermique. Ce phénomène, couplé à une température de flamme de pyrolyse laser plus chaude, augmente la proportion en rutilite par rapport aux synthèses série 2A et série 2B. De ce fait, les matériaux série 2C sont constitués d'un mélange d'anatase et de rutilite avec une proportion plus faible en anatase (50-65%). Les surfaces spécifiques des poudres sont relativement moins importantes ($40\text{-}65 \text{ m}^2/\text{g}$) correspondant à des NPs de 20 à 30 nm de diamètre (distribution monomodale). Quand $\text{Cu} \geq 2$ %m, le cuivre semble être majoritairement oxydé sous forme CuO . Les espèces Cu_xO_y s'organisent sous forme de NPs distinctes d'environ 2 nm visualisables en surface du TiO_2 pour l'échantillon à 2 %m de cuivre (2Cu/TiO₂-S2C, anciennement Cu/TiO₂-Ar série 1). Au-delà de 2 %m de cuivre, il apparaît que les NPs de Cu_xO_y sont moins dispersées par rapport aux séries 2A et 2B. La largeur de bande interdite des matériaux est décalée vers le visible à haute teneur en cuivre ($E_g = 2,8 \text{ eV}$ avec $\text{Cu} = 8$ %m), confirmant la présence de particules CuO connues pour absorber dans le visible.

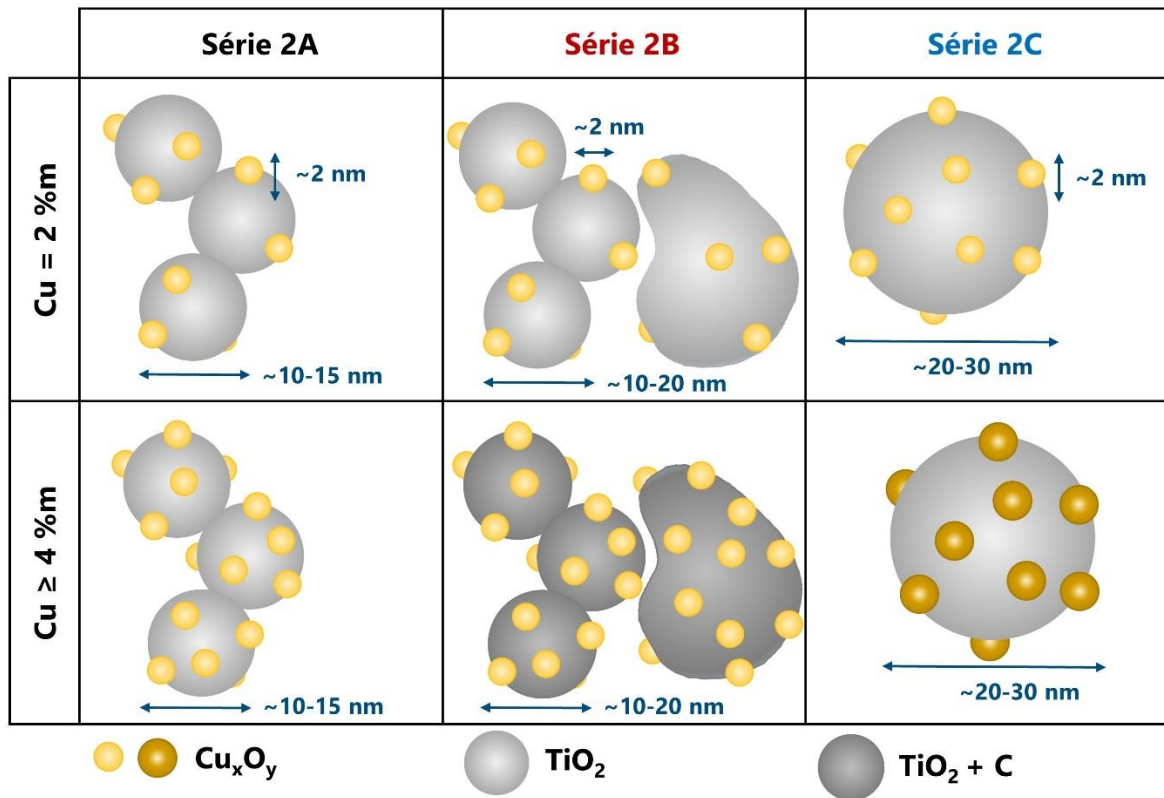


Figure IV.16. Représentation schématique de particules calcinées série 2A, 2B et 2C avec Cu = 2 et 4 %m.

Le Tableau IV.9 suivant recense les principales caractérisations établies pour les matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 série 2 obtenus par pyrolyse laser :

Tableau IV.9. Bilan des principales caractérisations des matériaux PL série 2 après calcination.

Sous-série 2	Nom de l'échantillon (série 2)	Code interne	DRX				BET		MET		ICP-OES Teneur en Cu (%m)	Teneur en C (%m)	E_g (eV)
			Anatase		Rutile		S_{BET} (m ² /g)	Taille (nm)	Taille NP (nm)	Taille Cu_xO_y (nm)			
			%	Taille (nm)	%	Taille (nm)							
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	JK-60R	92	11	8	12	108	14	14 ± 4	-	-	0,14	3,21
	0,5Cu/TiO₂-S2A	JK-63R	92	10	8	10	126	12			0,48 ± 0,01	0,16	3,21
	2Cu/TiO₂-S2A	JK-64R	79	11	21	12	100	15	16 ± 5	1,8 ± 0,3	1,90 ± 0,04	0,20	3,18
	4Cu/TiO₂-S2A	JK-65R	84	7	16	7	129	11	11 ± 3	2,1 ± 0,4	3,70 ± 0,07	0,16	3,09
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	JK-62R	96	11	4	10	121	13	13 ± 3	-	-	0,19	3,25
	0,5Cu/TiO₂-S2B	JK-68R	95	11	5	9	87	18			0,50 ± 0,01	0,24	3,25
	2Cu/TiO₂-S2B	JK-70R	92	13	8	15	70	21	23 ± 12*	1,6 ± 0,3	1,96 ± 0,04	0,26	3,22
	4Cu/TiO₂-S2B	JK-72R	96	12	4	15	69	21	17 ± 17*	2,1 ± 1,0	4,00 ± 0,08	0,43	3,25
	6Cu/TiO₂-S2B	JK-75R	96	9	4	N.A.	74	19			5,89 ± 0,12	0,52	3,25
8Cu/TiO₂-S2B	JK-76R	95	8	5	N.A.	65	22			7,60 ± 0,15	0,61	3,24	
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	JK-61R	64	15	36	22	66	23	22 ± 10	-	-	0,06	3,12
	0,5Cu/TiO₂-S2C	JK-67R	58	14	42	20	57	26			0,51 ± 0,01	0,06	3,06
	2Cu/TiO₂-S2C	JK-56R	53	14	47	17	40	36	31 ± 11	1,8 ± 0,3	1,91 ± 0,04	0,33	3,07
	4Cu/TiO₂-S2C	JK-71R	63	13	37	18	59	25	25 ± 9	2,5 ± 0,9	4,04 ± 0,08	0,12	3,12
	6Cu/TiO₂-S2C	JK-74R	55	14	45	21	48	29			6,05 ± 0,12	0,10	2,96
8Cu/TiO₂-S2C	JK-77R	53	14	47	19	48	28			7,91 ± 0,16	0,08	2,75	

*Moyenne des distributions bimodales.

IV.3. Synthèses de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par imprégnation

Une seconde voie d'élaboration de matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, l'imprégnation en voie humide, a été explorée afin de pouvoir faire varier facilement le support TiO_2 . Cette technique de synthèse préalablement décrite en Chapitre II.1.2 est plus répandue que la pyrolyse laser. Pour rappel, l'imprégnation en voie humide consiste dans un premier temps à obtenir des supports de TiO_2 à imprégner, et dans un second temps l'imprégnation de ces supports TiO_2 à l'aide d'un précurseur métallique. Le choix de supports de TiO_2 en amont de l'étape d'imprégnation permet de contrôler précisément la nature cristalline du TiO_2 (anatase et/ou rutile) des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. En conséquence, l'objectif est d'étudier l'impact de la structure cristalline du TiO_2 dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sur la dégradation photocatalytique d'acides carboxyliques (acide formique et acide propionique).

IV.3.1. Choix des supports de TiO_2

Le choix des supports à imprégner est une étape clé pour l'étude de l'impact de la nature cristalline du TiO_2 en photocatalyse. Ainsi, nous avons sélectionné quatre supports de TiO_2 avec des rapports anatase/rutile variés et des surfaces spécifiques aussi proches que possibles. Les matériaux TiO_2 sont soit commerciaux, soit synthétisés par pyrolyse laser :

- **TiO_2 commerciaux** : deux TiO_2 commerciaux ont été utilisés, un TiO_2 de phase rutile nommé HPX-400C ainsi qu'un TiO_2 de phase anatase HPX-200/v2. Ces deux supports ont été synthétisés par la société Crystal (Thann, France) et ont déjà fait l'objet de caractérisations dans les travaux d'I. Abdouli *et al* [350] ;
- **TiO_2 élaborés par pyrolyse laser** : de même, il a été sélectionné deux TiO_2 obtenus par pyrolyse laser en série 2 : TiO_2 -S2A (JK-60R, ~90% d'anatase) et TiO_2 -S2C (JK-61R, ~60% d'anatase).

Le Tableau IV.10 ci-après résume les principales caractéristiques pour chacun des supports. Pour plus de clarté, les échantillons à imprégner sont désignés par la suite selon le label « AX », A pour « Anatase » et X étant le pourcentage arrondi de la phase anatase dans les TiO_2 .

Tableau IV.10. Principales caractéristiques structurales des supports TiO_2 à imprégner.

Nom de l'échantillon	Code interne	DRX				BET		E_g (eV)
		Anatase		Rutile		S_{BET} (m^2/g)	Taille (nm)	
		%	Taille (nm)	%	Taille (nm)			
A100	HPX-200/v2	100	16	0	N.A.	88	17	3,19
A90	JK-60R	92	11	8	12	108	14	3,21
A60	JK-61R	64	15	36	22	66	23	3,12
A0	HPX-400C	0	N.A.	100	15	83	17	3,04

IV.3.2. Imprégnations des supports TiO_2 et caractérisations

Les supports de TiO_2 sélectionnés ont été subséquentement imprégnés à l'aide d'un précurseur de cuivre dissous dans un solvant d'éthanol absolu. Comme pour la pyrolyse laser, le précurseur de cuivre est l'acétylacétonate de cuivre $\text{Cu}(\text{acac})_2$. La teneur en cuivre visée pour chacun des matériaux imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP est de 2,0 %m. Après évaporation du solvant, les poudres imprégnées ont été séchées dans une étuve à 120°C puis calcinées sous air à 450°C pendant 3 heures. Les poudres $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ résultantes sont labélisées $2\text{Cu}/\text{AX}$ -IMP, « IMP » pour « imprégnation », A pour « Anatase » et X étant le pourcentage arrondi de la phase anatase dans les TiO_2 .

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée au préalable sur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ afin de s'assurer que la température de calcination choisie convient bien pour l'élimination du carbone provenant des groupes acétylacétonates dans les poudres imprégnées (Figure IV.17) :

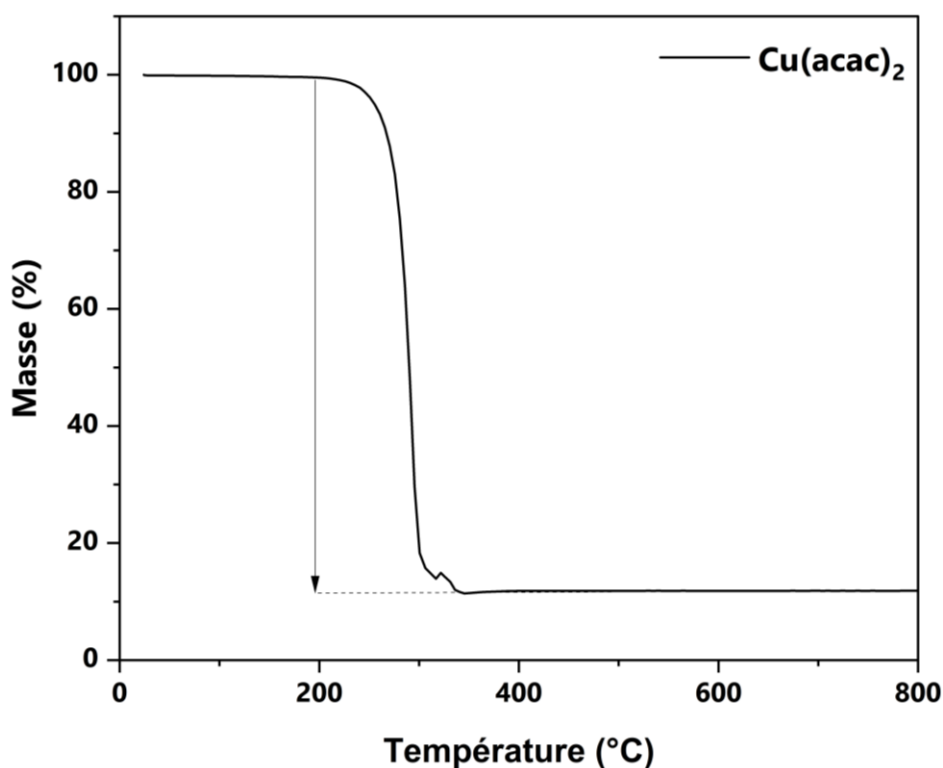


Figure IV.17. Analyse thermogravimétrique sous air de $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

D'après cette ATG, le carbone présent dans le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se dégrade aux alentours de 250°C . Ainsi, un traitement thermique à 450°C semble bien adapté pour éliminer le carbone des échantillons imprégnés. L'augmentation de la masse vers 300°C correspond à l'oxydation de cuivre à la suite de l'élimination des groupements acétylacétonates.

Des images des poudres obtenues à la suite de la calcination sont présentées en Figure IV.18. La couleur vert pâle / marron clair indique la présence de cuivre Cu_xO_y dans les échantillons [316,344]. Le dosage du cuivre par analyses ICP-OES confirme la présence du cuivre à hauteur de 2 %m (Tableau IV.11).

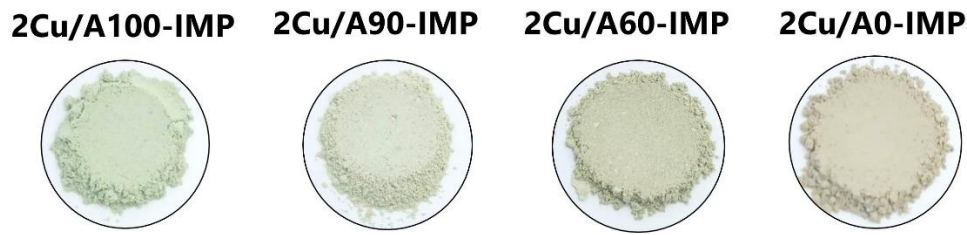


Figure IV.18. Images des poudres $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ imprégnées à 2 %m de Cu obtenues après calcination.

Des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées afin de déterminer si le traitement thermique avait une influence sur la structure cristalline des matériaux. La Figure IV.19 présente les diffractogrammes obtenus pour les matériaux TiO_2 supports ainsi que les matériaux imprégnés après calcination. Le Tableau IV.11 renseigne le pourcentage d'anatase ainsi que la taille des cristallites obtenus pour les matériaux imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ après calcination.

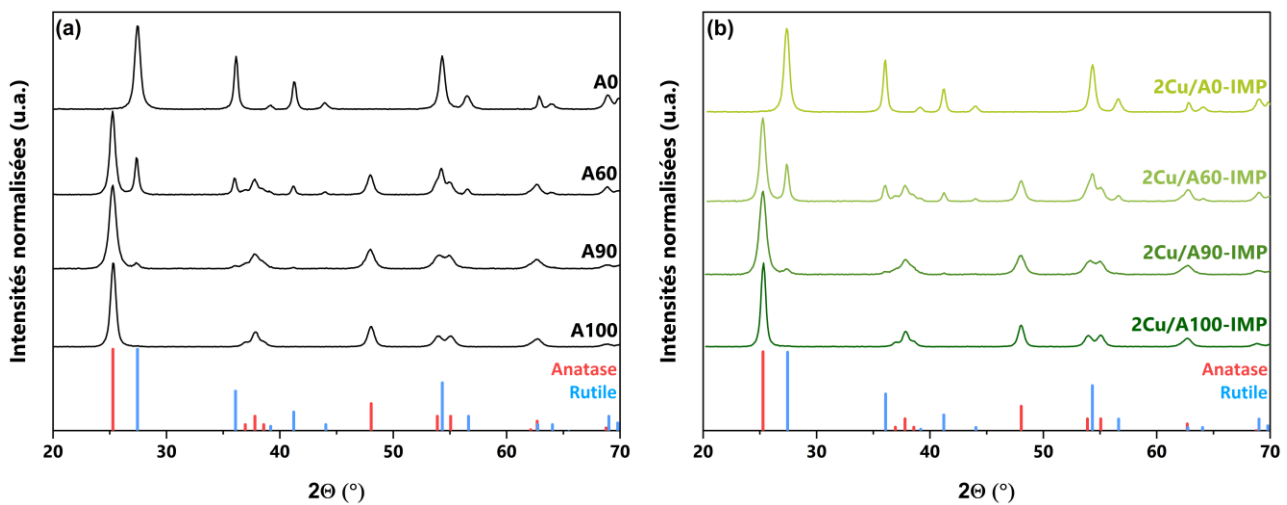


Figure IV.19. Diffractogrammes des supports de TiO_2 (a) et des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP obtenus après calcination (b).

La Figure IV.19 montre que les poudres imprégnées sont toutes constituées d'anatase et/ou de rutile. Il n'a pas été noté d'évolution dans les rapports anatase/rutile après imprégnation et calcination des $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP. Ainsi le traitement thermique à 450°C n'affecte pas la nature cristalline des matériaux (Tableau IV.10 et Tableau IV.11). Notons que le cuivre n'a pas été détecté sur les diffractogrammes, sa teneur étant en dessous du seuil de détection de l'appareil de mesure.

La morphologie des matériaux imprégnés a été étudiée par MET (Figure IV.20). On observe des nanoparticules de TiO_2 de différentes formes selon leur méthode de synthèse : chaînettes de NPs concernant les supports de TiO_2 obtenus par PL (2Cu/A90-IMP et 2Cu/A60-IMP), amas de particules sphériques (2Cu/A100-IMP) ainsi que nano-bâtonnets (2Cu/A0-IMP) concernant les TiO_2 commerciaux. Des dépôts de cuivre sont visualisables à la surface de ces supports. La Figure IV.21 illustre une image STEM-HAADF de l'échantillon 2Cu/A60-IMP où les dépôts sont visualisables en tant que zones de contrastes clairs. L'analyse EDX associée confirme la nature cuivre de ces dépôts.

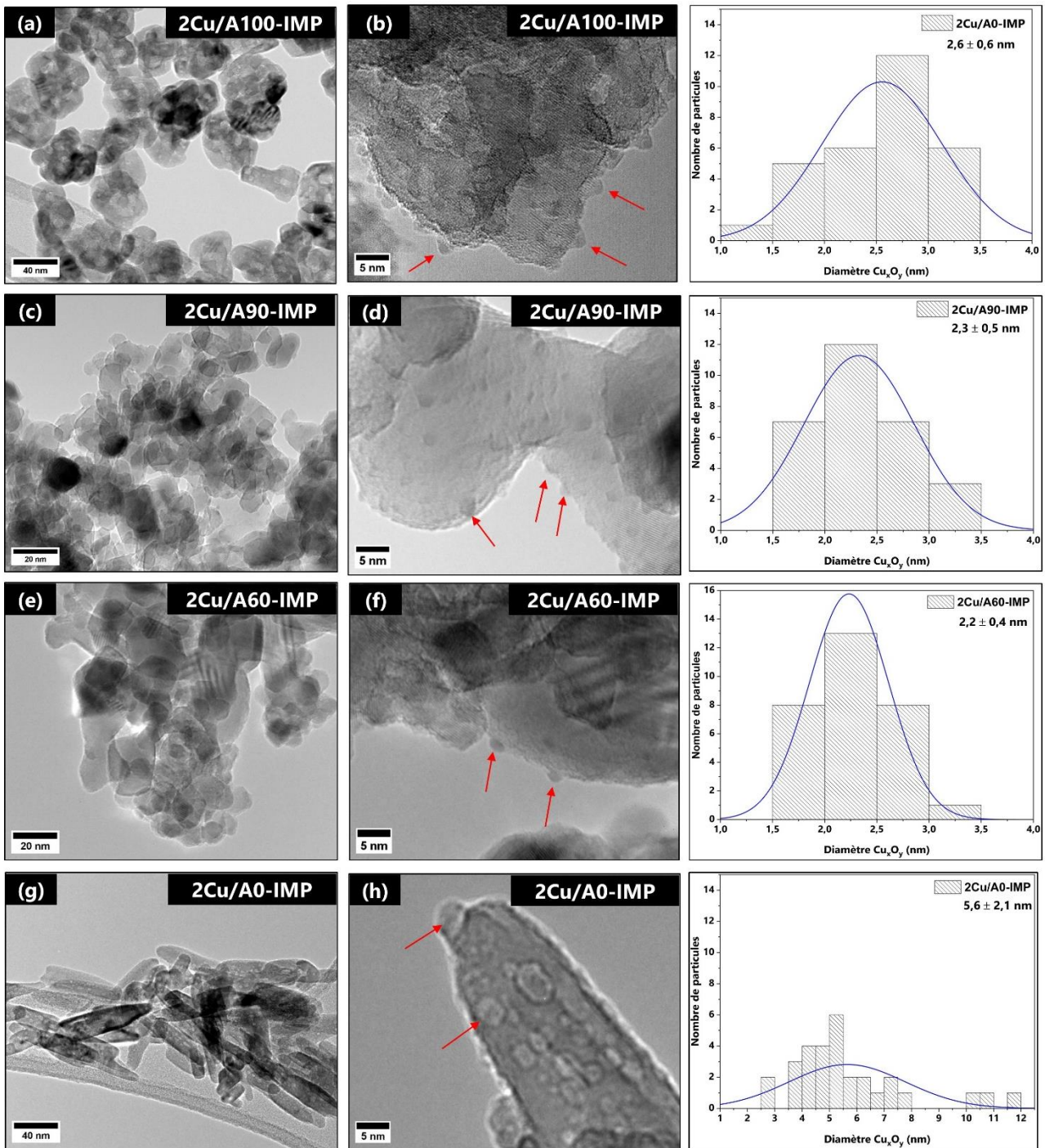


Figure IV.20. Images MET des échantillons 2Cu/A100-IMP (a,b), 2Cu/A90-IMP (c,d), 2Cu/A60-IMP (e,f) et 2Cu/A0-IMP (g,h) à faible et grand grandissement. Les flèches rouges pointent sur des NPs de Cu_xO_y déposées en surface des supports de TiO_2 par imprégnation en voie humide. Concernant les histogrammes de distribution en taille des espèces Cu_xO_y , le comptage a été réalisé sur 30 particules Cu_xO_y de chaque échantillon.

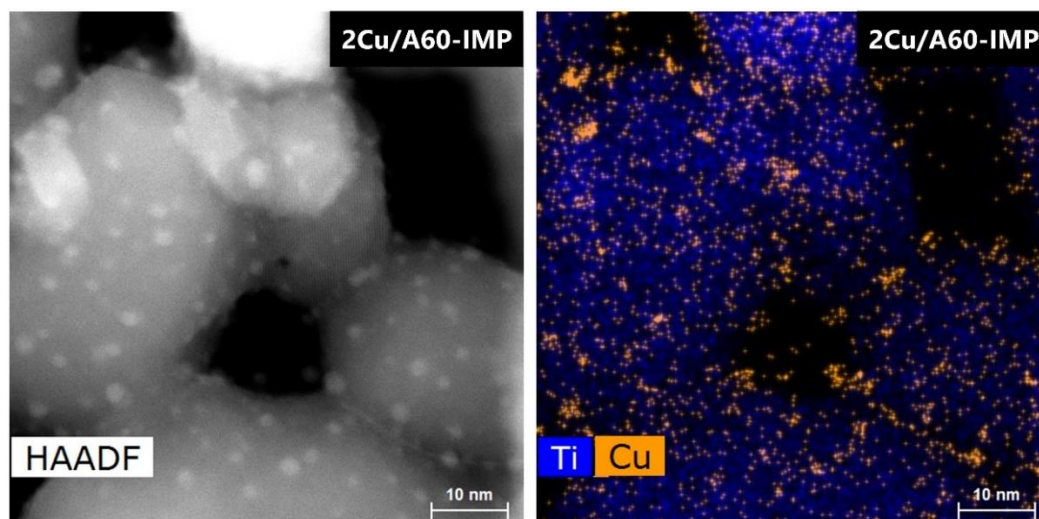


Figure IV.21. Image STEM-HAADF et cartographie élémentaire en Cu et Ti associée de l'échantillon 2Cu/A60-IMP.

Le diamètre des NPs de Cu_xO_y a pu être estimé à partir des images de microscopie pour chaque échantillon $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP. Ce diamètre équivaut à environ 2-3 nm pour tous les échantillons hormis pour l'échantillon imprégnation sur rutile de forme bâtonnet (2Cu/A0-IMP), où le diamètre des Cu_xO_y est compris entre 2 et 12 nm (Figure IV.20). Dans ce dernier échantillon, il semblerait que les dépôts d'espèces Cu_xO_y s'organisent le long des bâtonnets de rutile, ainsi leur forme est plus allongée.

Pour compléter l'étude morphologique, des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées sur les matériaux imprégnés (méthode BET – Tableau IV.11). On observe une baisse d'environ 10 à 20% de la surface spécifique des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP par rapport à leur support TiO_2 (Tableau IV.10 et Tableau IV.11). Cette perte de surface pourrait avoir pour origine une légère agrégation des particules que l'on peut remarquer sur les clichés MET après du dépôt de cuivre par imprégnation (Figure IV.20 et Figure IV.21).

Les spectres d'absorbance UV-visible des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP sont présentés en Figure IV.14a. Tout comme pour la série 2, on retrouve pour chaque échantillon imprégné $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP une forte et large absorption du TiO_2 (3,0-3,2 eV) de 200 à 400 nm [190,312]. La contribution à 400-500 nm est assignée à des clusters de Cu^{1+} au sein d'une matrice CuO du fait de la réduction partielle du Cu^{2+} par absorption de photon [322–324] ou bien à la formation d'espèces Cu_2O séparées [325,326]. Cette signature pourrait aussi être attribuée à un effet de transfert de charge aux interfaces entre la bande de valence du TiO_2 et des oxydes mixtes CuO et Cu_2O [327]. Les échantillons de couleur vert pâle (Figure IV.18) à savoir 2Cu/AX-IMP avec X = 100, 90 et 60 ont le même profil d'absorbance général avec une bande d'absorption entre 600 et 800 nm, caractéristique des transitions d-d de Cu^{2+} octaédrique ($2E_g \rightarrow 2T_{2g}$) [321,322]. Ce signal est moins marqué pour l'échantillon 2Cu/A0-IMP (marron clair), dont le spectre d'absorbance rappelle celui des échantillons série 2C à forte teneur de Cu avec un signal qui a tendance à diminuer entre 400 et 800 nm. W.-T. Chen *et al* attribuent ce spectre à la formation de particules de CuO distinctes et moins dispersées en surface du TiO_2 [316]. Cette interprétation est en accord avec le diamètre plus important des NPs de Cu_xO_y observés lorsqu'ils sont déposés sur des bâtonnets de rutile (Figure IV.20). Ainsi dans l'ensemble, on

peut conclure à un mélange d'espèces Cu_xO_y avec la présence plus ou moins marquée de Cu^{1+} et Cu^{2+} .

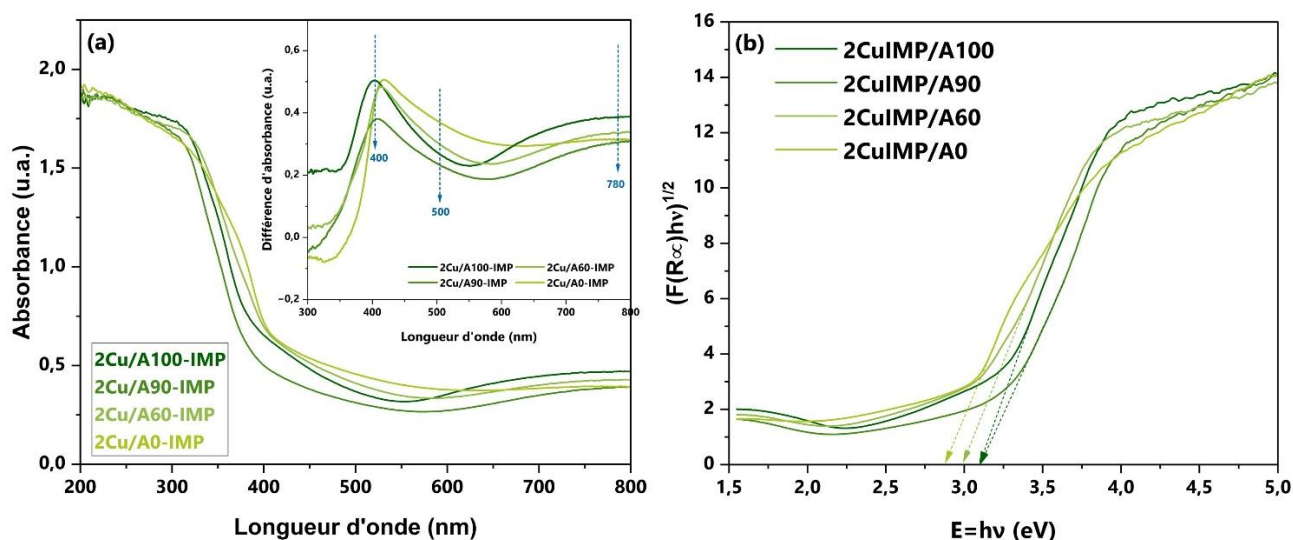


Figure IV.22. Spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ – l'insert sur chaque figure correspond à la différence des spectres d'absorbance $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ avec leur support de TiO_2 (a) ; détermination des largeurs de bande interdite par la méthode de Tauc et Kubelka-Munk considérant un gap indirect (b).

Enfin, en ce qui concerne les estimations de largeur de bande interdite, on note en Tableau IV.11 que le dépôt d'espèces Cu_xO_y sur du TiO_2 a tendance à abaisser les valeurs E_g par rapport à celles estimées pour les matériaux TiO_2 supports (Tableau IV.10). La diminution du gap E_g des matériaux peut être expliquée par la présence de NPs de CuO ($E_g = 1,7$ eV) et/ou de Cu_2O ($E_g = 2,2$ eV) [316].

IV.3.3. Bilan des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ élaborés par imprégnation

Le Tableau IV.11 établit le bilan des caractérisations des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP :

Tableau IV.11. Bilan des caractérisations des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenus par imprégnation.

Nom de l'échantillon	Code interne support TiO_2	DRX				BET		MET Taille Cu_xO_y (nm)	ICP-OES Cu (%m \pm 0,04 %m)	E_g (eV)
		Anatase		Rutile		S_{BET} (m^2/g)	Taille (nm)			
		%	Taille (nm)	%	Taille (nm)					
2Cu/A100-IMP	HPX-200/v2	100	18	0	N.A.	79	19	$2,6 \pm 0,6$	1,97	3,10
2Cu/A90-IMP	JK-60R	92	11	8	9	96	16	$2,3 \pm 0,5$	2,04	3,11
2Cu/A60-IMP	JK-61R	64	14	36	20	61	24	$2,2 \pm 0,4$	2,03	2,99
2Cu/A0-IMP	HPX-400C	0	N.A.	100	16	68	20*	$5,6 \pm 2,1$	2,03	2,88

* Valeur à prendre avec précaution (TiO_2 support en forme de bâtonnet – l'estimation du diamètre des particules par la méthode BET suppose des particules de forme sphérique).

Ainsi, des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ avec une teneur en cuivre comparable de 2,0 %m ont été obtenus par imprégnation en voie humide. Les supports de TiO_2 présentent des rapports anatase/rutile variés et des surfaces spécifiques comparables, qu'ils soient commerciaux ou

synthétisés par pyrolyse laser (série 2). L'imprégnation aboutit à des NPs de Cu_xO_y , dont la taille dépend de la morphologie générale du support (sphérique ou en bâtonnet).

Il sera donc possible par la suite d'étudier l'effet de la structure cristalline du TiO_2 dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP sur la dégradation photocatalytique d'acides carboxyliques, en particulier la photo-production de l'éthylène à partir d'acide propionique.

IV.4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ aux caractéristiques variables ont été synthétisés par pyrolyse laser ou par imprégnation en voie humide. Les caractérisations morphologiques, structurales et optiques de ces matériaux ont été corrélées avec les conditions des synthèses.

Les matériaux PL obtenus présentent des tailles de supports de TiO_2 ainsi que des structures cristallines variables selon les conditions expérimentales appliquées (nature des précurseurs, puissance laser, débit en gaz sensibilisateur). La teneur en cuivre a également été variée. L'utilisation de précurseurs dilués dans des solvants organiques a permis d'améliorer l'incorporation du cuivre, atteignant 8 %m dans les matériaux finaux. Les oxydes Cu_xO_y s'organisent en surface du TiO_2 sous la forme de nanoparticules d'environ 2 nm dans les échantillons investigués (Cu = 2 et 4 %m).

La technique d'imprégnation a permis d'obtenir des photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à 2 %m en cuivre. Les supports de TiO_2 ont été sélectionnés selon leur structure cristalline (anatase pur, rutile pur et mélanges anatase/rutile). Les matériaux imprégnés résultants possèdent des tailles de particules comparables. Les espèces Cu_xO_y sont également organisées en surface du TiO_2 sous la forme de nanoparticules distinctes, dont le diamètre varie selon la morphologie du support de TiO_2 .

Ainsi, des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ avec différentes teneurs en cuivre (0-8 %m) ont été synthétisés avec succès. Les photocatalyseurs possèdent des tailles de support TiO_2 et des proportions anatase/rutile variées. Ces différences morphologiques et structurales permettront par la suite d'explorer les réactions photocatalytiques, en particulier la valorisation photocatalytique d'acide propionique en éthylène, en vue d'identifier des paramètres orientant la formation de cet alcène. A cette fin, les tests photocatalytiques associés aux matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -PL (série 2) et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP sont présentés dans le chapitre suivant.

**Chapitre V – Evaluation
photocatalytique de nanoparticules
 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: études paramétriques**



Dans le chapitre IV, nous avons synthétisé et caractérisé différents matériaux Cu_xO_y/TiO_2 et leurs références TiO_2 par pyrolyse laser PL (série 2) ou par imprégnation en voie humide (IMP). Ces matériaux possèdent des teneurs en cuivre dans la gamme 0-8 %m avec des tailles de support TiO_2 et des proportions anatase/rutile variées. L'objectif final est d'explorer les réactions photocatalytiques et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, en particulier pour la dégradation photocatalytique de l'acide propionique en éthylène. Ainsi dans ce chapitre, nous évaluerons l'activité photocatalytique de nos séries de matériaux PL et IMP au travers de deux réactions : d'une part la dégradation de l'acide formique (AF) dans un milieu sans limitation d'oxygène, d'autre part la valorisation de l'acide propionique (AP) en milieu inerte pour la production d'éthylène. On comparera les performances obtenues avec les photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 à celle d'un référence Pt/TiO_2 . L'effet de concentration en AP ainsi que des tests de réduction et de vieillissement de photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 seront aussi présentés. A la suite de ces études, on dégagera les paramètres favorisant la production d'éthylène et nous discuterons plus amplement d'une proposition de mécanismes mis en jeu, préalablement présenté en Chapitre III.

Chapitre V – Evaluation photocatalytique de nanoparticules

Cu_xO_y/TiO_2 : études paramétriques 167

V.1. Dégradation photocatalytique de l'acide formique	169
V.1.1. Matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 PL série 2.....	169
V.1.2. Matériaux Cu_xO_y/TiO_2 IMP et supports TiO_2 associés	171
V.1.3. Discussion des résultats des tests en acide formique sur TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2	174
V.1.4. Comparaison Pt/TiO_2 avec Cu_xO_y/TiO_2	175
V.1.5. Conclusion sur les tests en acide formique.....	176
V.2. Valorisation de l'acide propionique en milieu anaérobie pour la production d'éthylène.....	177
V.2.1. Effet de la teneur en cuivre des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 PL pour la dégradation de l'AP	178
V.2.2. Effet du support de TiO_2 des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 IMP pour la dégradation de l'AP.....	191
V.2.3. Conclusion intermédiaire.....	195
V.2.4. Tests photocatalytiques complémentaires.....	196
V.3. Discussion générale : vers un mécanisme réactionnel pour la production de C_2H_4 à partir d'acide propionique ?.....	208
V.4. Conclusion sur les tests photocatalytiques.....	212

V.1. Dégradation photocatalytique de l'acide formique

Dans nos précédents résultats (Chapitre III), nous avons déterminé que l'ajout de cuivre à 2 %m dans des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 améliorerait la dégradation de l'AF par rapport aux références TiO_2 (série 1), à condition de tenir compte de la surface spécifique des photocatalyseurs. Qu'en est-il pour les échantillons PL série 2 et pour les matériaux préparés par imprégnation ? Quel est l'impact de la structure cristalline du TiO_2 (anatase/rutile) ? Pour répondre à ces questions, les propriétés photocatalytiques des échantillons TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 ont premièrement été évaluées sous air vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique concentré à 50 ppm en milieu aqueux. Après une phase d'adsorption de 30 min à l'obscurité, la dégradation de l'AF a été suivie pendant 90 min d'irradiation par chromatographie en phase liquide (HPLC).

V.1.1. Matériaux TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 PL série 2

La Figure V.1 présente la dégradation de l'AF par P25 et les photocatalyseurs obtenus par pyrolyse laser (séries 2A, 2B et 2C).

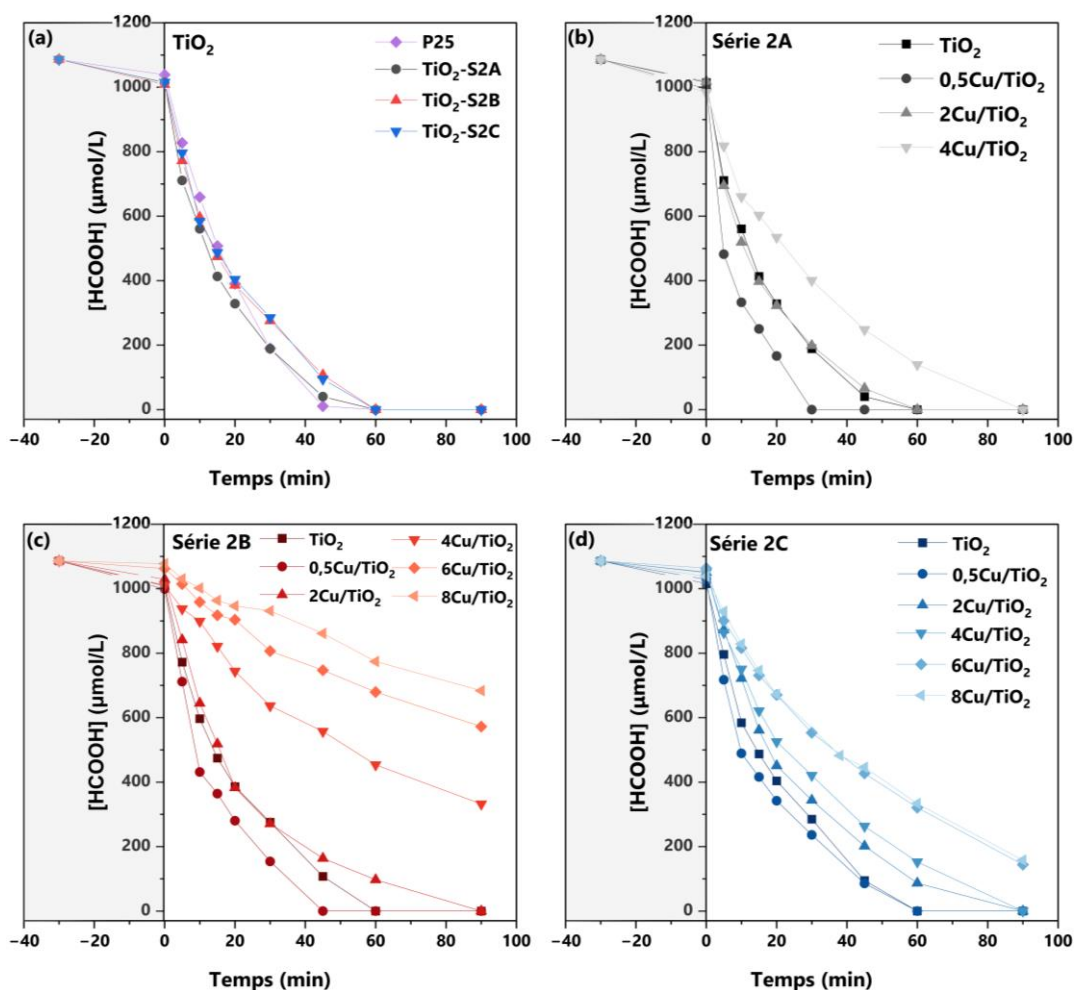


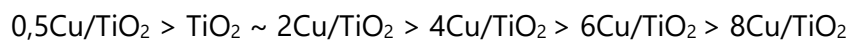
Figure V.1. Dégradation photocatalytique de l'acide formique : comparaison des matériaux série 2 TiO_2 PL avec P25 (a), série 2A (b), série 2B (c) et série 2C (d). L'éclairement énergétique de la lampe à $\lambda = 365 \text{ nm}$ est de $5,9 \text{ mW/cm}^2$.

Le Tableau V.1 regroupe les pourcentages de la phase anatase, les valeurs des surfaces spécifiques S_{BET} ainsi que les vitesses v_0 déterminées à partir de la Figure V.1 des matériaux à l'étude.

Tableau V.1. Caractéristiques et performances photocatalytiques des poudres P25 et série 2 PL pour la dégradation de l'acide formique.

Type échantillon	Nom de l'échantillon (série 2)	Code interne	% Anatase	S_{BET} (m^2/g)	v_0 ($\mu mol/L/min$)
Commercial	P25	P25	87	57	35 ± 4
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	JK-60R	92	108	39 ± 4
	0,5Cu/TiO₂-S2A	JK-63R	92	126	66 ± 7
	2Cu/TiO₂-S2A	JK-64R	79	100	41 ± 4
	4Cu/TiO₂-S2A	JK-65R	84	129	30 ± 3
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	JK-62R	96	121	35 ± 4
	0,5Cu/TiO₂-S2B	JK-68R	95	87	57 ± 6
	2Cu/TiO₂-S2B	JK-70R	92	70	35 ± 4
	4Cu/TiO₂-S2B	JK-72R	96	69	12 ± 1
	6Cu/TiO₂-S2B	JK-75R	96	74	10 ± 1
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	JK-61R	64	66	36 ± 4
	0,5Cu/TiO₂-S2C	JK-67R	58	57	54 ± 5
	2Cu/TiO₂-S2C	JK-56R	53	40	32 ± 3
	4Cu/TiO₂-S2C	JK-71R	63	59	28 ± 3
	6Cu/TiO₂-S2C	JK-74R	55	48	22 ± 2
	8Cu/TiO₂-S2C	JK-77R	53	48	20 ± 2

Les échantillons P25 et PL série 2 ont des performances comparables vis-à-vis de la dégradation de l'AF (Figure V.1 et Tableau V.1). La surface spécifique ne semble pas avoir une influence majeure dans le cas de ces séries d'échantillons. On observe de manière générale un effet de la teneur en cuivre : les échantillons à 0,5 %m de Cu sont plus efficaces que les références TiO_2 . Les échantillons à 2 %m de Cu ont une vitesse de dégradation de l'AF comparables aux références TiO_2 . L'ajout de cuivre au-delà de 2 %m semble significativement ralentir la dégradation photocatalytique (Figure V.1 et Tableau V.1) :



La Figure V.2 compare graphiquement les vitesses v_0 de dégradation de l'AF des échantillons des séries 2A, 2B et 2C.

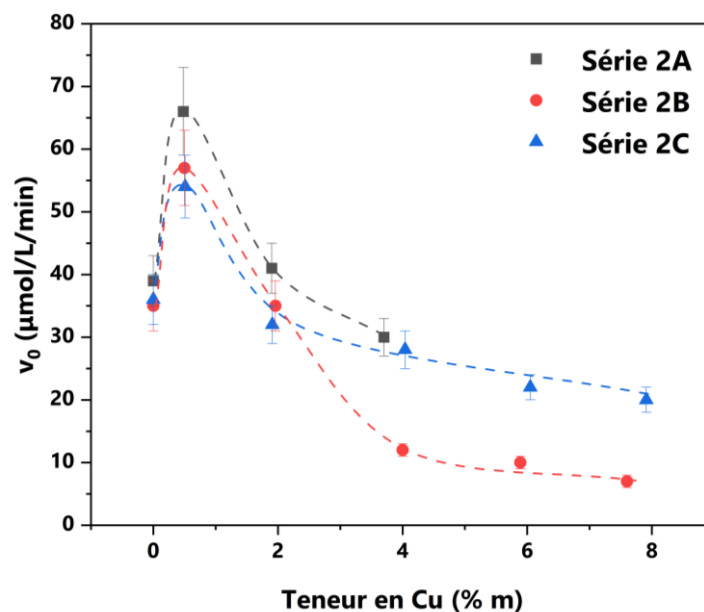


Figure V.2. Comparaison des vitesses de dégradation initiales de l'AF des photocatalyseurs TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2 selon leur teneur en cuivre.

L'ajout de cuivre semble avoir un effet prédominant sur la dégradation de l'AF par rapport aux paramètres des supports TiO_2 (taille, structure cristalline). A 0,5 %m de Cu, les échantillons série 2A semblent être légèrement plus efficaces qu'en séries 2B et 2C. Ce résultat provient probablement des surfaces spécifiques plus importantes et/ou d'un rapport anatase/rutile plus favorable dans la série 2A. Autrement, les différences sont faibles en dessous de 4 %m hormis pour la série 2B. En effet, entre 4 et 8% m de Cu, on observe que les échantillons série 2B sont nettement moins efficaces que ceux de la série 2C. Par exemple, la poudre $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ ($v_0 = 12 \mu\text{mol/L/min}$) est 2,3 fois moins active pour la dégradation d'AF que le $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ ($v_0 = 28 \mu\text{mol/L/min}$). Reprenant le travail de caractérisations présenté en Chapitre IV, outre l'ajout du cuivre, cette perte d'activité dans la série 2B est attribuée à la présence d'impuretés de carbone ainsi que de gros agrégats qui pourraient augmenter la recombinaison des paires e^-/h^+ photogénérées.

V.1.2. Matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ IMP et supports TiO_2 associés

Les photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenus par imprégnation et leur supports TiO_2 associés ont également été examinés pour la dégradation de l'acide formique. Il s'agit dans cette étude de déterminer l'effet de la structure cristalline ainsi que de l'ajout de cuivre sur un même support de TiO_2 . La Figure V.3 présente les résultats de ce test. Pour rappel, les échantillons sont désignés selon le label « AX », ou « $2\text{Cu}/\text{AX}\text{-IMP}$ » avec A pour « Anatase » et X étant le pourcentage arrondi de la phase anatase dans les TiO_2 . Les supports TiO_2 sont commerciaux (A100 et A0) ou synthétisés par PL : A90 ($\text{TiO}_2\text{-S2A}$; JK-60R) et A60 ($\text{TiO}_2\text{-S2C}$; JK-61R).

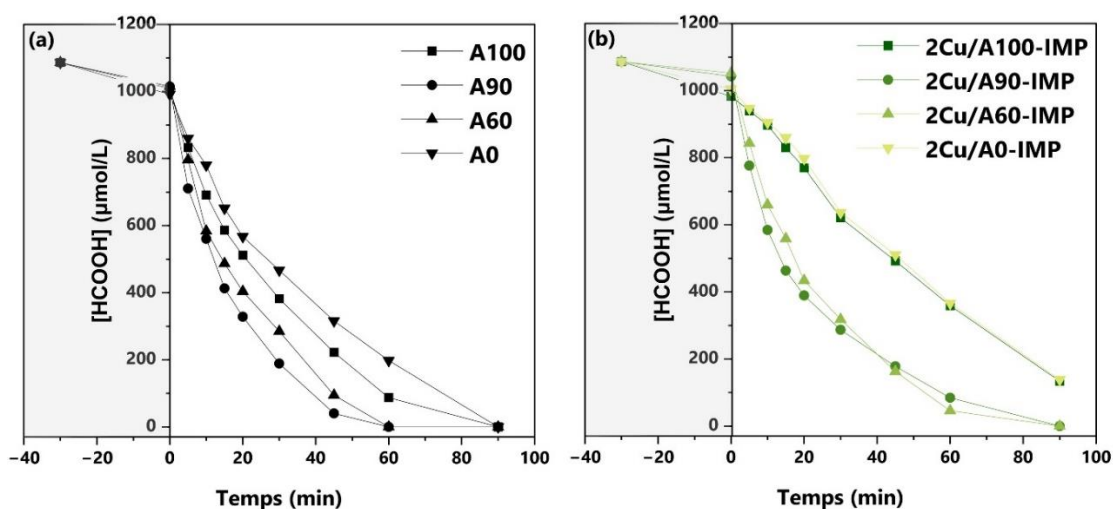


Figure V.3. Dégradation photocatalytique de l'acide formique : comparaison des matériaux TiO_2 supports (a) ; comparaison des matériaux imprégnés $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ (b).

Un matériau $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ supplémentaire (non décrit en Chapitre IV) a également été étudié vis-à-vis de l'AF : $1,9\text{Cu}/\text{P25-IMP}$. Il s'agit d'une imprégnation de Cu réalisée sur un TiO_2 commercial de P25, mais qui présente un teneur en Cu légèrement inférieure ($\text{Cu} = 1,9 \text{ \%m}$) et une surface spécifique plus faible que ses homologues $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$. Les résultats photocatalytiques de ce photocatalyseur sont donc ici décrits à titre informatif.

Le Tableau V.2 résume les pourcentages de la phase anatase, les valeurs de surfaces spécifiques S_{BET} ainsi que les vitesses v_0 issues de la Figure V.3 des matériaux étudiés.

Tableau V.2. Caractéristiques et performances photocatalytiques des poudres TiO_2 supports et $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ pour la dégradation de l'acide formique.

Type échantillon	Nom de l'échantillon	Code interne support	% Anatase	S_{BET} (m^2/g)	v_0 ($\mu\text{mol}/\text{L}/\text{min}$)
Supports TiO_2	A100	HPX-200/v2	100	88	28 ± 3
	A90	JK-60R	92	108	39 ± 4
	P25	P25	87	57	35 ± 4
	A60	JK-61R	64	66	36 ± 4
	A0	HPX-400C	0	83	22 ± 2
1,9Cu/TiO₂-IMP	1,9Cu/P25-IMP	P25	87	54	42 ± 4
2Cu/TiO₂-IMP	2Cu/A100-IMP	HPX-200/v2	100	79	10 ± 1
	2Cu/A90-IMP	JK-60R	92	96	39 ± 4
	2Cu/A60-IMP	JK-61R	64	61	33 ± 3
	2Cu/A0-IMP	HPX-400C	0	68	10 ± 1

La Figure V.4 compare graphiquement les vitesses de dégradation des matériaux TiO_2 avec les matériaux modifiés au cuivre par imprégnation ($2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ et $1,9\text{Cu}/\text{P25-IMP}$).

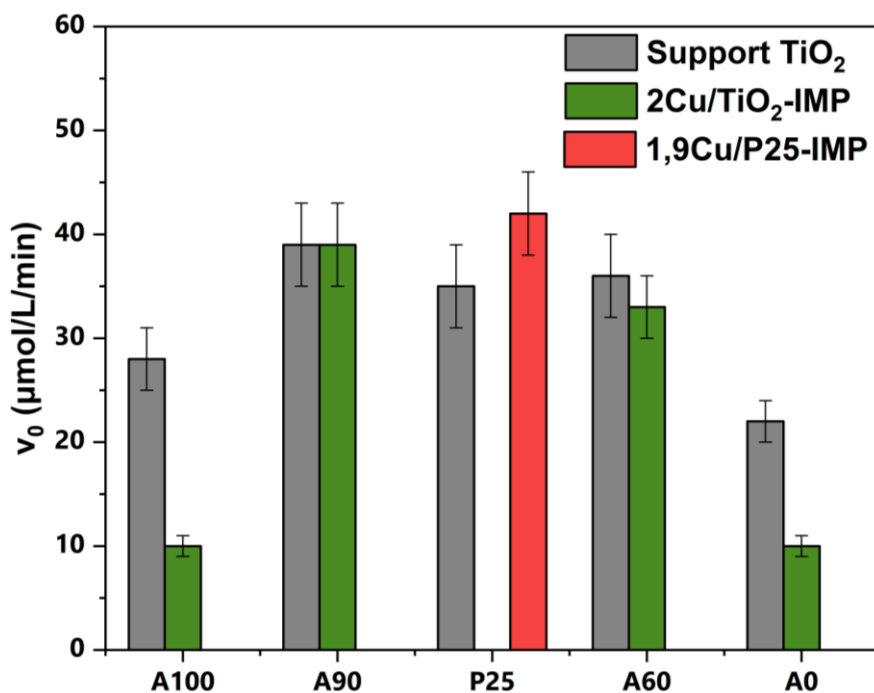


Figure V.4. Comparaison des vitesses v_0 entre supports TiO_2 , matériaux $2Cu/TiO_2$ -IMP et $1,9Cu/TiO_2$ -IMP. Les matériaux $2Cu/TiO_2$ sont comparés à leur référence TiO_2 : A90 (TiO_2 -S2A) avec $2Cu/A90$ -IMP e; A60 (TiO_2 -S2C) avec $2Cu/A60$ -IMP.

D'après ces éléments (Figure V.3b, Tableau V.2 et Figure V.4), on remarque que pour des surfaces relativement comparables, les supports TiO_2 commerciaux A100 et A0 sont moins performants que les TiO_2 préparés par PL (A90 et A60) ; on remarque aussi la structure cristalline dans les NPs de TiO_2 a une influence sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique d'AF :

$$A90 > A60 > A100 > A0$$

Le dépôt de cuivre à 2 %m diminue fortement l'activité photocatalytique des supports de TiO_2 commerciaux (Figure V.3b, Tableau V.2 et Figure V.4). La Figure V.4 met en exergue cette diminution. Le classement devient alors :

$$2Cu/A90\text{-IMP} > 2Cu/A60\text{-IMP} > 2Cu/A100\text{-IMP} \sim 2Cu/A0\text{-IMP}$$

Concernant le TiO_2 P25, sa structure cristalline est comparable au support A90 (~ 90% d'anatase dans ce lot commercial). Il semble du moins être légèrement moins efficace que A90 en dégradation d'AF, probablement du fait de sa surface spécifique près de deux fois plus faible (Tableau V.2 et Figure V.4). Après imprégnation à 1,9 %m de Cu, on remarque que dans ce cas précis, l'ajout de cuivre améliore la vitesse de dégradation de l'acide formique.

Il aurait pu être envisager de comparer les matériaux $2Cu/TiO_2$ -IMP avec leurs homologues $2Cu/TiO_2$ -PL. Néanmoins, les échantillons n'ont pas tout à fait la même proportion en anatase deux à deux : $2Cu/TiO_2$ -S2A (TiO_2 référence = A90), avec environ 80% d'anatase, est associé avec $2Cu/A90$ -IMP (~ 90% anatase). $2Cu/TiO_2$ -S2C (TiO_2 référence = A60), avec environ 50% d'anatase, est associé avec $2Cu/A60$ -IMP (~ 60% anatase). Ainsi, ces variations de proportions en anatase ne nous permettent pas de comparer les matériaux issus de ces deux techniques de synthèse (IMP et PL).

V.1.3. Discussion des résultats des tests en acide formique sur TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

a. Effet de l'ajout et de la teneur en cuivre

La modification des matériaux TiO_2 par des co-catalyseurs Cu_xO_y (PL et IMP) a un impact sur leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation de l'AF :

- **Echantillons avec Cu = 0,5 %m (faible teneur en cuivre)** : l'activité photocatalytique est significativement améliorée par rapport aux autres échantillons testés ;
- **Echantillons avec Cu > 2 %m (forte teneur en cuivre)** : au contraire, il semble que l'ajout d'espèces Cu_xO_y ait un effet néfaste pour la photocatalyse de l'AF en comparaison à leur référence TiO_2 .

Des tendances similaires ont été observées dans la littérature pour la dégradation de composés organiques sous air. Par exemple, Chiang *et al* ont étudié des photocatalyseurs CuO/TiO_2 pour la dégradation du cyanure [293]. La teneur de cuivre variait entre 0,05 et 10 %at. A une teneur de 0,1 %at de Cu, l'activité photocatalytique a été légèrement améliorée. Les auteurs attribuent cette amélioration à une meilleure photo-activité, probablement due au transfert des électrons photogénérés du TiO_2 vers CuO ce qui augmente fortement la séparation des charges [289,293,330]. Toujours dans les travaux de Chiang *et al* [293], les auteurs notent une baisse de l'activité photocatalytique à forte teneur de CuO dans des photocatalyseurs CuO/TiO_2 . Cette perte d'efficacité est notamment attribuée à une baisse d'absorption des photons étant donné que les NPs de CuO couvrent la surface du TiO_2 . Cet effet est appelé « effet écran » [293,351].

Luna *et al* ont étudié des semi-conducteurs $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ (P25) pour l'oxydation de l'acide gallique [352]. Sous irradiation UV, l'addition de CuO n'a pas amélioré la photoactivité. Le CuO agirait comme une impureté ou un défaut de surface, ce qui favorise les recombinaisons des porteurs de charge.

Ainsi pour résumer, l'amélioration à faible teneur de cuivre (Cu = 0,5 %m) peut être expliquée par une meilleure séparation des charges h^+ et e^- via le transfert des e^- du TiO_2 vers la bande de conduction du CuO et/ou Cu_2O ;

Au contraire, à plus forte teneur (Cu > 2 %m), l'ajout de Cu_xO_y décroît la dégradation photocatalytique de l'AF, probablement du fait :

- D'une baisse d'absorption photonique par TiO_2 (« effet écran ») ;
- Du rôle de Cu_xO_y en tant qu'impuretés ou défauts de surface augmentant les phénomènes de recombinaisons de charges.

b. Effet de la structure cristalline

L'impact de la structure cristalline a été étudiée au travers des résultats des matériaux TiO_2 supports et $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -IMP, ayant des surfaces spécifiques proches (voir Chapitre IV.3).

Concernant les supports TiO_2 , un mélange anatase + rutile semble plus photoactif pour la dégradation d'AF sous UV que l'anatase (A100) ou le rutile (A0) seuls. Plus précisément, une proportion d'environ 90/10 en anatase/rutile (A90) semble plus favorable par rapport à une proportion d'environ 60/40 (A60). On retrouve ces résultats lorsque ces mêmes supports sont modifiés au cuivre : l'anatase (2Cu/A0-IMP) et le rutile (2Cu/A0-IMP) sont moins actifs que sous forme de mélange ; une proportion 90/10 en anatase/rutile dans l'échantillon 2Cu/A90-IMP semble toujours plus favorable par rapport à une proportion d'environ 60/40 dans l'échantillon 2Cu/A60-IMP.

Dans la littérature, la phase anatase est connue pour avoir une meilleure activité photocatalytique que la phase rutile pour la décomposition de molécules organiques [353–355]. Cependant, les composites TiO_2 comportant les deux phases anatase et rutile sont souvent rapportés comme ayant la meilleure activité photocatalytique [158–160,356]. Si le mécanisme demeure controversé, l'amélioration de la photo-activité est le plus souvent associée à la présence d'une hétérojonction anatase-rutile. Cette interface permettrait de délocaliser les e^- de la BC de l'anatase vers la BC du rutile, ce qui diminue les recombinaisons des paires e^-/h^+ [162]. Ainsi, nos observations semblent être en accord avec la littérature. Toutefois, ces résultats sont cependant à prendre avec précaution, les TiO_2 testés n'étant pas tous obtenus avec la même méthode de synthèse (supports TiO_2 PL ou commerciaux).

V.1.4. Comparaison Pt/ TiO_2 avec Cu_xO_y/TiO_2

Une référence Pt/ TiO_2 a été synthétisée à partir de TTIP et $Pt(acac)_2$ par PL en vue d'être comparée au Cu_xO_y/TiO_2 . En effet, la modification du TiO_2 par des métaux nobles (Pt, Pd, Au, Ag) est connue dans la littérature pour améliorer significativement la séparation des charges photo-produites. En effet, Les nanoparticules de Pt agissent comme des puits d'électrons, capturant efficacement les électrons photogénérés de la surface de TiO_2 , empêchant leur recombinaison avec des trous [299,357,358]. Ainsi, il est intéressant de comparer l'activité photocatalytique de Pt/ TiO_2 avec nos matériaux Cu_xO_y/TiO_2 , le Cu étant un métal non-noble, moins cher et plus abondant que le Pt.

Les conditions de synthèse de Pt/ TiO_2 sont du type série 2C (Chapitre IV). La teneur visée est de 0,5 %m en Pt, ainsi cette référence labélisée 0,5Pt/ TiO_2 -S2C est comparée par la suite avec l'échantillon 0,5Cu/ TiO_2 -S2C.

Le Tableau V.3 recense les caractéristiques principales du matériau 0,5Pt/ TiO_2 -S2C obtenu ainsi que ses performances photocatalytiques pour la dégradation de l'AF. Afin de faciliter la comparaison, il est aussi renseigné dans ce tableau les informations concernant 0,5Cu/ TiO_2 -S2C et TiO_2 -S2C. La Figure V.5 quant à elle présente les profils de dégradation de l'AF dans le temps pour ces trois photocatalyseurs.

Tableau V.3. Caractéristiques et performances photocatalytiques des matériaux Pt/TiO_2 , $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et de leur référence TiO_2 série 2C pour la dégradation de l'AF. Toutes les poudres sont composées d'un mélange anatase + rutile ; M = Cu ou Pt.

Nom de l'échantillon (série 2)	Code interne	Anatase (%)	BET		ICP-OES Teneur en M (%m)	v_0 ($\mu\text{mol}/\text{L}/\text{min}$)
			S_{BET} (m^2/g)	Taille (nm)		
$\text{TiO}_2\text{-S2C}$	JK-61R	64	66	23	-	36 ± 4
$0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$	JK-67R	58	57	26	$0,48 \pm 0,01$	54 ± 5
$0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$	JK-79R	67	70	21	$0,42 \pm 0,01$	67 ± 7

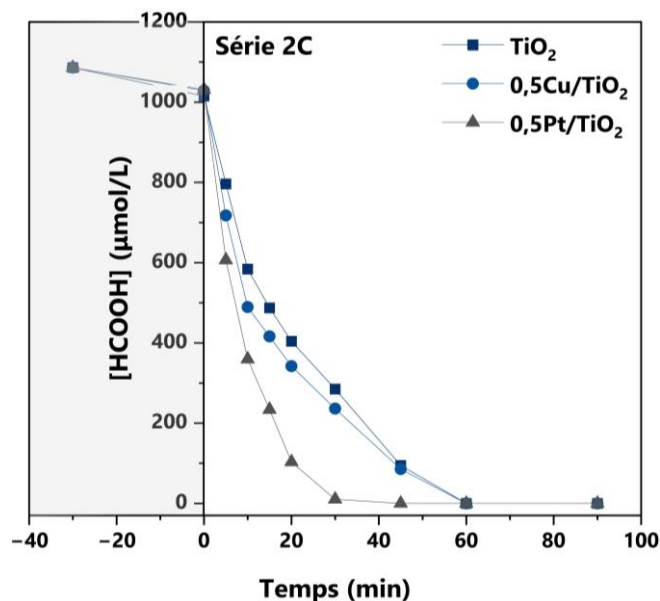


Figure V.5. Dégradation photocatalytique de l'acide formique : comparaison des matériaux TiO_2 , $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ et $0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2$ série 2C.

De façon générale, la modification du TiO_2 par un co-catalyseur Pt ou Cu_xO_y (métal M = 0,5 %m) améliore significativement la photo-dégradation de l'acide formique (Figure V.5). D'après le Tableau V.3, la vitesse v_0 de l'AF de $0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ est 1,9 fois plus efficace que celle de $\text{TiO}_2\text{-S2C}$ non modifié, contre 1,5 fois plus efficace avec l'échantillon $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. Ainsi, Pt/TiO_2 est plus efficace que Cu/TiO_2 . Le platine extrait donc mieux les charges e^- que le cuivre. Ce résultat est en accord avec la littérature, où la meilleure extraction des e^- par Pt est expliquée par son travail de sortie très élevé ($\phi_{\text{Pt}} = 5,9$ eV pour le plan cristallin 111 vs $\phi_{\text{Cu}} = 4,5$ eV pour le plan 110) [299,359].

V.1.5. Conclusion sur les tests en acide formique

En conclusion sur les tests en acide formique sous air des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ PL série 2 (Cu = 0-8 %m), il apparaît que le cuivre constitue un paramètre majeur par rapport à la taille et à la structure du TiO_2 :

- L'ajout de cuivre à faible teneur améliore l'activité photocatalytique en AF : sur la gamme des teneurs testées, l'optimum est de 0,5 %m en cuivre, et ce quel que soit la

série étudiée. Il serait intéressant d'étudier des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sur d'autres teneurs intermédiaires en cuivre ;

- A plus forte teneur en cuivre ($\text{Cu} > 2 \text{ \%m}$), la présence d'espèces Cu_xO_y a un effet défavorable vis-à-vis de la dégradation d'AF comparé au TiO_2 seul. Ce résultat peut s'expliquer par des recombinaisons accrues des paires e^-/h^+ sur les NPs de Cu_xO_y (défauts surfaciques) et d'un « effet écran » qui limite l'absorption de photons UV par le TiO_2 .

Si la présence de cuivre sous forme oxydée semble avoir un effet majeur sur l'activité photocatalytique, les résultats obtenus sur les matériaux imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP avec différents supports de TiO_2 semblent indiquer qu'un mélange anatase + rutile, majoritairement anatase (90%) améliore la dégradation de l'AF.

Enfin, comme attendu, la modification du TiO_2 par un co-catalyseur Pt améliore fortement la dégradation de l'AF par rapport à un co-catalyseur Cu_xO_y à 0,5 %m (matériaux synthétisés par PL).

Avec ces matériaux, ces tendances sont-elles également observées lors de la dégradation photocatalytique d'acide propionique ? En particulier, qu'en est-il de la production d'éthylène obtenues à l'issue de la dégradation de cet acide ?

V.2. Valorisation de l'acide propionique en milieu anaérobie pour la production d'éthylène

Dans le Chapitre III, nous avons déterminé que dans certaines conditions, la modification du TiO_2 par des espèces Cu_xO_y orientait la valorisation de l'acide propionique vers la production d'éthylène au détriment de la production d'éthane et de H_2 . Plus particulièrement, il avait semblé qu'un matériau $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ($\text{Cu} = 2 \text{ \%m}$) obtenu par PL sous atmosphère d'argon était particulièrement sélectif pour la synthèse de C_2H_4 : ce photocatalyseur était organisé sous forme de TiO_2 de taille relativement importante ($\sim 30 \text{ nm}$) avec en surface des dépôts de Cu_xO_y de taille nanométrique ($\sim 2 \text{ nm}$). La principale hypothèse formulée était que dans cette configuration, les NPs de Cu_xO_y étaient moins sensibles à une photo-réduction totale en Cu^0 que sous forme plus dispersée. Néanmoins, cette hypothèse reste à étayer. De plus, d'autres nombreuses questions subsistent, comme l'effet de la teneur en cuivre ou encore l'impact de la nature du support TiO_2 (taille, structure cristalline). L'organisation Cu_xO_y sous forme de NPs est-elle un critère suffisant pour former le C_2H_4 ? On tentera de répondre à ces interrogations en évaluant les propriétés photocatalytiques des échantillons PL TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (série 2) et des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenus par imprégnation vis-à-vis de la valorisation de l'AP en éthylène.

V.2.1. Effet de la teneur en cuivre des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ PL pour la dégradation de l'AP

Les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ainsi que leurs références TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser (série 2) ont été testés vis-à-vis de la dégradation de l'acide propionique. Pour la plupart des photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2A, 2B et 2C, un changement colorimétrique a été observé en fin d'expérience de photocatalyse, après exposition aux UV pendant environ 15 heures (910 min). La Figure V.6 illustre ce phénomène.

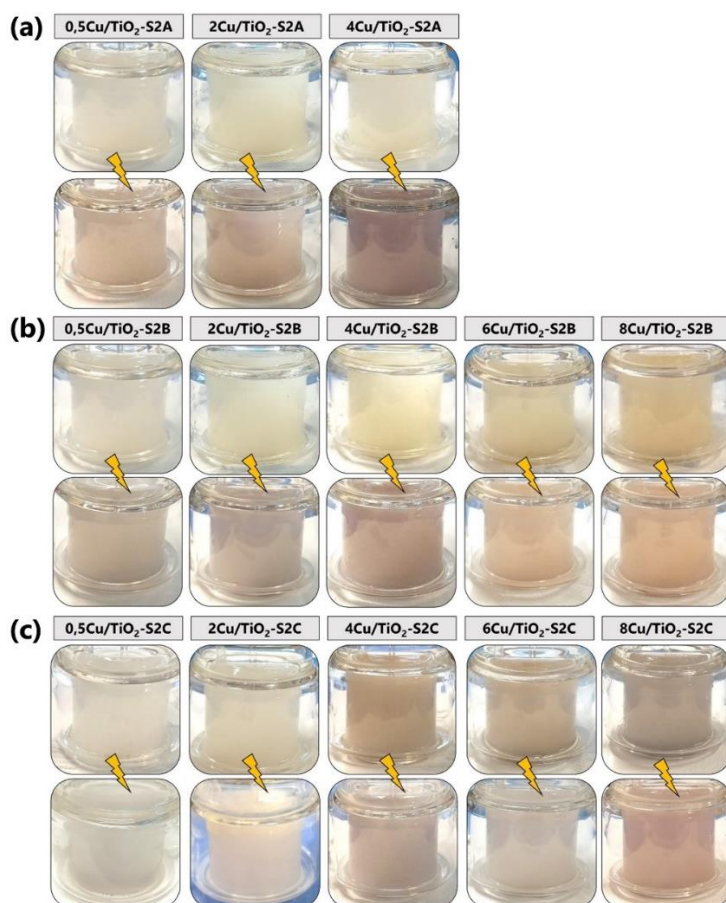
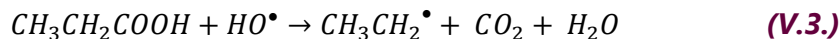
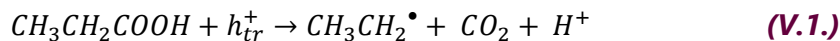


Figure V.6. Illustration du changement colorimétrique des échantillons $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2A (a), série 2B (b) et série 2C (c) en suspension dans une solution d'AP (1 %vol) avant et après exposition aux UVA.

La couleur de certains échantillons vire au rouge plus ou moins violacé. Cette couleur avait été préalablement observée en Chapitre III dans l'échantillon $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-He}$ en fin de réaction, et avait été attribuée à la formation d'espèces de cuivre sous forme réduite [332,334,336]. La couleur rouge pourrait en effet attester de la présence de Cu_2O (oxyde rouge), la couleur violacée pourrait résulter d'un mélange Cu_2O avec CuO (oxyde noir) et/ou Cu^0 (via un effet plasmon).

a. Production de CO_2

Dans ce paragraphe, il est évalué l'efficacité des photocatalyseurs vis-à-vis de la décarboxylation de l'AP, autrement dit de la production de CO_2 . Il s'agit de la première étape du mécanisme photo-Kolbe, rappelée ci-après [183,219,226] :



La Figure V.7 présente la production de CO_2 pour chacun des matériaux série 2.

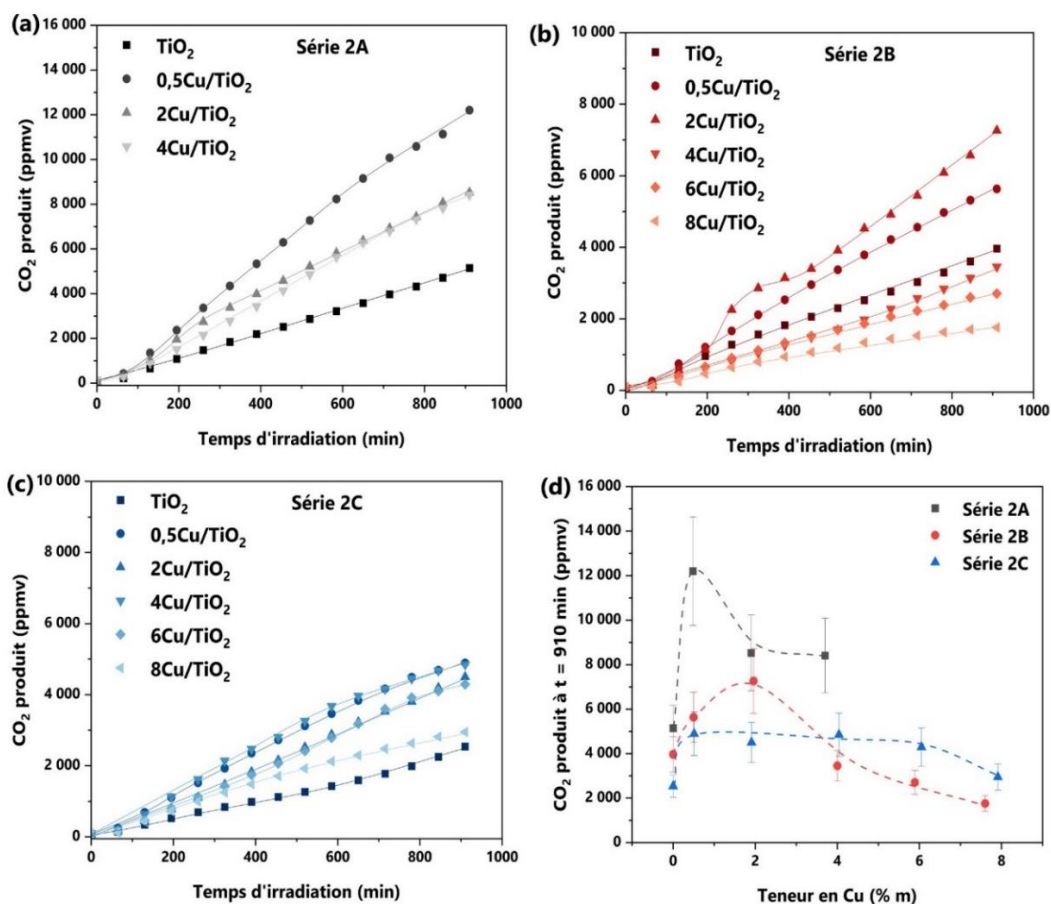


Figure V.7. Production de CO_2 à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres série 2A (a), série 2B (b) et série 2C (c) sous UVA en milieu anaérobie ; comparaison des productions de CO_2 entre échantillons série 2 après 910 min d'UV (d).

De nombreuses observations sont issues de la Figure V.7.

Tout d'abord, les productions de CO_2 sont globalement continues durant le temps de l'expérience (Figure V.7a-c). Concernant les matériaux TiO_2 seuls, on remarque que pour la décarboxylation de l'AP (Figure V.7d) :

$$TiO_2-S2A > TiO_2-S2B > TiO_2-S2C$$

Ainsi, il semble que la surface spécifique et/ou la structure cristalline (anatase/rutile) des matériaux TiO_2 aient un impact sur la dégradation de l'acide propionique.

On retrouve cette tendance de performances (série 2A > série 2B > série 2C) dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ jusqu'à une teneur Cu de 2 %m inclus (Figure V.7d). Dans la majorité des cas, l'ajout de cuivre a un effet bénéfique sur la décarboxylation de l'AP comparé au TiO_2 seul, quelle que soit la teneur en cuivre hormis pour la série 2B lorsque $\text{Cu} \geq 4$ %m. La teneur en cuivre optimale sur la gamme 0,5-8 %m testée varie selon la sous-série concernée (Figure V.7d) :

- **Série 2A** : tout comme les tests en AF, la teneur optimale de Cu est de 0,5 %m pour la décarboxylation de l'AP ;
- **Série 2B** : l'optimum est cette fois-ci déplacé à 2 %m (contre 0,5 %m en AF) ;
- **Série 2C** : en comparaison avec le TiO_2 seul, l'ajout de cuivre améliore la décarboxylation quelle que soit la teneur en Cu testée sur la gamme à l'étude. Cependant il n'a pas été observé de teneur optimale, les productions de CO_2 formant un continuum entre 0,5 et 6%_m de Cu.

De la même manière que pour les tests en AF, la perte d'efficacité de production de CO_2 au-delà de l'optimum dans les séries 2A, 2B et à $\text{Cu} = 8$ %_m dans la série 2C est attribuée à une baisse d'absorption des photons du fait de l'écrantage des espèces Cu_xO_y , mais également d'une hausse des recombinaisons des paires e^-/h^+ aussi induite par Cu_xO_y considéré alors comme défaut surfacique.

Qu'en est-il des autres produits gazeux formés lors de la valorisation d'AP ?

b. Production d'hydrocarbures C_{2+} et H_2

En plus du CO_2 , la dégradation de l'AP en l'absence d'oxygène aboutit à la formation d'hydrocarbures (C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10}) et/ou de H_2 . D'autres produits sous forme de faibles traces (<1 ppmv/h) ont également été détectés pour tous les échantillons : le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et l'acétaldéhyde CH_3CHO . Le CH_3CHO est considéré dans cette étude comme un marqueur de la présence d'oxygène, ce qui rend compte notamment du défaut d'étanchéité du réacteur.

Les productions des hydrocarbures C_{2+} et de dihydrogène sont présentées ci-après pour chacun des matériaux PL série 2.

Série 2A

La Figure V.8 présente la production d'hydrocarbures (éthane, éthylène, butane) et de H_2 des matériaux série 2A au cours du temps.

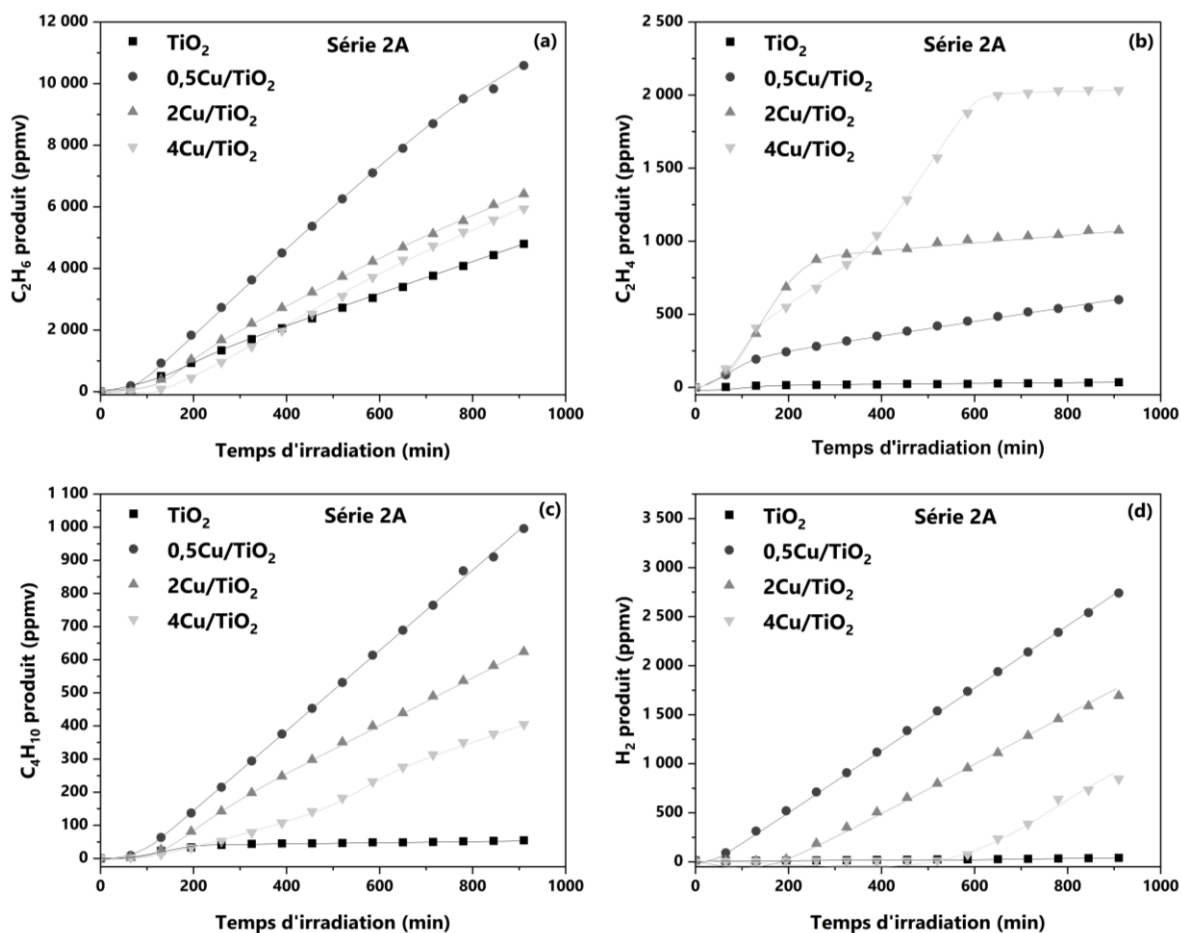


Figure V.8. Production de C_2H_6 (a), C_2H_4 (b), C_4H_{10} (c) et H_2 (d) à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres série 2A sous UVA en milieu anaérobie.

A partir de cette dernière figure, on établit les observations suivantes :

- (i) Plus le matériau est efficace en CO_2 (Figure V.7), plus il est également efficace et évolue rapidement vers la production de C_2H_6 , C_4H_{10} et H_2 corrélé à une formation de C_2H_4 faible ou nulle ;
- (ii) La production de C_2H_4 est fortement ralentie à environ 100 min, 200 min et 600 min pour les matériaux à 0,5, 2 et 4 %m de Cu respectivement (Figure V.8b). La production de H_2 apparaît à partir de ces mêmes temps (Figure V.8d) : cette transition C_2H_4/H_2 est très reproductible et a été préalablement observée en Chapitre III avec l'échantillon Cu/TiO_2-He ;
- (iii) Plus la teneur en cuivre est importante, plus la transition C_2H_4/H_2 apparaît tardivement (Figure V.8d).

Afin de mieux rendre compte des évolutions des produits gazeux dans le temps, la Figure V.9 présente divers graphes corrélant les différents produits majoritairement observés.

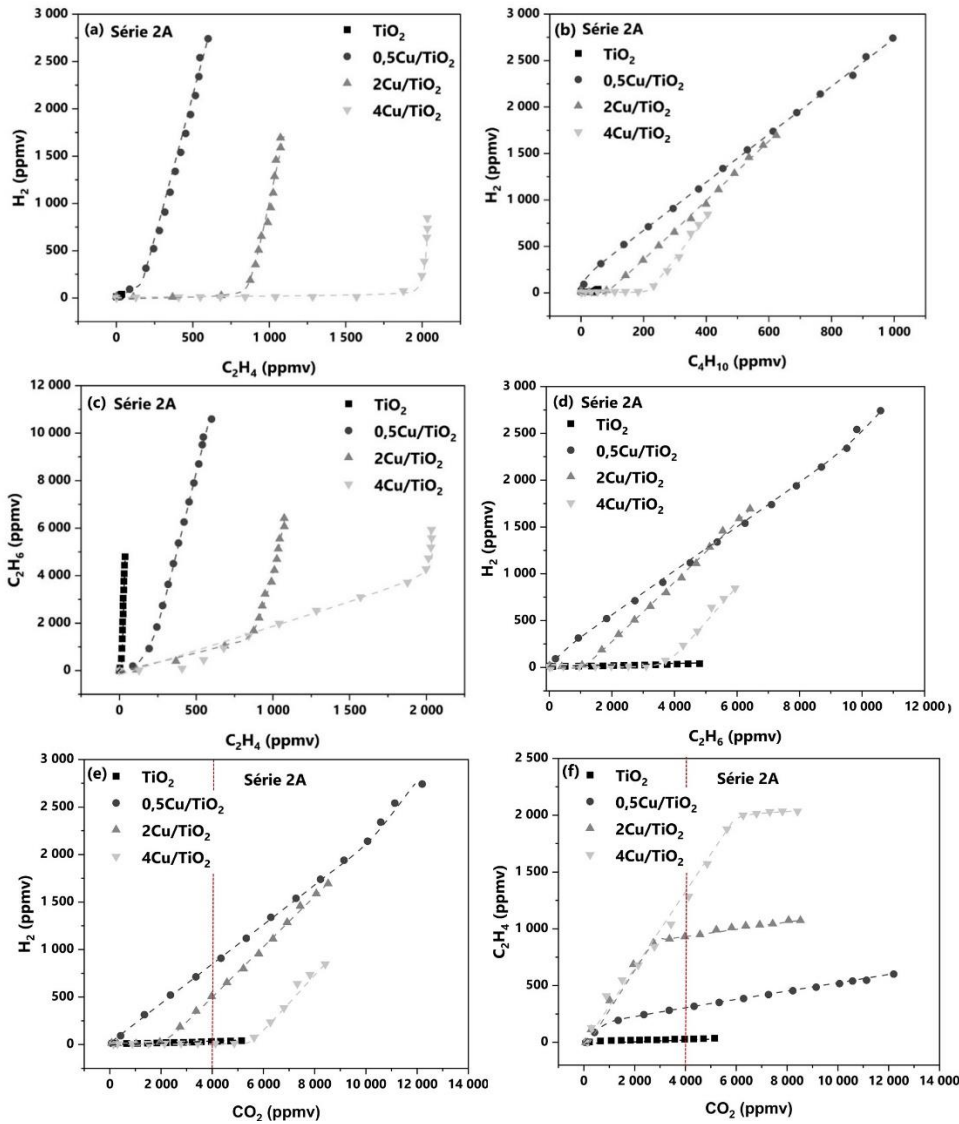


Figure V.9. Corrélations entre différents produits gazeux issus de la dégradation de l'AP par les matériaux série 2A sous UV en milieu inerte.

La Figure V.9a confirme que la production de C₂H₄ est fortement ralentie dès lors qu'il y a formation de H₂. La Figure V.9b qui montre la production de C₂H₆ en fonction de C₂H₄ a une allure très similaire à la Figure V.9a (H₂ en fonction de C₂H₄), ce qui va dans le sens d'une corrélation entre H₂ et C₂H₆. Cette corrélation est confirmée par la Figure V.9d. Il apparaît aussi une corrélation entre C₄H₁₀ et H₂ (Figure V.9b). Ainsi, il semble qu'il y ait bien une compétition entre C₂H₄ vs. H₂, C₂H₆ et C₄H₁₀.

Les Figure V.9e et Figure V.9f permettent de comparer respectivement les productions de H₂ et de C₂H₄ à même conversion en CO₂. Pour rappel, si l'on estime qu'une molécule d'AP qui réagit forme une molécule de CO₂ (Equations V.1-3), alors la quantité de CO₂ peut être assimilée à un marqueur de la conversion d'AP. Ainsi sur la Figure V.9e, il apparaît qu'à même conversion en CO₂ (exemple pour CO₂ = 4 000 ppmv, ligne verticale en pointillés rouges), la production de H₂ est favorisée dans les échantillons Cu/TiO₂-S2A. De même, à même conversion en CO₂ (Figure V.9f, exemple avec CO₂ = 4 000 ppmv, ligne verticale en pointillés rouges), on voit que les échantillons série 2A modifiés avec Cu améliorent fortement la

sélectivité en C_2H_4 . La production en éthylène augmente avec la teneur en cuivre, à même conversion.

Le Tableau V.4 établit le bilan des productions et des sélectivités des gaz obtenus à partir de la dégradation de l'AP. Pour tous les échantillons série 2A testés (TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, $\text{Cu} = 0,5-4 \text{ \%m}$), les bilans en carbone calculés à partir des productions de CO_2 sont bouclés (carbone inconnu $< 10\%$). Etant donné que la décarboxylation de l'AP aboutit à la formation d'un radical éthyle, cela signifie que la quasi-totalité des espèces issues de ce radical ont été détectées par GC et qu'elles se trouvent donc en phase gazeuse.

Série 2B

La Figure V.10 présente la production d'hydrocarbures (éthane, éthylène, butane) et de H_2 des matériaux série 2B au cours du temps.

Globalement, on retrouve les mêmes tendances d'évolutions de production d'hydrocarbures et de H_2 **(i)**, **(ii)** et **(iii)** qu'en série 2A :

- (i)** L'échantillon le plus efficace en CO_2 ($0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$, Figure V.7), est également le matériau qui évolue le plus rapidement vers la production de C_2H_6 , C_4H_{10} et en particulier de H_2 , corrélé à une formation de C_2H_4 faible ou nulle ;
- (ii)** La production de C_2H_4 est fortement ralentie à environ 100 min et 200 min pour les matériaux respectivement à 0,5 et 2 %m de Cu (Figure V.10d), alors que la production de H_2 apparaît à partir de ces mêmes temps (Figure V.10b) : là encore on retrouve le phénomène reproductible de transition $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$;
- (iii)** La transition $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ survient dans les échantillons à faible teneur en cuivre ; à partir de 4 %m de Cu, cette transition n'apparaît pas sur le temps de l'analyse (910 min).

Ainsi cette fois-ci, contrairement à la série 2A, l'ajout de cuivre à partir de 4 %m semble conduire à une production de C_2H_4 globalement continue dans le temps, et en corrélation inhiber la production de H_2 .

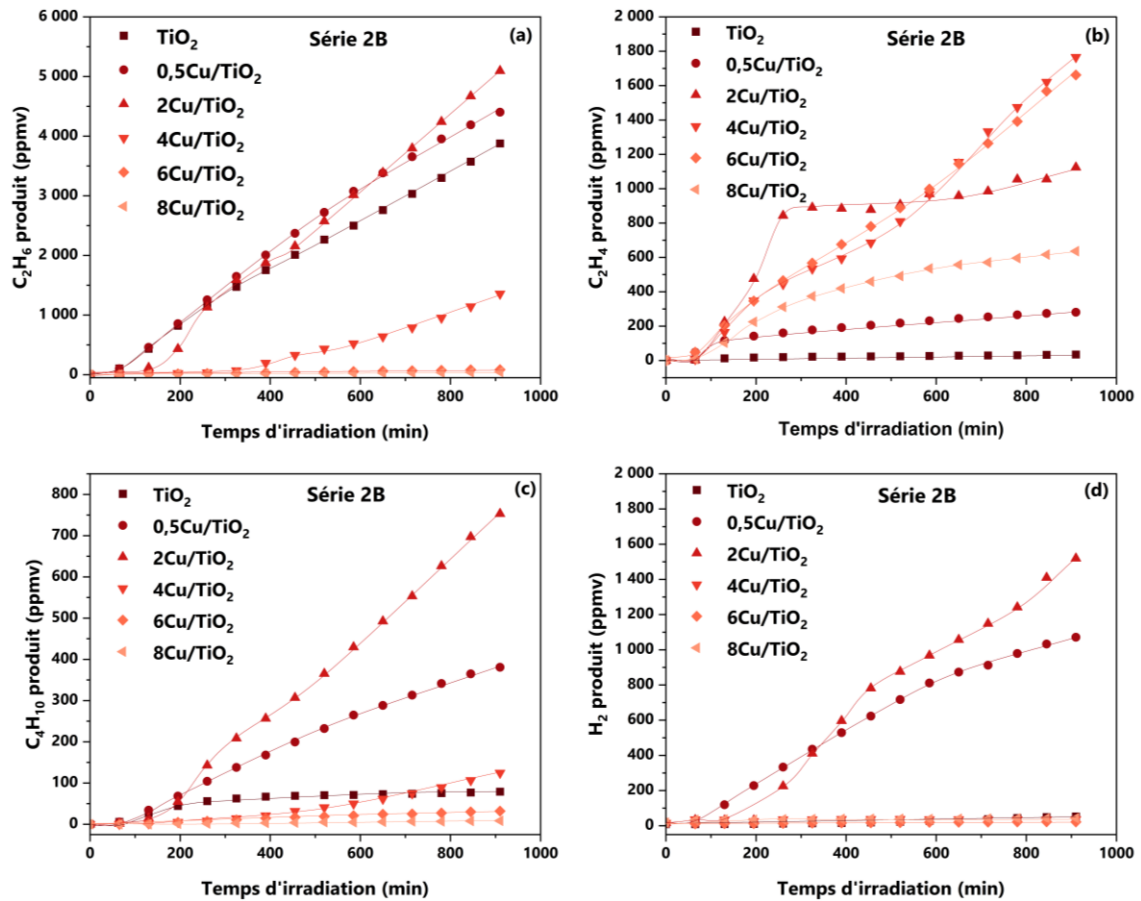


Figure V.10. Production de C_2H_6 (a), C_2H_4 (b), C_4H_{10} (c) et H_2 (d) à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres série 2B sous UVA en milieu anaérobie.

A l'instar de la série 2A, des corrélations entre les différents gaz majeurs produits avec les matériaux série 2B ont été établies. Ces graphes, présentés en Figure A.13 de l'Annexe A.V, établissent les mêmes corrélations que celles observées en série 2A, à savoir : corrélation entre C_2H_4 vs. H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} .

Les Figure V.11a et Figure V.11b permettent de comparer respectivement les productions de H_2 et de C_2H_4 à même conversion en CO_2 .

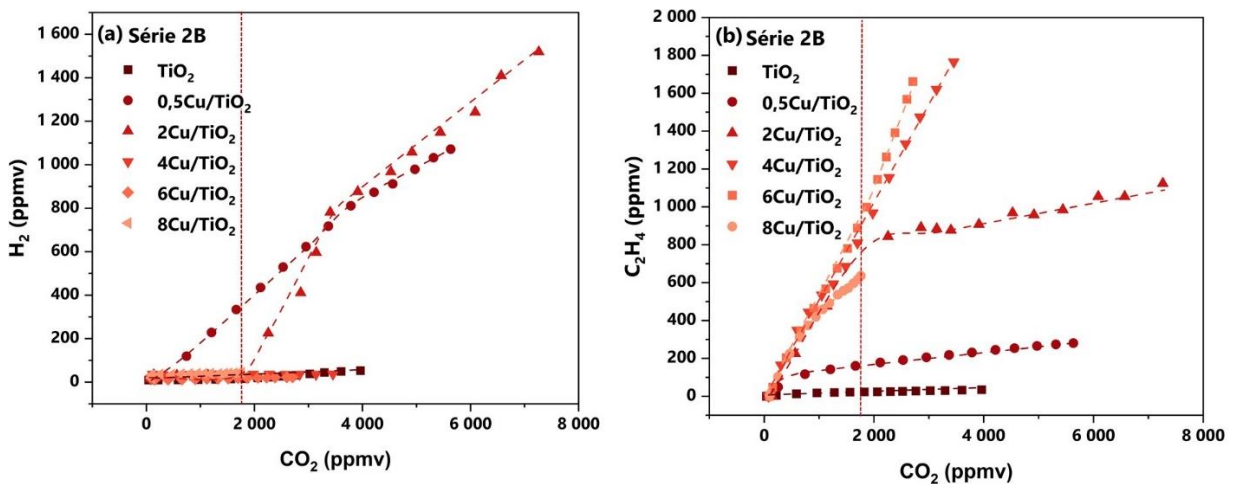


Figure V.11. Production de H_2 (a) et C_2H_4 (b) en fonction de CO_2 des échantillons série 2B.

Il apparaît qu'à même conversion en CO_2 (Figure V.11a, exemple pour $\text{CO}_2 = 1\ 800$ ppmv, verticale en pointillés rouges), la production de H_2 est favorisée dans les échantillons 0,5 et 2Cu/TiO₂-S2A. La Figure V.11b montre que pour ces mêmes échantillons, la production de C_2H_4 est très faible ou s'arrête alors qu'elle est favorisée pour les échantillons à 4 et 6 %m de Cu. A même conversion en CO_2 (Figure V.11b, exemple avec $\text{CO}_2 = 1\ 800$ ppmv, verticale en pointillés rouges), on voit que les échantillons série 2B modifiés avec Cu améliorent fortement la production en C_2H_4 .

Le Tableau V.4 montre que tous les bilans des échantillons entre 0 et 4 %m de cuivre sont bouclés. Au-delà de 4 %m, ces bilans ne sont plus bouclés (carbone inconnu > 30%). De ce fait, il semblerait que l'ajout de cuivre à forte teneur (6 et 8 %m) dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2B induise la formation de nouveaux produits qui restent en solution et conduisent aux bilans gazeux incomplets.

Série 2C

Enfin, la Figure V.12 présente la production d'hydrocarbures (éthane, éthylène, butane) et de H_2 des matériaux série 2C au cours du temps.

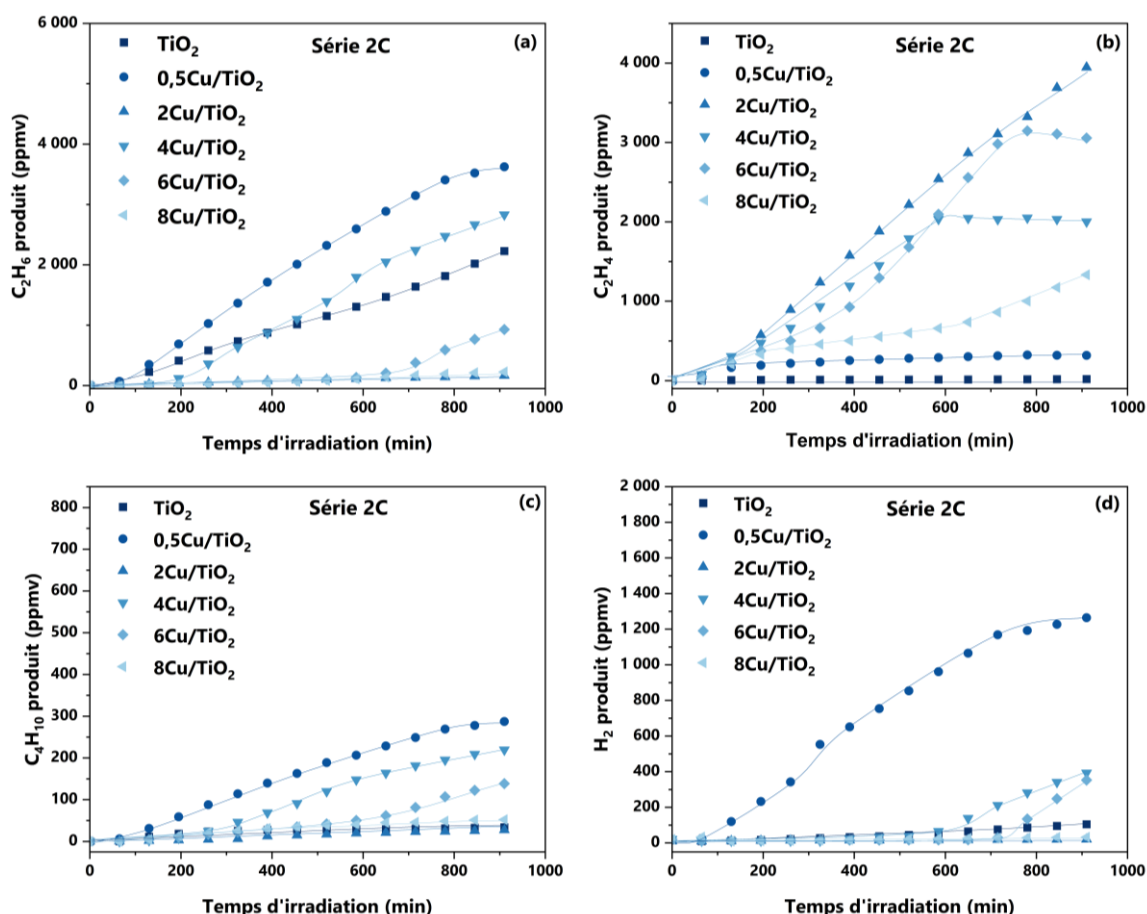


Figure V.12. Production de C_2H_6 (a), C_2H_4 (b), C_4H_{10} (c) et H_2 (d) à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres série 2C sous UVA en milieu anaérobie.

Globalement, les mêmes commentaires (i), (ii) et (iii) des séries 2A et 2B sont appliqués à la série 2C à quelques nuances près :

- (i) Quand bien même les échantillons $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ présentent un continuum de production de CO_2 (Figure V.7), on remarque que le matériau $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ qui est le plus efficace en C_2H_6 , C_4H_{10} et H_2 est le moins actif de la série 2C vis-à-vis de la formation de C_2H_4 ;
- (ii) La production de C_2H_4 est fortement ralentie à des temps d'environ 100 min, 700 min et 800 min pour les matériaux à respectivement 0,5, 4 et 6 %m de Cu (Figure V.12b). Au contraire, la production de H_2 apparaît à partir de ces mêmes temps (Figure V.12d) ;
- (iii) La transition $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ survient dans les échantillons à faible teneur en cuivre (0,5 %m), mais aussi à teneur en cuivre « intermédiaire » à 4 et 6 %m de Cu. A forte teneur en Cu (8 %m), seules des traces de H_2 ont été détectées sur le temps de l'analyse (910 min).

Ainsi, l'ajout de cuivre à partir de 4 %m semble totalement inhiber la production de H_2 au profit d'une production de C_2H_4 globalement continue dans le temps.

Des graphes corrélant les principales espèces gazeuses détectées sont présentés en Figure A.14 de l'Annexe A.V. De manière générale, ces graphes rendent compte des mêmes corrélations établies en séries 2A et 2B, à savoir : corrélation entre C_2H_4 vs. H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} .

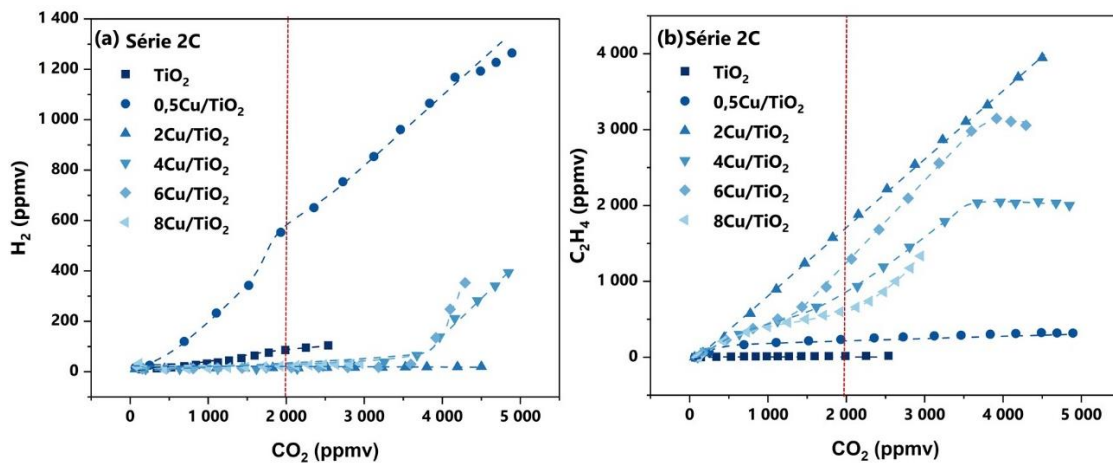


Figure V.13. Production de H_2 (a) et C_2H_4 (b) en fonction de CO_2 des échantillons série 2C.

Les Figure V.13a et Figure V.13b permettent de comparer respectivement les productions de H_2 et de C_2H_4 à même conversion en CO_2 . Ainsi sur la Figure V.13a, il apparaît qu'à même conversion en CO_2 (exemple pour $\text{CO}_2 = 2\ 000$ ppmv, verticale en pointillés rouges), la production de H_2 est maximale pour l'échantillon $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. Elle est au contraire minimale vis-à-vis de la production de C_2H_4 (Figure V.13b). De plus, on observe bien qu'à même conversion en CO_2 (Figure V.13b, exemple avec $\text{CO}_2 = 2\ 000$ ppmv, verticale en pointillés rouges), les échantillons série 2C modifiés avec Cu améliorent fortement la sélectivité en C_2H_4 .

En ce qui concerne les bilans en carbone (Tableau V.4), ils sont bouclés pour tous les échantillons mis à part à très forte teneur en cuivre (8 %m). Ainsi, tout comme il a été constaté dans les échantillons sérié 2B, il semble qu'une forte teneur en cuivre conduise à la formation de nouveaux produits présents en solution.

c. Bilans des séries 2A, 2B et 2C

Le Tableau V.4 résume les productions ainsi que les sélectivités des principales espèces gazeuses formées au cours de la dégradation de l'acide propionique par les échantillons série 2 PL.

La Figure V.14 compare graphiquement l'évolution des productions et des sélectivités $C_2H_4/C_xH_yO_z$ en fonction de la teneur en cuivre des matériaux série 2 PL.

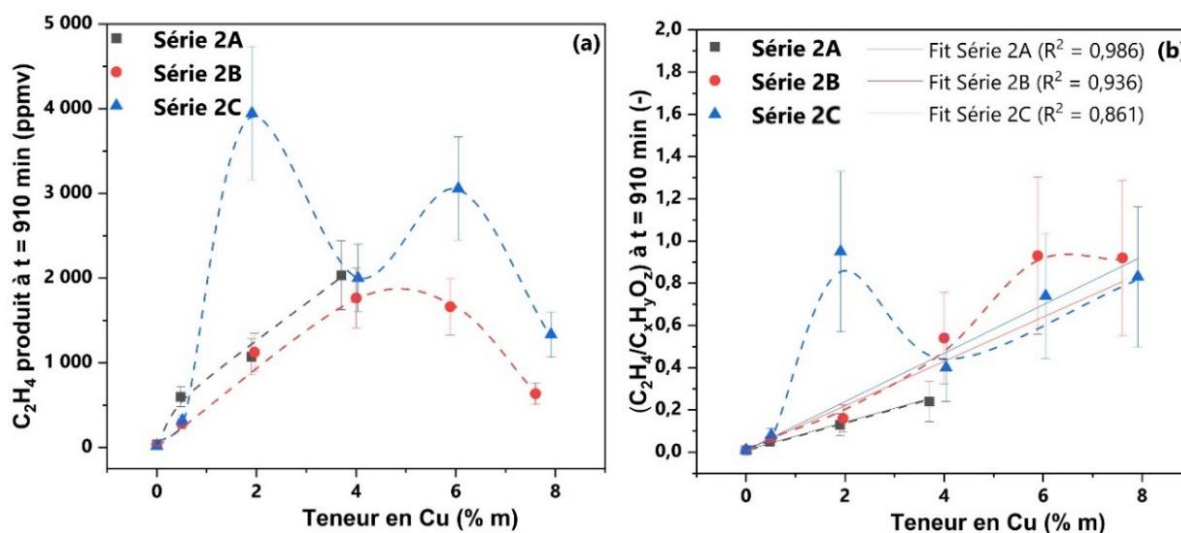


Figure V.14. Comparaison des productions de C_2H_4 (a) et des sélectivités $C_2H_4/C_xH_yO_z$ (b) au bout de 910 min de réaction photocatalytique d'AP par les échantillons série 2 selon leur teneur en cuivre (Les ratios $C_2H_4/C_xH_yO_z$ permettent de rendre compte de la sélectivité en éthylène par rapport aux produits gazeux détectés lorsque les bilans ne sont pas bouclés (C inconnu > 30%).

On observe que dans tous les cas, l'ajout de cuivre améliore la production de C_2H_4 par rapport au TiO_2 seul (Tableau V.4 et Figure V.14a). Cette amélioration se retrouve également au niveau des sélectivités C_2H_4/CO_2 (Tableau V.4) et $C_2H_4/C_xH_yO_z$ (Tableau V.4 et Figure V.14b). Dans l'ensemble, les sélectivités $C_2H_4/C_xH_yO_z$ augmentent avec la teneur en cuivre (Figure V.14b), exception faite du matériau série 2C à avec Cu = 2 %m (2Cu/ TiO_2 -S2C = Cu/ TiO_2 -Ar).

Ce dernier échantillon avait été initialement élaboré au cours de la série 1 PL. Malgré des conditions expérimentales identiques (puissance laser, paramètres pyrosol), il se pourrait qu'entre les séries 1 et 2, la focalisation du laser légèrement changée, impactant ainsi la morphologie et la performance en photocatalyse des matériaux. C'est également l'échantillon 2Cu/ TiO_2 -S2C qui est le plus efficace en éthylène sur tous les matériaux PL testés, avec une production linéaire de 260 ppmv/h et une sélectivité C_2H_4/CO_2 de 88% (contre 1% avec TiO_2).

Tableau V.4. Bilans de la dégradation d'AP (1 %vol) par les poudres série 2 sous UVA en milieu anaérobie.

Type d'échantillon	Nom de l'échantillon (série 2)	Production au bout de 910 min d'irradiation (ppmv)					C_2H_6	C_2H_4	C_2H_4	$2C_4H_{10}$	$2H_2$	C inconnu (%) ^a
		CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	H_2	$/CO_2$	$/CO_2$	$/C_xH_yO_z$	$/CO_2$	$/CO_2$	
							(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2A	5 144	4 801	36	55	41	93	1	1	2	2	4
	0,5Cu/TiO₂-S2A	12 199	10 591	601	996	2 741	87	5	5	16	45	-8
	2Cu/TiO₂-S2A	8 525	6 418	1 074	624	1 694	75	13	13	15	40	-3
	4Cu/TiO₂-S2A	8 411	5 937	2 034	405	846	71	24	24	10	20	-4
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	TiO₂-S2B	3 963	3 877	35	79	53	98	1	1	4	3	-3
	0,5Cu/TiO₂-S2B	5 633	4 402	280	381	1 071	78	5	6	14	38	3
	2Cu/TiO₂-S2B	7 264	5 096	1 124	753	1 519	70	15	16	21	42	-6
	4Cu/TiO₂-S2B	3 453	1 355	1 765	124	37	39	51	54	7	2	2
	6Cu/TiO₂-S2B	2 707	85	1 662	32	22	3	61	93	2	2	33
	8Cu/TiO₂-S2B	1 759	44	636	8	43	3	36	92	1	5	60
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	TiO₂-S2C	2 538	2 228	19	34	105	88	1	1	3	8	9
	0,5Cu/TiO₂-S2C	4 893	3 624	318	287	1 265	74	7	8	12	52	8
	2Cu/TiO₂-S2C^b	4 501	165	3 946	27	20	4	88	95	1	1	7
	4Cu/TiO₂-S2C	4 847	2 831	2 002	219	393	58	41	40	9	16	-9
	6Cu/TiO₂-S2C	4 293	929	3 057	138	353	22	71	74	6	16	1
	8Cu/TiO₂-S2C	2 949	225	1 333	52	32	8	45	83	4	2	43

^a Calculs réalisés à partir des productions à t = 910 minutes d'irradiation.

^b Echantillon initialement étudié en Chapitre III (2Cu/TiO₂-S2C série 2 = 2Cu/TiO₂-Ar série 1). Le test photocatalytique présenté en Chapitre III a été reproduit ici en Chapitre V et est très reproductible, avec une sélectivité C_2H_4/CO_2 de 88% contre 85% en Chapitre III.

d. Discussion : effet de la teneur en cuivre

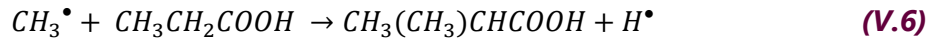
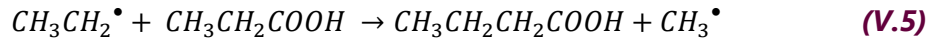
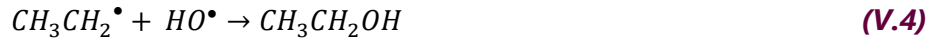
Nous avons pu observer l'effet de la teneur en cuivre dans les matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 2 sur la valorisation de l'AP. Il en ressort plusieurs tendances générales :

- Dans l'ensemble, **l'ajout de cuivre augmente la conversion de l'AP** au travers de la production de CO_2 . Ainsi, il semble que l'ajout d'espèces Cu_xO_y au TiO_2 améliore considérablement la réaction de décarboxylation photo-Kolbe sous UV (Equations V.1-3). Deux hypothèses peuvent expliquer l'amélioration de cette conversion :
 - **Hétérojonction $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$** : la présence d'une hétérojonction type CuO/TiO_2 et/ou $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ permet de décroître la recombinaison des paires e^-/h^+ générées sous UV par le TiO_2 [191,337,338]. Les e^- de la bande de conduction du TiO_2 sont transférés au CuO et/ou Cu_2O . Par ce transfert, les Cu_xO_y peuvent subséquemment être réduits en Cu_2O ou Cu^0 . Le changement de couleur observé en Figure V.6 atteste fortement ce phénomène de réduction ;
 - **Barrière Schottky Cu^0/TiO_2** : La réduction des espèces Cu_xO_y en Cu^0 métallique a pour conséquence l'apparition d'une barrière Schottky à l'interface métal/ TiO_2 [358]. Sous UV, les e^- situés dans la BC du TiO_2 sont transférées aux NPs de Cu^0 qui agissent comme un puits d'électrons et améliorent la séparation et le transfert des charges. L'activité photocatalytique donc est augmentée en raison d'une diminution des recombinaisons des charges e^-/h^+ [187,188].

La présence d'un optimum à 0,5 %m et 2 %m de Cu dans les séries 2A et 2B indique que, tout comme en acide formique, une concentration trop importante de NPs de Cu_xO_y a néanmoins des effets négatifs sur l'efficacité photocatalytique. En effet, il peut y avoir une réduction de l'absorption des photons par TiO_2 du fait de l'écrantage des NPs de Cu_xO_y qui n'absorbent pas les UV. De plus, trop de Cu_xO_y peut engendrer des recombinaisons accrues des paires e^-/h^+ sur les NPs de Cu_xO_y (défauts surfaciques). Dans le cas particulier de la série 2B, la présence de gros agrégats de $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (> 40 nm) et des impuretés carbonées ont été détectées en Chapitre IV au sein des matériaux lorsque $\text{Cu} > 2\%m$; ces éléments favorisant la recombinaison des paires e^-/h^+ du TiO_2 peuvent expliquer la perte d'activité observée lors de la production de CO_2 .

- La présence de **cuivre améliore drastiquement la production et les sélectivités en C_2H_4** . D'après les caractérisations en spectroscopie UV-visible (Chapitre IV), ce cuivre était sous forme d'espèces Cu_xO_y . Dans tous les cas, les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ surpassent le TiO_2 seul vis-à-vis de l'éthylène :
 - **Production de C_2H_4** : jusqu'à 4-6 %m de Cu, la production de C_2H_4 avait tendance à augmenter de façon plus ou moins linéaire. Au-delà ($\text{Cu} = 6-8\%m$), elle diminue. Trois raisons principales peuvent être évoquées : (1) « l'effet écran » des NPs de Cu_xO_y sur l'absorption des UV par TiO_2 ; (2) l'augmentation de défauts surfaciques dans Cu_xO_y favorisant les recombinaisons e^-/h^+ ; (3) l'apparition de nouveaux produits en phase liquide. Sur ce dernier point, nous avons vu que les bilans n'étaient plus bouclés à haute concentration en Cu (6-8 %m). Il se pourrait qu'à ces

niveaux de concentration, la réaction du radical éthyle soit déplacé vers la production par exemple d'acides organiques et/ou d'alcools [219,229,360]. Une présence accrue de cuivre pourrait aussi augmenter les réactions du radical éthyle avec $\bullet OH$, avec AP ou d'autres radicaux alkyles. A titre d'exemples, quelques réactions possibles de formation d'alcools et d'acides organiques sont décrites ci-après (une multitude d'équations peut être envisagée, un aperçu est présenté en Annexe VI) [219,227] :



- **Sélectivités C_2H_4/CO_2 et $C_2H_4/C_xH_yO_z$** : en présence de Cu_xO_y/TiO_2 , si l'augmentation de la production d'éthylène est notamment attribuée à une meilleure décarboxylation de l'AP en radical éthyle, intermédiaire de la formation de C_2H_4 , il a également été vu que la réaction vers l'éthylène est plus sélective. La sélectivité C_2H_4/CO_2 a tendance à continuellement augmenter pour les échantillons dont le bilan en CO_2 est bouclé (hormis pour 2Cu/ TiO_2 -S2C). De même, les sélectivités $C_2H_4/C_xH_yO_z$ augmentent avec la teneur en cuivre (toujours exception faite de 2Cu/ TiO_2 -S2C). Ainsi, plus il y a de Cu_xO_y , plus les e^- de la BC du TiO_2 sont utilisés pour réduire ces espèces en Cu^+ et/ou Cu^0 . Le radical éthyle, ne pouvant plus réagir avec $H\bullet$ (formé par $H^+ + e^-$) est « contraint » de réagir avec h^+ :



On discutera plus amplement de cette équation, proposée initialement par Scandura *et al* [229], en partie V.3.

- D'autres tendances de comportement **(i)**, **(ii)** et **(iii)**, répétables entre série 2A, 2B et 2C ont été soulignées :

- Au sein d'une série, le photocatalyseur le plus efficace en CO_2 est également celui qui évolue le plus rapidement vers H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} **(i)** : cette tendance semble indiquer que plus le support de TiO_2 est actif en termes de génération et de séparation des charges e^-/h^+ , plus les espèces Cu_xO_y sont réduites en Cu^0 . Or Cu^0 est une espèce piègeuse d' e^- et constitue donc un site de réduction. De ce fait, les réactions avec $H\bullet$ sont favorisées :



Lorsque deux $H\bullet$ se recombinent pour former H_2 , les réactions de couplages entre radicaux éthyles en butane C_4H_{10} sont favorisées :



- L'apparition de H_2 semble inhiber la production de C_2H_4 **(ii)** : en présence de Cu^0 , les réactions impliquant les e^- sont favorisés – ceux-ci ne sont plus utilisés pour réduire les espèces Cu_xO_y . Les réactions avec e^- étant beaucoup plus rapides qu'avec h^+ [95],

cela explique que les réactions des Equations V.8-11 sont favorisées au détriment de l'Equation V.7.

- Plus la quantité en Cu_xO_y est importante, plus la production de H_2 semble retardée dans le temps (iii) : cet effet serait directement lié au phénomène de photo-réduction de Cu_xO_y en métal Cu^0 , site de la production de H_2 . L'acide propionique ainsi que les radicaux issus de la photocatalyse interagissent à la surface du photocatalyseur. De ce fait, une NP de Cu_xO_y doit être complètement réduite en Cu^0 sans couche de passivation pour former H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} .

Ces points montrent l'importance de la teneur en cuivre des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sur la valorisation de l'AP en C_2H_4 . Ils rendent également compte d'un nouveau critère, l'activité du TiO_2 pour la photo-génération de paires e^-/h^+ . Lors du Chapitre III, nous avons émis l'hypothèse que la production de C_2H_4 linéaire dans le temps (échantillon série 1 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Ar} = 2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$) était entre autres liée à l'organisation des Cu_xO_y non pas sous forme très dispersée, mais sous forme de NPs, qui permet de mieux résister à la photo-réduction complète en Cu^0 par les e^- de la BC du TiO_2 . Les échantillons série 2 ont été élaborés en pyrolyse laser de manière à favoriser une organisation des Cu_xO_y sous forme de NPs, mais avec des supports TiO_2 de tailles et de structures cristallines différentes. Cependant, si l'on prend l'exemple des matériaux à 2 %m de Cu, il semble que les échantillons série 2A et série 2B se réduisent sur le temps de l'analyse, mais non pour l'échantillon série 2C alors que les tailles des NPs de Cu_xO_y sont comparables (~ 2 nm).

Cela laisse donc entrevoir que le support TiO_2 est un second critère pour une production de C_2H_4 stable dans le temps. Son efficacité pourrait orienter la réaction de dégradation de l'AP soit vers H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} soit vers C_2H_4 selon ses capacités à réduire les NPs de Cu_xO_y . Afin de confirmer l'effet du support TiO_2 sur la sélectivité de la réaction, la valorisation de l'AP a par la suite été étudiée sur les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2\text{-IMP}$.

V.2.2. Effet du support de TiO_2 des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ IMP pour la dégradation de l'AP

Des photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenus par imprégnation ont aussi été examinés pour la dégradation de l'acide propionique. L'objectif est de déterminer l'effet du support de TiO_2 (structure cristalline) sur la production et la sélectivité des gaz obtenus à partir d'AP. Aussi, en complément des tests présentés en V.2.1 sur les échantillons PL, la comparaison des productions entre support TiO_2 et matériau $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ associé permettra de statuer sur l'effet de l'ajout de cuivre Cu_xO_y sur la valorisation d'AP.

a. Résultats des tests photocatalytiques

La Figure V.15a présente les productions de CO_2 obtenues à partir de la dégradation de l'AP avec les matériaux $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$. La Figure V.15b permet de comparer graphiquement les

niveaux de production de CO_2 de ces photocatalyseurs en fin d'expérience avec les matériaux TiO_2 supports.

Les supports TiO_2 commerciaux A0 et A100 n'ont pas été testés du fait des faibles productions obtenues avec $2\text{Cu}/\text{A0-IMP}$ et $2\text{Cu}/\text{A100-IMP}$. Autrement, on observe que l'ajout de cuivre améliore fortement la décarboxylation de l'AP par rapport aux références TiO_2 PL (Figure V.15b). Ce résultat avait également été constaté dans les échantillons $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-PL}$ et confirme l'effet bénéfique de l'ajout de Cu_xO_y pour la décarboxylation de l'AP.

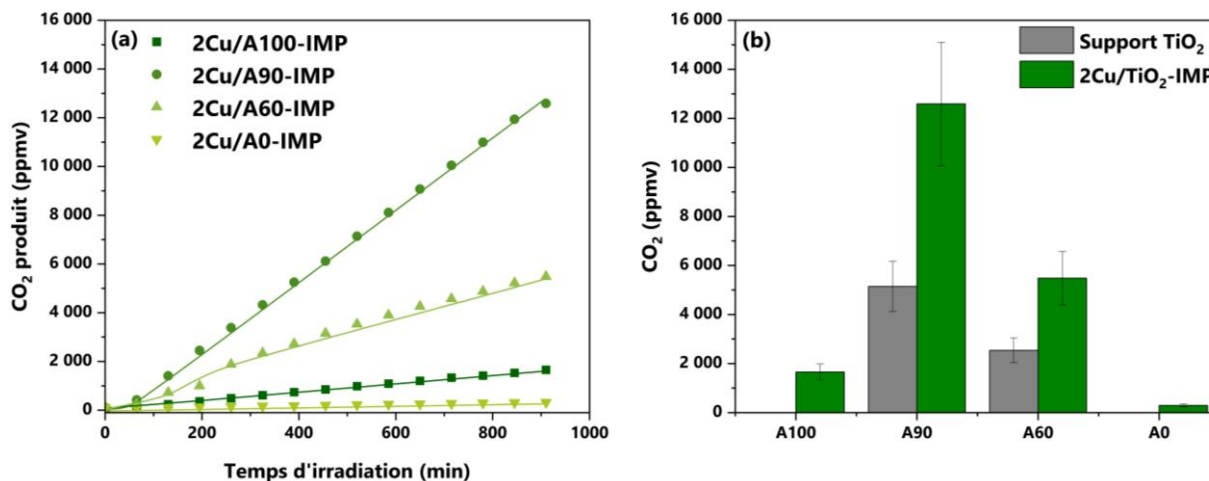


Figure V.15. Production de CO_2 à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ (a) ; Comparaison des productions de CO_2 à $t = 910$ min entre supports TiO_2 et matériaux $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$. Les matériaux $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ sont comparés à leur référence TiO_2 : A90 ($\text{TiO}_2\text{-S2A}$) avec $2\text{Cu}/\text{A90-IMP}$; A60 ($\text{TiO}_2\text{-S2C}$) avec $2\text{Cu}/\text{A60-IMP}$ (b). Les supports TiO_2 commerciaux A0 et A100 n'ont pas été testés en AP.

A teneur en cuivre équivalente, la Figure V.15b montre que la nature du support, ici la structure cristalline de TiO_2 , a un effet très significatif sur la dégradation d'AP. On observe l'ordre de performance suivant :

$$2\text{Cu}/\text{A90-IMP} > 2\text{Cu}/\text{A60-IMP} > 2\text{Cu}/\text{A100-IMP} > 2\text{Cu}/\text{A0-IMP}$$

Ce classement est le même établi pour les supports TiO_2 vis-à-vis de la dégradation de l'AF. Ainsi, pour des surfaces spécifiques comparables, les matériaux élaborés sur les supports TiO_2 commerciaux A100 et A0 sont moins performants que ceux sur les TiO_2 obtenus par PL (A90 et A60). Tout comme en AF, le mélange anatase/rutile, en particulier le mélange 90/10 semble améliorer drastiquement l'activité photocatalytique contrairement aux phases anatase et rutile pures.

La comparaison des matériaux $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-IMP}$ avec leurs homologues $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-PL}$ n'a pas été effectuée pour les mêmes raisons qu'énoncées en V.1.2.

La Figure V.16 présente les hydrocarbures et le H_2 formés au cours de la valorisation d'AP par les photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2\text{-IMP}$. On retrouve les observations suivantes :

- (i) Plus le matériau est efficace en CO_2 (Figure V.15a), plus il évolue rapidement pour la production de H_2 , de C_2H_6 et de C_4H_{10} ;

- (ii) Lorsque la production de C_2H_4 est fortement ralentie à environ 100 min et 300 min respectivement pour les matériaux 2Cu/A90-IMP et 2Cu/A60-IMP (Figure V.8b), la production de H_2 apparaît à partir de ces mêmes temps (Figure V.16d).

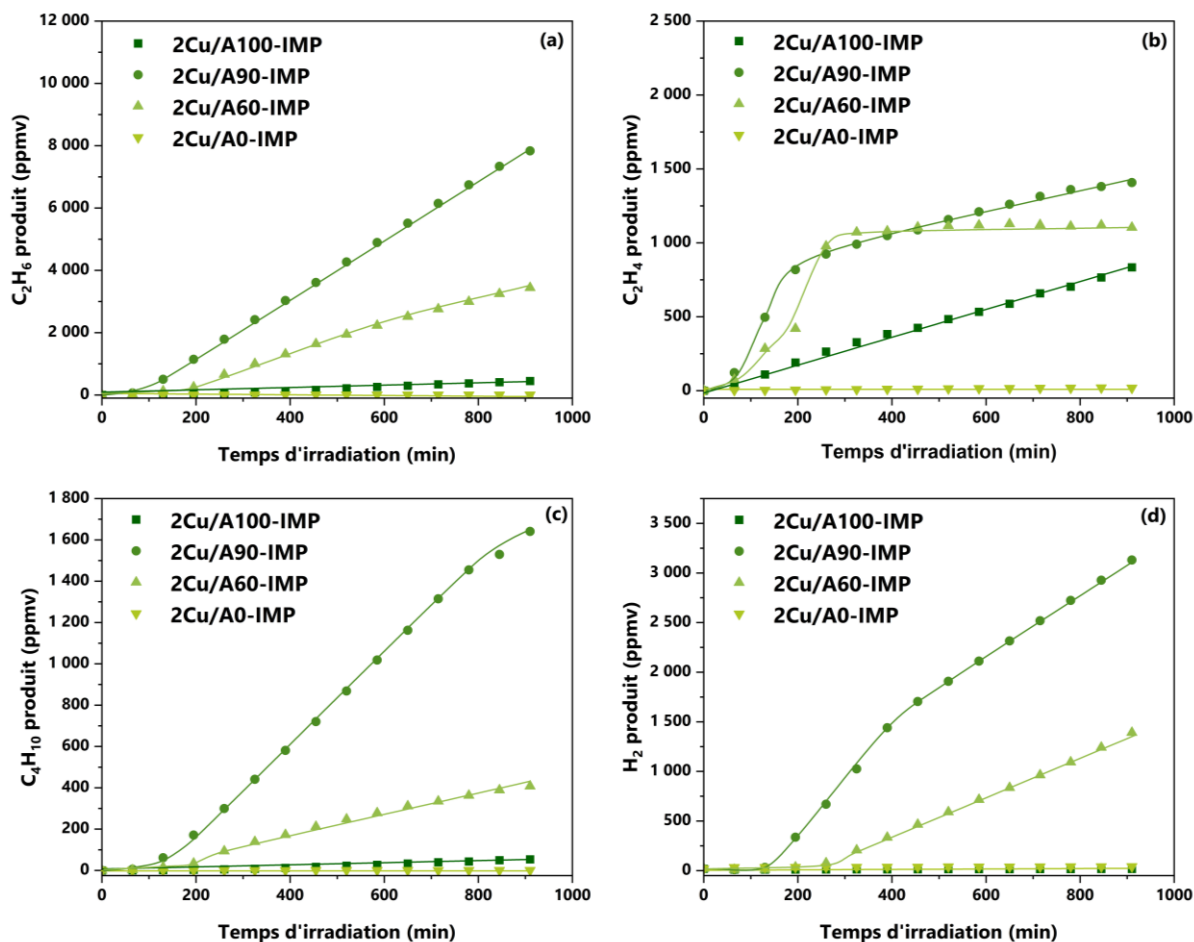


Figure V.16. Production de C_2H_6 (a), C_2H_4 (b), C_4H_{10} (c) et H_2 (d) à partir de la dégradation photocatalytique d'AP (1 %vol) par les poudres Cu_xO_y/TiO_2 -IMP sous UVA en milieu anaérobie.

Les évolutions de H_2 et de C_2H_4 en fonction de CO_2 des matériaux à l'étude sont fournies en Figure A.15 de l'Annexe V afin de faciliter la comparaison des productions des gaz à même conversion en CO_2 .

Le Tableau V.5 établit le bilan des produits gazeux formés lors de la dégradation de l'AP par les matériaux 2Cu/ TiO_2 -IMP.

Tableau V.5. Bilans de la dégradation d'AP (1 %vol) par les poudres Cu_xO_y/TiO_2 -IMP sous UVA en milieu anaérobie.

Nom de l'échantillon (série IMP)	Production au bout de 910 min d'irradiation (ppmv)					C_2H_6 / CO_2 (%) ^a	C_2H_4 / CO_2 (%) ^a	C_2H_4 / $C_xH_yO_z$ (%) ^a	$2C_4H_{10}$ / CO_2 (%) ^a	$2H_2$ / CO_2 (%) ^a	C inconnu (%) ^a
	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	H_2						
2Cu/A100-IMP	1 656	479	834	54	18	29	50	62	6	2	16
2Cu/A90-IMP	12 589	7 337	1 408	1 529	3 131	58	11	13	24	50	0
2Cu/A60-IMP	5 482	3 441	1 104	408	1 391	63	20	22	15	51	2
2Cu/A0-IMP	292	3	19	0	41	1	7	78	0	28	92

Dans l'ensemble, les bilans sont bouclés hormis pour l'échantillon 2Cu/A0-IMP, où le taux de carbone inconnu est très important (>90%). Ce taux peut être expliqué par la faible photoactivité de cet échantillon à base de rutile pour la décarboxylation de l'AP. En effet, les niveaux de CO_2 quantifiés au cours du temps sont très faibles par rapport aux autres matériaux testés (292 ppmv à $t = 910$ min soit 15 ppmv/h) : à ce niveau de production, il est difficile de faire la distinction entre le CO_2 réellement issu de l'AP ou le CO_2 résultant de micro-fuites dans le photoréacteur. Cette incertitude de mesure du CO_2 se répercute ainsi dans l'estimation du taux de carbone inconnu établi par rapport au CO_2 formé (Chapitre II.3.3).

Du fait de leur meilleure efficacité en décarboxylation, les échantillons 2Cu/A90-IMP et 2Cu/A60-IMP sont les plus efficaces en termes de production de C_2H_4 . Néanmoins ces productions ne sont pas continues dans le temps (ii). De plus, on remarque que la sélectivité en éthylène $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ est maximisée dans les échantillons imprégnés sur les supports commerciaux ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \sim 60\text{-}80\%$) par rapport aux échantillons imprégnés sur les supports PL ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \sim 10\text{-}20\%$).

b. Discussion : effet de la structure cristalline

Les résultats obtenus sur les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP vont dans le sens de nos premières hypothèses formulées dans le cadre de l'étude des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -PL pour la valorisation de l'AP en C_2H_4 :

- **L'ajout de Cu_xO_y améliore la décarboxylation de l'AP** en CO_2 , H^+ et radical CH_3CH_2^* (imprégnations sur les supports PL A90 et A60) : tout comme les échantillons PL, ce résultat est attribué à l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ainsi qu'à la barrière Schottky Cu^0/TiO_2 qui améliorent la séparation des charges h^+/e^- du TiO_2 ;
- **Le support de TiO_2** et en particulier sa structure cristalline a un impact sur la production et la sélectivité des produits gazeux **en présence de Cu_xO_y** :
 - De façon similaire aux tests en AF, le rutile pur est le support le moins actif, suivi de l'anatase pur (échantillons commerciaux). Le rutile est particulièrement peu actif pour la décarboxylation de l'AP. Un mélange anatase/rutile dans les échantillons préparés par PL, en particulier un mélange 90/10 environ favorise la production de CO_2 . Ce résultat est attribué à la présence d'une hétérojonction anatase-rutile qui délocalise les e^- de la BC de l'anatase vers la BC du rutile, diminuant ainsi les recombinaisons des paires e^-/h^+ [162].
 - Les supports les plus actifs (mélanges anatase + rutile) pour la conversion de l'AP conduisent à des niveaux productions de C_2H_4 plus importantes comparées aux supports anatase et rutile purs en fin d'analyse ($t = 910$ min). Toutefois, dans le cas des supports très actifs, les productions d'éthylène stagnent au bout de plusieurs heures sous UV, ce qui n'est pas le cas pour les autres supports peu efficaces en CO_2 . De plus, à faible conversion en CO_2 , la sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ est maximisée. Ces résultats vont dans le sens que plus le TiO_2 est efficace dans la génération et la

séparation de e^-/h^+ , plus les espèces Cu_xO_y sont rapidement réduites en Cu^0 : dès lors, la formation de C_2H_4 est fortement ralentie au profit de H_2 , C_2H_6 et C_4H_{10} .

Quelques points de vigilance sont à énoncer : les supports TiO_2 commerciaux n'ont pas été testés dans cette étude ; de plus, les matériaux imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP ont été obtenus à partir de supports TiO_2 issus de deux méthodes de synthèse distinctes (supports TiO_2 PL ou commerciaux).

V.2.3. Conclusion intermédiaire

L'étude des paramètres « teneur en cuivre » et « influence du support TiO_2 » pour la valorisation photocatalytique de l'acide propionique a montré qu'il s'agissait de deux critères décisifs pour la production d'éthylène. En effet, l'ajout d'espèces oxydées Cu_xO_y améliore la production de CO_2 *i.e.* la conversion de l'AP ainsi que la production et la sélectivité en C_2H_4 . Il est vérifié qu'à même conversion en CO_2 , l'ajout de nanoparticules de Cu_xO_y sur TiO_2 améliore drastiquement la production de C_2H_4 . Une tendance générale est que la sélectivité en éthylène augmente avec la teneur en cuivre des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ par rapport aux autres gaz détectés. Cependant, à forte teneur en cuivre, la conversion de l'AP décroît, ce qui semble correspondre à une diminution de l'absorption photonique ainsi que de la séparation des charges h^+/e^- . Il s'avère également qu'une forte concentration de Cu au sein des photocatalyseurs déplace la réaction au profit de la formation de nouveaux produits en phase liquide (par exemple alcools ou acides organiques). Parmi les supports TiO_2 testés, il a été montré qu'un support particulièrement actif vis-à-vis de la dégradation de l'AP en CO_2 présentait une faible sélectivité en C_2H_4 . Au contraire, un support moins actif favorise une sélectivité plus importante en C_2H_4 . L'activité photocatalytique du TiO_2 (production de CO_2) semble ainsi régir la vitesse de réduction de Cu_xO_y en Cu^0 , ayant pour conséquence l'apparition d'un ralentissement de la production de C_2H_4 sur le temps des expériences de photocatalyse.

En conclusion, outre la présence de Cu_xO_y sous forme de NPs, la cinétique de la réaction de dégradation de l'acide propionique semble orienter le mécanisme réactionnel vers la synthèse de l'éthylène. Parmi les matériaux, c'est toujours l'échantillon $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -S2C (initialement synthétisé lors de la série 1 PL) qui est le plus efficace en éthylène sur tous les matériaux testés, avec une production linéaire de 260 ppmv/h et une sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ de 88% (contre 1% avec TiO_2). Cette efficacité est attribuée à l'organisation des espèces Cu_xO_y sous forme de NPs, mais également au support TiO_2 dont la taille (~ 30 nm) et la structure cristalline (53% anatase, probablement un peu de phase amorphe) favoriseraient un ralentissement de la réduction des Cu_xO_y en Cu^0 dans le temps de l'expérience.

Ces résultats laissent entrevoir des pistes de mécanisme vers la formation de cet alcène. Néanmoins, ces pistes soulèvent de nombreuses questions et se basent sur des hypothèses qui restent à vérifier. Notamment, le cuivre sous forme de métal Cu^0 inhibe-t-il la production de C_2H_4 ? Cette production de C_2H_4 est-elle vouée à ralentir sur des temps d'analyse plus longs ($t > 910$ min) du fait de la réduction progressive des espèces Cu_xO_y ? Nous tenterons par là

suite de vérifier une partie de ces hypothèses et de ces questionnements au moyen de tests photocatalytiques complémentaires.

V.2.4. Tests photocatalytiques complémentaires

a. Comparaison Pt/ TiO_2 avec Cu_xO_y/TiO_2

Contrairement au cuivre, des photocatalyseurs à base de TiO_2 modifiés par des métaux nobles (Pt, Au) ont déjà été testés pour le photoreforming de l'acide propionique. En rappel de l'état de l'art présenté en Chapitre I, Kraeutler et Bard avaient détecté pour la première fois la présence de C_2H_4 avec Pt/ TiO_2 , sans pour autant quantifier précisément l'alcène [183]. Il s'agissait néanmoins d'un produit formé minoritairement devant CO_2 et C_2H_6 . Scandura *et al* ont également étudié la dégradation de l'acide propionique à l'aide de catalyseurs Pt/ TiO_2 et Au/ TiO_2 sous UV [227]. Avec ces deux types de photocatalyseurs, les produits majoritaires étant également CO_2 et C_2H_6 . Avec Pt/ TiO_2 , il n'avait pas été détecté de C_2H_4 . Avec Au/ TiO_2 , l'éthylène avait été détecté mais toujours sous forme de traces ($C_2H_4/CO_2 = 2\%$ avec une vitesse de production de $0,19 \mu\text{mol/h}$).

Ici, il s'agit de tester notre référence $0,5Pt/TiO_2-S2C$ en acide propionique, afin de comparer la sélectivité en C_2H_4 avec notre système photocatalytique par rapport à la littérature. De plus, on comparera l'efficacité de l'échantillon $0,5Pt/TiO_2-S2C$ avec son homologue en Cu ($0,5Cu/TiO_2-S2C$) et le TiO_2 seul (TiO_2-S2C).

La Figure V.17 présente les productions et les sélectivités des gaz issus de la valorisation de l'AP (1 %vol) par ces photocatalyseurs. Dans l'ensemble, la production des gaz était linéaire sur le temps de l'expérience hormis pour C_2H_4 dans l'échantillon $0,5Cu/TiO_2-S2C$ (voir Figure V.8, vitesse de production ralentie dès 100 min de réaction).

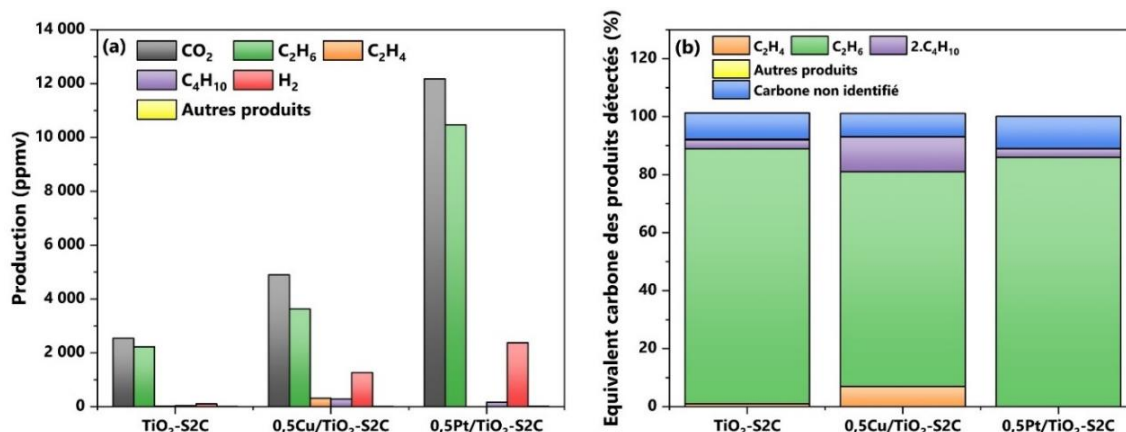


Figure V.17. Comparaison des productions de gaz issus de l'AP entre TiO_2 , $0,5Cu/TiO_2$ et $0,5Pt/TiO_2$ série 2C (a) ; Equivalent carbone (ratios CO_2) de chaque produit détecté en GC après 910 min d'irradiation UV. Les calculs sont réalisés considérant une molécule de CO_2 pour un produit C_2 (C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO) et 2 molécules de CO_2 pour un produit C_4 (C_4H_{10}) (b). AP = 1 %vol ; $0,5 \text{ g}_{cat}/L$.

Le Tableau V.6 résume le bilan des produits gazeux formés lors de la dégradation de l'AP par TiO_2 , $0,5Cu/TiO_2$ et $0,5Pt/TiO_2$ (série 2C).

Tableau V.6. Comparaison des bilans de la dégradation d'AP (1 %vol) par les poudres TiO_2 , $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ et $0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2$ série 2C sous UVA en milieu anaérobie.

Nom de l'échantillon (série IMP)	Production au bout de 910 min d'irradiation (ppmv)					C_2H_6	C_2H_4	C_2H_4	$2\text{C}_4\text{H}_{10}$	2H_2	C
	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	H_2	/CO ₂	/CO ₂	/C _x H _y O _z	/CO ₂	/CO ₂	inconnu
						(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a	(%) ^a
TiO₂-S2C	2 538	2 228	19	34	105	88	1	1	3	8	9
0,5Cu/TiO₂-S2C	4 893	3 624	318	287	1 265	74	7	8	12	52	8
0,5Pt/TiO₂-S2C	12 175	10 469	0	158	2 371	86	0	0	3	39	11

^a Calculs réalisés à partir des productions à t = 910 minutes d'irradiation.

A partir de ces éléments, on observe que :

- Pour chacun des trois photocatalyseurs étudiés, les bilans sont bouclés (carbone inconnu ~ 10%). Cela indique que la majorité des produits issus de la décarboxylation de l'AP a été identifiée, et donc que l'essentiel de ces produits est sous forme gazeuse ;
- L'échantillon $0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ est 4,8 fois plus efficace que la référence $\text{TiO}_2\text{-S2C}$ en termes de conversion de l'AP (*i.e.* production de CO_2), contre 1,9 fois plus efficace avec $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. On retrouve le même classement qui avait été établi pour la dégradation de l'AF, avec Pt co-catalyseur plus efficace que Cu_xO_y ;
- Dans tous les cas, les produits majoritaires sont CO_2 et C_2H_6 . Conformément à la littérature, la valorisation de l'AP n'a pas abouti à une production de C_2H_4 dans le cas de $0,5\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$;
- Enfin, le co-catalyseur Pt s'avère 22,6 fois plus actif par rapport au TiO_2 seul vis-à-vis de la production de H_2 , contre Cu_xO_y 12,0 fois plus actif.

Ainsi, on retrouve bien les résultats présentés dans la littérature, qui indique que le TiO_2 modifié par des co-catalyseurs de métaux nobles n'était pas favorable pour la production de C_2H_4 à partir d'AP. Le Pt est un métal connu pour être un co-catalyseur très efficace vis-à-vis de la production et la réduction de H^+ en H_2 [191,361,362]. Cela est dû à la capacité du Pt à mieux extraire les e^- issus du TiO_2 , en raison de son travail de sortie très élevé ($\varphi_{\text{Pt}} = 5,9$ eV pour le plan cristallin 111). En comparaison, le travail de sortie de Cu φ_{Cu} s'élève à 4,5 eV pour le plan 110 [299,359], ce qui explique pourquoi Pt/TiO_2 est plus efficace que Cu/TiO_2 . On retrouve également l'idée qu'un co-catalyseur métallique piège les électrons photogénérés par le TiO_2 et favorise la production de H_2 et C_2H_6 au détriment de la formation de C_2H_4 .

b. Tests de concentration en acide propionique

L'influence de la concentration en acide propionique a été testée sur l'échantillon $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$. L'objectif de ce test est de déterminer l'impact de la concentration en acide sur la formation de C_2H_4 . Ainsi en plus de la concentration d'AP usuelle à 1 %vol, deux concentrations à 0,1 %vol et 5,0 %vol d'AP ont été testées. Pour aucune de ces trois concentrations, il n'a été observé de ralentissement de la production de C_2H_4 et seules des traces de H_2 ont été détectées (< 2 ppmv/h).

Les productions des gaz photogénérés et leurs sélectivités sont comparées selon la concentration d'AP testée en Figure V.18.

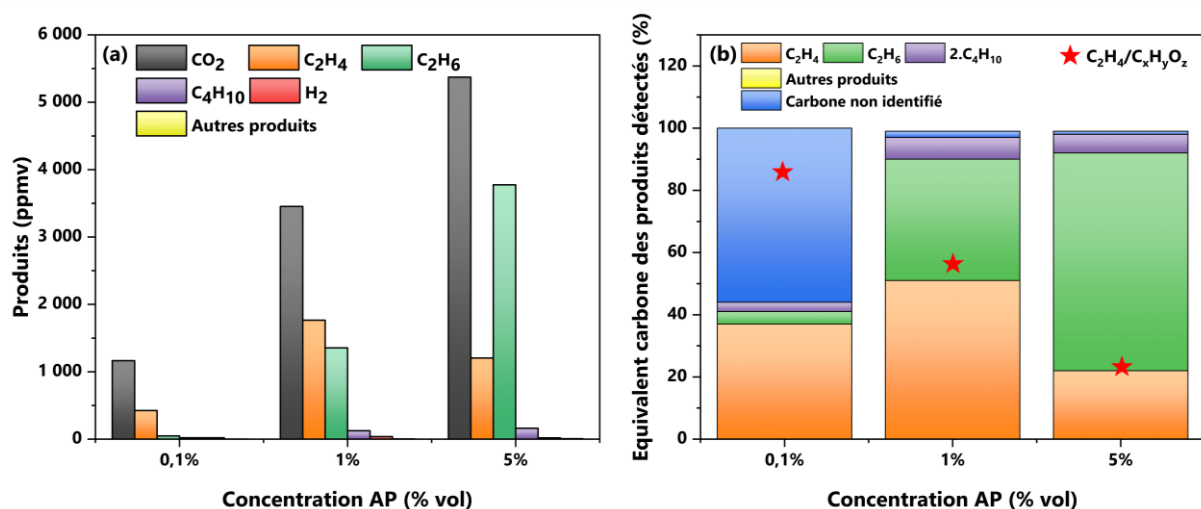


Figure V.18. Comparaison des productions de gaz issus de la valorisation de l'AP par $4Cu/TiO_2$ -S2B après 910 minutes sous UV (a) ; Equivalent carbone (ratios CO_2) de chaque produit détecté en GC après 910 min d'irradiation UV selon la concentration d'AP. Les calculs sont réalisés considérant une molécule de CO_2 pour un produit C_2 (C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO) et 2 molécules de CO_2 pour un produit C_4 (C_4H_{10}). La sélectivité $C_2H_4/C_{xH_yO_z}$ (%) est indiquée par des étoiles (b).

Le Tableau V.7 établit le bilan des produits gazeux formés lors de la dégradation de l'AP selon sa concentration initiale.

Tableau V.7. Comparaison des bilans de la dégradation d'AP à 0,1 vol%, 1,0 %vol et 5,0 %vol par $4Cu/TiO_2$ -S2B sous UVA en milieu anaérobie.

Concentration AP (%vol)	Production au bout de 910 min d'irradiation (ppmv)					C_2H_6	C_2H_4	C_2H_4	$2C_4H_{10}$	$2H_2$	C inconnu (%) ^a
	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	H_2	/ CO_2 (%) ^a	/ CO_2 (%) ^a	/ $C_{xH_yO_z}$ (%) ^a	/ CO_2 (%) ^a	/ CO_2 (%) ^a	
0,1%	1 164	47	426	20	20	4	37	86	3	3	56
1,0%	3 452	1 355	1 765	124	37	39	51	54	7	2	2
5,0%	5 372	3 775	1 204	163	19	70	22	23	6	1	1

^a Calculs réalisés à partir des productions à $t = 910$ minutes d'irradiation.

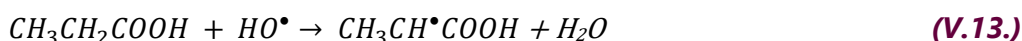
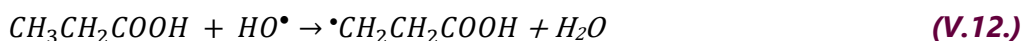
Dans l'ensemble, on observe que plus la concentration d'AP est importante, plus il y a de molécules d'AP qui conduisent à la production de CO_2 (Equations V.1-3) à même concentration en photocatalyseur (0,5 g_{cat}/L).

De manière intéressante, on remarque que les bilans sont bouclés à 1,0 et 5,0 %vol d'AP, mais pas à 0,1 %vol (Tableau V.7). En effet, on comptabilise plus de 50% de carbone inconnu à cette concentration plus diluée. Il semble donc qu'en plus des composés gazeux détectés en GC, d'autres produits sont formés en phase liquide lorsque la proportion en H_2O dans le milieu augmente. Betts *et al* ont également testé la concentration d'AP en vue de la formation d'alcanes avec TiO_2 (P25) [226]. De même, les auteurs ont constaté que la présence d' H_2O favorise la production de nouvelles espèces autres que des hydrocarbures. Nous avons donc regardé si d'autres produits en phase liquide étaient détectés par HPLC lorsque la concentration en AP est de 0,1 %vol. Sur le chromatogramme présenté en Annexe A.VII (Figure

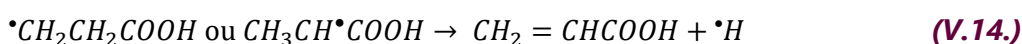
A.16), nous avons bien détecté la présence de nouveaux acides organiques dont l'acide acrylique $CH_2=CHCOOH$, confirmant qu'un milieu dilué favorise la formation de produits en phase liquide.

De plus, moins le milieu est concentré en AP (plus il y a d'eau), moins la réaction semble favoriser la sélectivité en C_2H_6 au profit de la production de C_2H_4 (Tableau V.7 et Figure V.18b). Cette tendance avait également été soulignée par Betts *et al* [226], qui concluent que la présence d'eau étant néfaste à la formation d'éthane, ce composé est formé directement par la réaction d'AP avec h^+ (Equation V.1). Au contraire, la présence accrue d'eau favorise présumément la formation de HO^\bullet (Equation V.2), radical qui pourrait favoriser la synthèse d'éthylène mais également la formation d'autres produits en phase aqueuse. Toutefois, on ne peut exclure la production d'éthane via la formation du radical éthyle par HO^\bullet (Equation V.3).

Ainsi, si HO^\bullet est formé, on peut envisager la formation de deux nouveaux radicaux en plus du radical éthyle $CH_3CH_2^\bullet$ (Equations V.3, V.12-13) [226] :



Ces deux nouveaux radicaux peuvent former l'éthylène via la formation d'acide acrylique, détecté auparavant par HPLC (Equations V.14-15) :

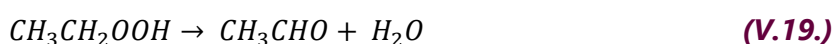
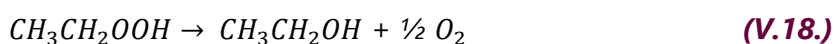


Néanmoins, la formation d'acide acrylique suppose la formation de $\bullet H$ qui, avec un second $\bullet H$ formerait H_2 . Or dans le présent cas, seules des traces de H_2 ont été détectées. D'autres possibilités de mécanisme de formation du C_2H_4 sont donc à envisager en présence de photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 .

Concernant toujours la formation de produits inconnus lorsque le milieu est dilué (AP = 0,1 %vol), il est possible que l'oxygène des oxydes Cu_xO_y participe à produire de nouveaux produits en phase aqueuse. L'oxygène est accepteur d'électrons et peut former un radical superoxyde (Equation V.16) [226] :

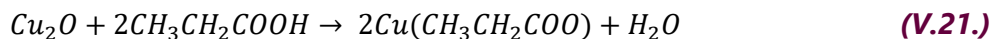
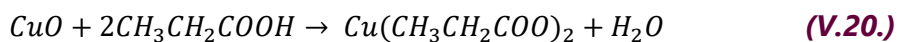


Ce radical superoxyde peut réagir avec le radical éthyle pour former une molécule CH_3CH_2OOH . Cette dernière molécule est instable et se redécompose ensuite en alcool (éthanol), ou aldéhyde (acétaldéhyde) (Equations V.17-19) :



Néanmoins, il n'a pas été détecté de production notable d'acétaldéhyde CH_3CHO pour chacune des concentrations testées.

En milieu acide, il est aussi probable que le cuivre sous forme oxydée passe en solution sous la forme de complexes (Equations V.20-21) :



Ainsi, plus le milieu est acide, plus le cuivre serait susceptible de passer en solution. Xu *et al* ont effectivement observé le passage du cuivre en solution à partir de CuO/TiO_2 au fur et à mesure que le pH baissait [363]. Gombac *et al* supposent également que le passage du cuivre de photocatalyseurs $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ est facilité en présence d'acides organiques [364]. Ce phénomène est désigné par le terme anglais « *leaching* » dans la littérature, qu'on pourrait traduire par « lixiviation » [204,205,334]. Le photocatalyseur $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ perdrait donc du cuivre, ce qui améliorerait l'absorption des photons UV par TiO_2 (diminution du phénomène d'écrantage induit par Cu_xO_y). Au vu de nos précédents résultats (voir V.2.1), une teneur amoindrie en cuivre dans $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ pourrait également diminuer les recombinaisons e^-/h^+ ayant lieu sur Cu_xO_y . Ainsi, avec le passage du cuivre en solution favorisé en milieu acide, l'activité du TiO_2 ainsi que le nombre de ses sites actifs sont susceptibles d'augmenter. De ce fait, une diminution du pH via l'élévation de la concentration en acide favorise la conversion d'AP en CO_2 . De plus, avec une diminution des sites Cu_xO_y consommateurs d' e^- et/ou une augmentation des e^- photogénérés par TiO_2 , il est probable que les électrons transportés en surface des sites TiO_2 forment $\cdot\text{H}$ (Equation V.8) puis C_2H_6 avec un radical éthyle (Equation V.9). Le radical éthyle étant également à l'origine de C_2H_4 , cela expliquerait la diminution des sélectivités $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ au profit de C_2H_6 lorsque le milieu est de plus en plus acide.

Ainsi, dans notre étude, l'utilisation d'une concentration d'AP à 1 %vol semble optimale envers la formation de C_2H_4 sur la gamme des concentrations testées, du fait : (1) de la formation du radical éthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ via $\text{AP} + h^+$ au détriment de la formation d'autres produits formés en phase liquide (par exemple par $\text{HO}\cdot$) ; (2) d'une limitation du passage en solution du cuivre, modérant le nombre de sites actifs de TiO_2 conduisant à la formation de C_2H_6 .

Ce test soulève une nouvelle question, celle du passage du cuivre en milieu acide. Ainsi par la suite, nous étudierons le devenir de photocatalyseurs Cu_xO_y au sein d'une solution d'AP.

c. Test de réduction sur 2% $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

La modification du TiO_2 par un métal Pt n'aboutit pas à la production de C_2H_4 . De même, une de nos principales hypothèses est que la présence de cuivre métallique Cu^0 inhibe la production de C_2H_4 au profit des réactions utilisant notamment $\text{H}\cdot$ (C_2H_6 , H_2). Afin de vérifier cette hypothèse, l'échantillon 2Cu/ TiO_2 -S2C (Cu/ TiO_2 -Ar série 1) a été sélectionné. Le cuivre de cet échantillon est initialement sous forme de mélange d'oxydes Cu_xO_y pour être réduit. Le traitement de réduction a consisté à calciner la poudre sous un flux de H_2 (50 mL/min) à 300°C pendant 3 heures. En sortie de four, la poudre était bleue puis a rapidement pris couleur grisâtre au contact de l'air. L'échantillon nommé « 2Cu-red/ TiO_2 » a ensuite été directement testé pour le test de dégradation de l'AP dans les conditions usuelles, afin d'être comparé à la poudre oxydée 2Cu/ TiO_2 (série 2C). Il s'est passé moins de 10 minutes entre la sortie de l'échantillon du four et son introduction dans le photoréacteur.

La Figure V.19 présente la comparaison des matériaux TiO_2 , $2Cu/TiO_2$ et $2Cu-red/TiO_2$ série 2C vis-à-vis des productions des gaz issus de la dégradation de l'AP.

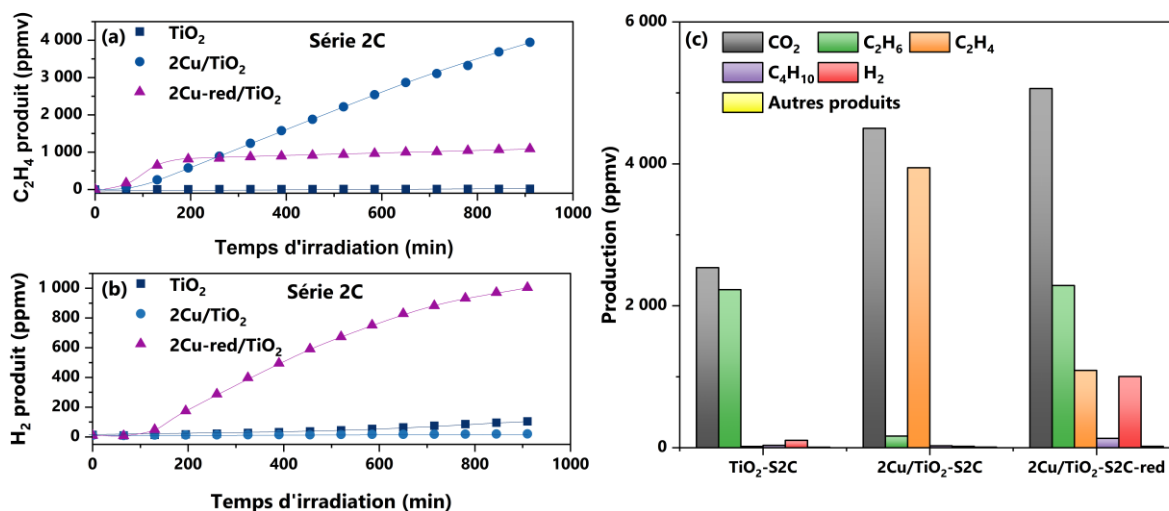


Figure V.19. Comparaison des productions de C_2H_4 (a) et comparaison des productions de H_2 entre TiO_2 et échantillons oxydé $2Cu/TiO_2$ et réduit $2Cu-red/TiO_2$; comparaison des productions de gaz issus de la valorisation de l'AP après 910 minutes sous UV avec TiO_2 , $2Cu/TiO_2$ et $2Cu-red/TiO_2$ série 2C (c). AP = 1%vol ; 0,5 g_{cat}/L.

On voit à partir de cette dernière figure que les productions de CO_2 sont nettement améliorées en présence de Cu par rapport à la référence TiO_2 seul. La production de C_2H_4 est rapidement ralentie au bout de 100 min sous UV dans le cas de l'échantillon réduit $Cu-red/TiO_2$, alors qu'avec la poudre $2Cu/TiO_2$ cette production est linéaire et continue sur le temps de l'expérience (Figure V.19a). On observe également que si la poudre oxydée $2Cu/TiO_2$ n'est pas active en H_2 , la poudre réduite $2Cu-red/TiO_2$ forme du H_2 à partir de 100 min sous UV (Figure V.19b). De plus, d'après la Figure V.19c, on remarque que la sélectivité en hydrocarbures semble se déplacer du C_2H_4 vers C_2H_6 lorsque le photocatalyseur subit un traitement de réduction.

Cette expérience confirme qu'un co-catalyseur sous forme métallique (Pt , Cu^0) piège les électrons photogénérés par le TiO_2 et favorise la production de H_2 au détriment de la formation de C_2H_4 . Au vu du délai d'apparition de H_2 et la formation de C_2H_4 , il semblerait néanmoins que l'échantillon $2Cu-red/TiO_2$ a été partiellement réoxydé, probablement en sortie de four au contact de l'air ambiant et/ou lors de la purge du réacteur.

d. Evolution des photocatalyseurs sous UV en solution acide

D'après les résultats jusqu'alors obtenus, il y a lieu de croire que les photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 évoluent en milieu acide et sous UV. Il semble que sous UV, les espèces Cu_xO_y soient réduites par les e^- photogénérés par TiO_2 . De plus, un milieu acide serait favorable au passage du cuivre en solution via des réactions de complexations (Equations V.20-21). Quand bien même certains photocatalyseurs série 2 présentaient une production de C_2H_4 linéaire sur 910 minutes (environ 15 heures), qu'en est-il sur des temps plus longs ? Cette partie vise à mettre

en lumière l'évolution des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 lors de la photocatalyse de l'AP en milieu anaérobie.

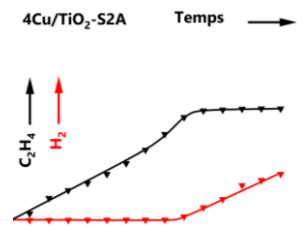
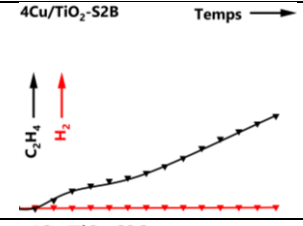
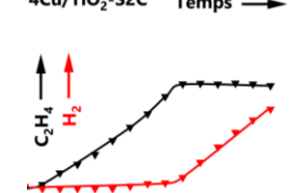
Détermination du passage du cuivre en solution

Le passage du cuivre en solution a été examiné pour les matériaux série 2A, 2B et 2C à même teneur en cuivre (4 %m), ainsi que pour des matériaux à teneur en cuivre différente (4-8 %m) issus d'une même série (série 2C).

- **Matériaux à 4 %m de Cu :**

En fin de test photocatalytique ($t = 910$ min d'UV), une fraction de la suspension résiduelle d'AP + photocatalyseur (environ 10 mL) a été filtrée à l'aide de filtres Millipore de porosité de $0,45 \mu m$. L'objectif est de quantifier le cuivre au sein de la solution $[Cu^{z+}]$ ($z = 1, 2$). Cette concentration de cuivre en solution est indiquée pour chacun des trois échantillons série 2 initialement à 4 %m de Cu en Tableau V.8, et est exprimée en mg/L ou en pourcentage à partir de la concentration en cuivre initiale.

Tableau V.8. Comparaison de la lixiviation des échantillons à teneur initiale en Cu = 4 %m dans 1 %vol d'AP après 910 min sous UV.

Type d'échantillon	Nom de l'échantillon	Teneur initiale en Cu (%)	$[Cu^{z+}]$ (mg/L)	Allure courbes C_2H_4 et H_2
Série 2A : Précurseurs « purs » + conditions PL « douces »	4Cu/TiO₂-S2A	3,70	1,67 (9 %)	
Série 2B : Précurseurs « dilués » + conditions PL « douces »	4Cu/TiO₂-S2B	4,00	9,8 (49 %)	
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	4Cu/TiO₂-S2C	4,04	2,1 (10 %)	

D'après ce tableau, on observe qu'une partie du cuivre des échantillons Cu_xO_y/TiO_2 passe effectivement en solution. Cette lixiviation semble modérée dans les échantillons $4Cu/TiO_2-S2A$ et $4Cu/TiO_2-S2C$, où l'on enregistre environ 10% du Cu en solution au bout de 910 minutes

sous UV. Ces deux échantillons présentent tous deux une transition C_2H_4/H_2 au cours de l'analyse (Tableau V.8).

La fraction en cuivre est relativement plus importante dans l'échantillon $4Cu/TiO_2$ -S2B (49%). Sur le temps de l'analyse, on observe qu'au contraire des échantillons $4Cu/TiO_2$ -S2A et $4Cu/TiO_2$ -S2C, il n'y a pas de transition C_2H_4/H_2 .

Le cuivre en solution serait-il responsable de la production continue de C_2H_4 ? Que devient le cuivre lorsqu'il n'est pas observé en solution ? Afin de répondre à cette dernière question, trois matériaux Cu_xO_y/TiO_2 où la phase CuO a été initialement identifiée par DRX ont par la suite été sélectionnés.

- **Matériaux série 2C (Cu = 4-8 %m) :**

Afin de statuer sur le devenir du cuivre, trois matériaux Cu_xO_y/TiO_2 ont été sélectionnés : $4Cu/TiO_2$ -S2C, $6Cu/TiO_2$ -S2C et $8Cu/TiO_2$ -S2C. Le choix s'est porté sur ces échantillons du fait de l'observation en DRX de la phase CuO présente initialement dans ces matériaux (voir Chapitre IV.2.1). De plus, ces photocatalyseurs présentaient des comportements d'évolution de C_2H_4 et H_2 différents.

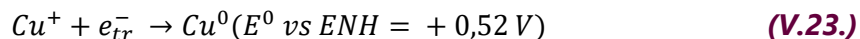
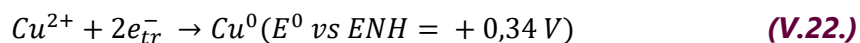
Le

Tableau V.9 récapitule notamment l'évolution de ces produits issus de la dégradation d'AP (1 %vol) : avec $4Cu/TiO_2$ -S2C et $6Cu/TiO_2$ -S2C, la production de C_2H_4 ralentit dans le même temps où la production de H_2 décolle au cours des 910 minutes de l'expérience. Au contraire, la production de C_2H_4 semble plus continue avec la poudre $8Cu/TiO_2$ -S2C, où il n'a pas été observé de formation notable de H_2 en cours de test.

En fin d'expérience ($t = 910$ min d'UV), une fraction de la suspension résiduelle d'AP + photocatalyseur (environ 10 mL) a été filtrée à l'aide de filtres Millipore de porosité de $0,45 \mu m$ afin de quantifier le cuivre au sein de la solution $[Cu^{z+}]$ ($z = 1, 2$). Cette concentration de cuivre en solution est indiquée pour chacun des trois échantillons en Tableau V.9, et est exprimée en mg/L ou en pourcentage à partir de la concentration en cuivre initiale. D'après ce tableau, on vérifie qu'une partie du cuivre des échantillons Cu_xO_y/TiO_2 passe bien en solution. De plus, la fraction en cuivre diffère entre échantillons : cette fraction semble modérée pour les échantillons $4Cu/TiO_2$ -S2C et $6Cu/TiO_2$ -S2C (respectivement 10% et 2%, après 910 min de photocatalyse). En revanche, la fraction en cuivre est relativement plus importante dans l'échantillon $8Cu/TiO_2$ -S2C (77%). On retrouve ainsi les mêmes observations que pour les matériaux à 4 %m de Cu (voir paragraphe précédent).

En outre, chaque poudre a été collectée en fin de photocatalyse par centrifugation pour être ensuite analysée en DRX. La comparaison des diffractogrammes avant et après réaction est présentée en Tableau V.9. On observe que pour chaque échantillon Cu_xO_y/TiO_2 , le cuivre initialement sous forme CuO est réduit en Cu_2O et/ou Cu^0 . L'apparition de cuivre métallique Cu^0 est particulièrement notable. La présence de Cu_2O dans la poudre $4Cu/TiO_2$ -S2C peut être attribué à l'oxydation de Cu^0 au contact de l'air, cet échantillon ayant été plus longtemps

exposé à l'air ambiant que $6\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ et $8\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. La réduction de Cu_xO_y en Cu^0 est ainsi confirmée, et attribuée aux e^- de la bande de conduction du TiO_2 transférés aux oxydes Cu_xO_y (Equations V.22-23, les potentiels redox renseignés correspondent aux matériaux massifs) [191] :



Mis bout à bout, ces résultats peuvent être expliqués de la façon suivante : pour chacun des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, le cuivre passe en solution sous la forme de complexe selon les Equations V.20-21 (la concentration d'AP étant fixée à 1 %vol). La quantité d'acide étant fixe, on peut s'attendre à ce que la proportion de $[\text{Cu}^{2+}]$ en solution soit comparable entre échantillons. Or cela n'est pas observé en fin de réaction. Ce résultat laisse suggérer que le cuivre sous forme de complexe pourrait être redéposé en surface du TiO_2 par photo-dépôt (selon les mêmes Equations V.22-23). Ainsi, le cuivre en solution serait également réduit en Cu^0 de manière progressive. La vitesse de réduction de $[\text{Cu}^{2+}]$ dépend de l'activité du TiO_2 à photogénérer des électrons. La teneur en Cu des échantillons $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ et $6\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ est moins importante qu'avec $8\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$: de ce fait, le phénomène d'écrantage et les recombinaisons e^-/h^+ chez $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ et $6\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ seraient moins significatives par rapport à $8\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. Ainsi à $t = 910$ minutes, il est probable que l'essentiel de $[\text{Cu}^{2+}]$ soit réduit en Cu^0 sur le TiO_2 avec $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ et $6\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$. De ce fait, la quasi-totalité du cuivre dans le milieu est sous forme métallique, favorisant alors H_2 au détriment de C_2H_4 .

Au contraire, l'échantillon $8\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$ réduirait moins vite les ions $[\text{Cu}^{2+}]$ qui seraient toujours majoritairement en solution à $t = 910$ minutes. La réaction de photo-dépôt, consommatrice d' e^- , peut toujours avoir lieu. Les e^- réagissent préférentiellement avec $[\text{Cu}^{2+}]$ (Equations V.22-23) au détriment de H^+ en H^\bullet : les électrons n'étant plus disponibles, le radical éthyle formé par les Equations V.1-3 est donc contraint à réagir avec h^+ pour former C_2H_4 .

Ainsi, il semblerait que les ions cuivre en solution participent également à la formation d'éthylène via des réactions redox.

Tableau V.9. Etat des lieux des échantillons série 2C (Cu initial = 4-8 %) avant et après photocatalyse d'AP à 1%vol. L'expérience s'est déroulée sur 910 min sous UV.

Type d'échantillon	Nom de l'échantillon	Teneur initiale en Cu (%)	[Cu ²⁺] (mg/L)	Allure courbes C ₂ H ₄ et H ₂	DRX
Série 2C : Précurseurs « dilués » + conditions PL « fortes »	4Cu/TiO ₂ -S2C	4,04	2,1 (10 %)	4Cu/TiO ₂ Temps → 	
	6Cu/TiO ₂ -S2C	6,05	0,5 (2 %)	6Cu/TiO ₂ Temps → 	
	8Cu/TiO ₂ -S2C	7,93	30,4 (77 %)	8Cu/TiO ₂ Temps → 	

Test de vieillissement in-situ

Outre le passage du cuivre en solution, un test de vieillissement a été mis en place afin de caractériser l'évolution de la production de C_2H_4 sur le long terme, au-delà de 910 minutes (soit environ 15 heures). Pour cette étude, l'échantillon $4Cu/TiO_2$ -S2B a été sélectionné étant donné la quantité de matériau disponible et que ce photocatalyseur aboutissait à une production de C_2H_4 continue sur 910 minutes (voir V.2.1.b). L'objectif est donc de déterminer si cette production reste continue à plus long terme, ou si au contraire la formation de C_2H_4 tend inévitablement à stagner au profit de H_2 .

Le test de vieillissement, dit « in-situ », consiste à tester le photocatalyseur $4Cu/TiO_2$ -S2B dans les conditions usuelles en AP mais en enchaînant 3 runs consécutifs : le photocatalyseur est testé en AP dans les conditions usuelles une première fois (balayage sous Ar de 6 heures puis 910 min sous UV = run 1). Puis le réacteur est balayé sous Ar pendant 6 heures afin de chasser les produits gazeux formés dans l'espace de tête du photoréacteur, et un deuxième run est lancé pendant 910 min (run 2). De la même manière, après le run 2, le réacteur est balayé sous Ar une troisième fois pendant 6 heures et irradié sous UV pendant 910 min (run 3). Les niveaux des principaux gaz issus de la photo-dégradation de l'AP (CO_2 , C_2H_4 et C_2H_6) sont comparés en Figure V.20 sur ces trois runs. Il n'a pas été détecté de production notable de H_2 au cours des trois runs.

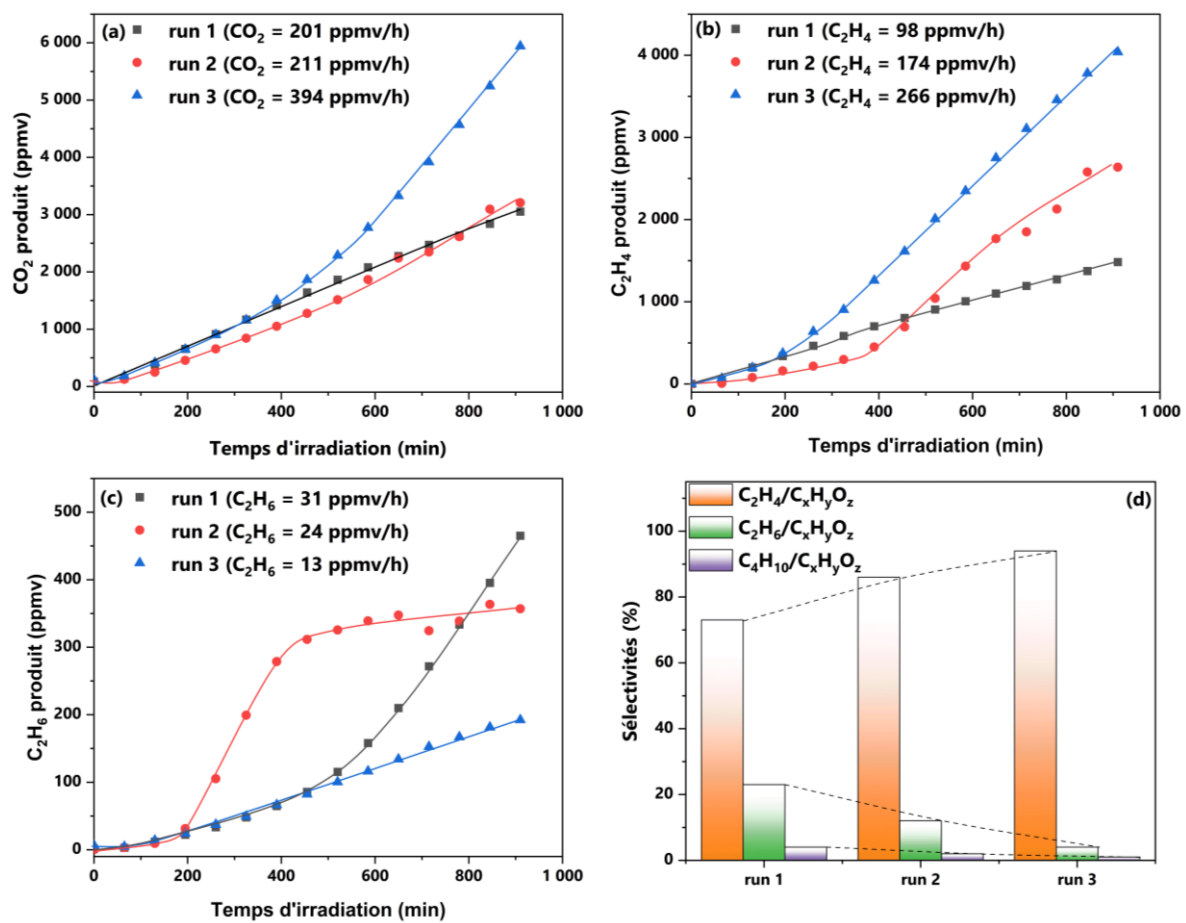


Figure V.20. Test de vieillissement sur $4Cu/TiO_2$ -S2B : comparaison des produits CO_2 (a), C_2H_4 (b) et C_2H_6 (c) selon le run 1, run 2 et run 3. Comparaison des sélectivités $/C_xH_yO_z$ des produits formés à $t = 910$ min selon le run (d).

On observe qu'au fur et à mesure des runs, la production de CO_2 est accélérée (Figure V.20a). Cette production est doublée entre la fin du run 1 et la fin du run 3. Aussi, de façon remarquable, la production de C_2H_4 semble également augmenter au fur et à mesure des runs : la production est multipliée par 2,7 entre la fin du run 1 et la fin du run 3 (Figure V.20b). Étonnamment, on n'observe pas d'augmentation de formation de C_2H_6 (Figure V.20c) : au contraire, sa formation semble décélérer au fur et à mesure des runs. La Figure V.20d confirme qu'il y a bien une baisse effective de la sélectivité en C_2H_6 (et C_4H_{10}) au profit de C_2H_4 .

L'augmentation de la production de CO_2 au cours des runs peut être expliquée par le passage progressif du cuivre en solution au cours du temps (Equations V.20-21) : en fin de run 3, la concentration en $[\text{Cu}^{2+}]$ est estimée à 14,6 mg/L, c'est donc 73% du cuivre initial de la poudre $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ qui passe en solution. Ainsi, sur un principe similaire avec les tests de concentrations (V.2.4.c), la teneur en cuivre diminuant au sein du photocatalyseur solide $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, il est probable que les recombinaisons e^-/h^+ s'opérant sur Cu_xO_y diminuent. De plus, une diminution du phénomène d'écrantage induit par les espèces Cu_xO_y en surface du TiO_2 semble plausible. Enfin, il est possible que le $[\text{Cu}^{2+}]$ soit redéposé sur TiO_2 selon les Equations V.22-23, consommant les e^- : ce photo-dépôt pourrait améliorer significativement la séparation des charges e^-/h^+ . En somme, avec le passage du cuivre en solution, l'activité du TiO_2 est augmentée vis-à-vis de la production de CO_2 .

Aussi, Bideau *et al* ont montré dans diverses études que la présence de faibles quantités d'ions Cu^{2+} en solution améliorerait considérablement la photo-oxydation d'acides carboxyliques tels que l'acide formique [365], l'acide acétique [366] et l'acide propionique [367]. Cette accélération des vitesses de réaction a été attribuée au mécanisme redox entre Cu^{2+} et Cu^+ en surface de TiO_2 formant des complexes organo-métalliques $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})^+$, diminuant les recombinaisons e^-/h^+ (Figure V.21).

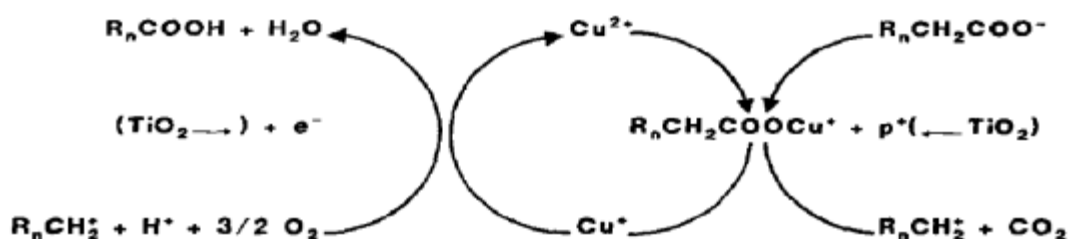
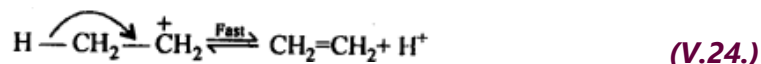


Figure V.21. Cycle redox du cuivre en présence de TiO_2 lors de la photo-oxydation d'acides carboxyliques. Schéma proposé par Bideau *et al* (1992) ; ici p^+ fait référence à h^+ [367].

Concernant l'augmentation de la sélectivité en C_2H_4 , ce résultat est de prime abord surprenant : en effet, sur des temps longs, on aurait pu s'attendre à observer un ralentissement du C_2H_4 au profit de C_2H_6 et H_2 du fait de la formation de Cu^0 (phénomène (ii) décrit en V.2.1). Comment expliquer cette augmentation ? Toujours selon le mécanisme proposé par Bideau *et al* [367], la réaction entre complexe $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})^+$ et un trou h^+ du TiO_2 aboutit à la formation d'un carbocation éthyle (Figure V.21). Dans notre étude, en absence d'oxygène, ce carbocation, instable, pourrait se réarranger en éthylène par élimination d'un proton H^+ (Equation V.24) :



De la même manière que lors des tests de concentration (V.2.4.c), on peut également envisager que le cuivre en solution est progressivement photo-déposé par réaction avec les e^- du TiO_2 : les électrons étant consommés, le radical éthyle formé par les Equations V.1-3 est donc contraint à réagir avec h^+ pour former le C_2H_4 .

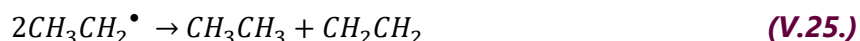
Ainsi encore une fois, il semblerait que les ions cuivre en solution favorisent la décarboxylation de l'acide propionique et participent à la formation d'éthylène via des réactions redox.

V.3. Discussion générale : vers un mécanisme réactionnel pour la production de C_2H_4 à partir d'acide propionique ?

Les résultats décrits dans ce chapitre nous permettent d'envisager des pistes de mécanisme réactionnel pour la conversion photocatalytique d'AP en éthylène. De nombreux points ont été abordés, allant d'études de la morphologie de particules TiO_2 et Cu_xO_y/TiO_2 à des tests paramétriques en photocatalyse. De manière générale, la présence d'espèces oxydées Cu_xO_y favorise la production et la sélectivité en C_2H_4 au détriment de la production de H_2 et C_2H_6 lors de la dégradation photocatalytique d'AP en milieu anaérobie. Il semble tout particulièrement que la réduction des espèces Cu_xO_y en Cu^0 par les électrons du TiO_2 soit responsable de la formation de H_2 .

Bien que la valorisation de l'AP en C_2H_4 soit peu étudiée dans la littérature, quelques auteurs ont proposé des chemins réactionnels expliquant sa formation (Chapitre I.B.3.3). Ces propositions de mécanismes sont revues et commentées ci-après par rapport aux résultats obtenus dans de travail de thèse :

Kraeutler et Bard (1978) ont proposé qu'avec TiO_2 et Pt/TiO_2 , la formation de C_2H_4 résultait d'une interaction entre deux radicaux éthyles [183] :



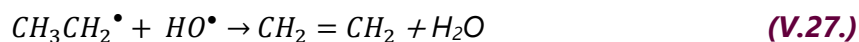
Ce mécanisme suppose que la formation d'une molécule de C_2H_4 s'accompagne nécessairement d'une molécule de C_2H_6 . Or dans la plupart de nos expériences, la quantité de C_2H_4 était nettement supérieure à celle de C_2H_6 en fin de réaction (Tableau V.4). Ainsi, cette première proposition de mécanisme ne semble pas compatible avec nos résultats.

Betts *et al* (2018) ont proposé qu'en présence de TiO_2 P25, l'éthylène soit produit directement à partir du radical éthyle (Equation V.26), ou par la formation d'acide acrylique (Equations V.12-15) [226]. Dans ces deux cas, la formation de C_2H_4 s'accompagne d'un $^\bullet H$, qui avec un second radical $^\bullet H$ peut se recombinaison en H_2 (Equation V.10). La formation de C_2H_4 s'accompagne donc de celle de H_2 . Dans la présente étude, seules des traces de H_2 ont été détectées lorsque C_2H_4 était formé. Ce résultat suppose que les deux mécanismes proposés ne sont pas les voies de réactions principales conduisant au C_2H_4 dans le cas de photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 .



Enfin, Scandura *et al* (2021) ont proposé que la formation de C_2H_4 soit issue de la réaction du radical éthyle avec un trou h^+ photogénéré par TiO_2 (Equation V.7) [229]. C'est cette réaction

qui avait été retenue dans les discussions précédentes (Chapitre III.3, Chapitre V.2). Ce type de mécanisme est également retrouvé dans les travaux de Song *et al* sur la déshydrogénation de l'éthane. Les auteurs ont proposé que la photocatalyse d'éthane sur des matériaux Cu/TiO_2 aboutisse également à la génération d'un radical éthyle. Le radical éthyle serait également oxydé par h^+ ou HO^\bullet (Equation V.27) en éthylène [198]. Le radical HO^\bullet serait issu quant à lui de l'oxydation de H_2O (Equation V.2).

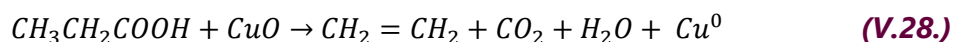


Fan *et al* (2022) utilisent également le mécanisme proposé par Scandura *et al* à propos de la décarboxylation de l'acide laurique en alcène (1-décène), en s'appuyant sur une étude en théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [368]. La génération de l'alcène serait en effet due à la combinaison entre le radical alkyle issu de l'acide laurique avec un trou h^+ du TiO_2 .

L'éthylène serait donc obtenu à partir d'une oxydation du radical éthyle. Les Equations V.7 et V.27 générant le C_2H_4 sans formation de $\bullet H$ ni de C_2H_6 , en accord avec nos observations, nous sommes basés sur ce type de mécanisme dans nos discussions. La question est maintenant de comprendre en quoi l'utilisation de photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO_2 favorise la réaction du radical éthyle avec h^+ (ou HO^\bullet). A la suite des résultats présentés dans ce chapitre, il est proposé par la suite trois types de mécanismes (Figure V.22) :

(a) Photo-réduction progressive des espèces Cu_xO_y par TiO_2 (Figure V.22a) : ce mécanisme a été proposé une première fois en Chapitre III et est corroboré par les résultats obtenus dans ce Chapitre V, notamment dans l'étude de la teneur en cuivre (V.2.1), du support TiO_2 (V.2.2), le test sur Pt/TiO_2 (V.2.4.a), le test de réduction de Cu_xO_y (V.2.4.c) ainsi que les tests caractérisant l'évolution des photocatalyseurs (V.2.4.d).

La première étape de ce mécanisme consiste en la décarboxylation de l'acide propionique en radical éthyle $CH_3CH_2^\bullet$, CO_2 et H^+ via h^+ (ou $\bullet OH$). Les potentiels d'oxydo-réduction de Cu^{z+} ($z = 1, 2$) sont plus oxydants que celui du couple H^+/H_2 , les e^- photogénérés par le TiO_2 sont donc majoritairement utilisés pour réduire progressivement Cu_xO_y en Cu^0 . Les électrons étant principalement mobilisés pour cette réduction, le radical éthyle est oxydé par h^+ (ou $\bullet OH$). Pour que le bilan soit équilibré, la formation d'éthylène suppose la consommation de 2 paires h^+/e^- . Avec $Cu_xO_y = CuO$, on a finalement :

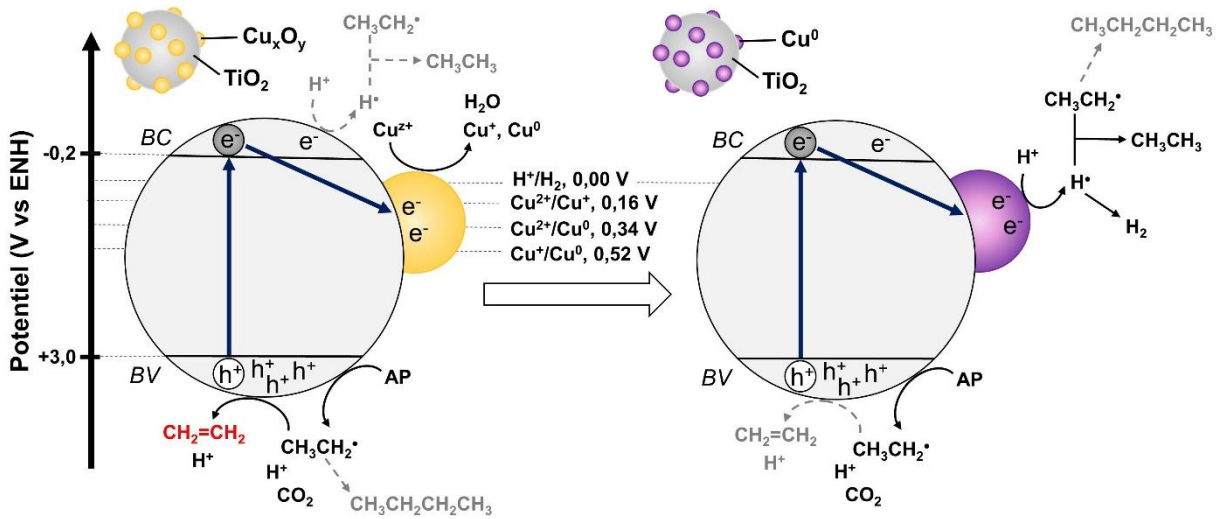


Lorsqu'une NP de Cu_xO_y est complètement oxydée en Cu^0 , les électrons du TiO_2 ne sont plus consommés, le métal Cu^0 devient alors un puits d'électrons. Cu^0 est ainsi le site principal de réduction, formant $\bullet H$ à partir de H^+ . Le site métallique est donc le centre de recombinaison de 2 $\bullet H$ en H_2 , ou bien de $\bullet H$ et du radical $CH_3CH_2^\bullet$ en C_2H_6 . La réactivité des électrons étant beaucoup plus rapide que les trous h^+ , l'éthylène n'est formé qu'à l'état de traces.

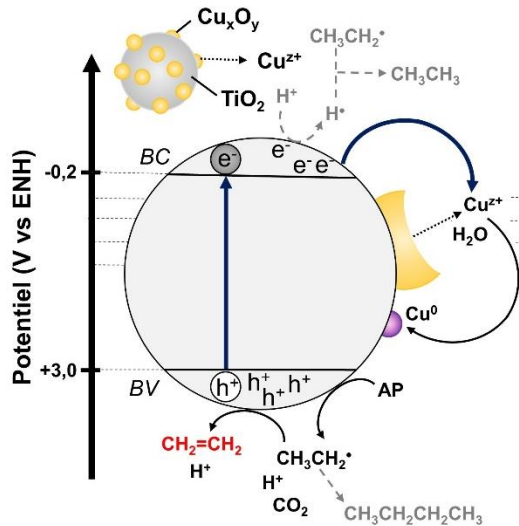
Dans le cas d'une production simultanée de C_2H_4 et C_2H_6 , il est probable qu'il y ait une coexistence de NPs de Cu^0 et Cu_xO_y sur des sites distincts. Une autre explication pourrait être la présence accrue de sites surfaciques de TiO_2 au sein de Cu_xO_y/TiO_2 , sur lesquels se forment des radicaux $\bullet H$ responsables de la production de C_2H_6 .

Quant au butane C_4H_{10} , il est formé minoritairement par combinaison de deux radicaux éthyles.

(a) Photo-réduction de Cu_xO_y



(b) Lixiviation-Photodépôt de Cu^{z+}



(c) Complexation de Cu^{2+}

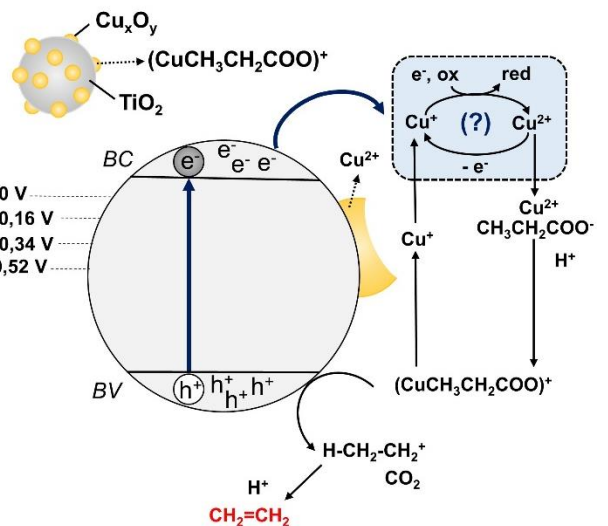


Figure V.22. Propositions de mécanismes pour la photo-production d'éthylène à partir d'AP, selon les phénomènes de photo-réduction de Cu_xO_y (a), lixiviation-photodépôt de Cu^{z+} ($z=1, 2$) (b) et de complexation de Cu^{2+} . Les positions des bandes du TiO_2 et les potentiels des couples redox correspondent aux matériaux massifs et sont issus de M. Jung et al [191].

(b) Lixiviation-photodépôt de Cu^{z+} (Figure V.22b) : ce mécanisme est proposé à l'issue du test de concentration (V.2.4.b) suggérant le passage du cuivre en solution (lixiviation) ainsi que les tests d'évolution des photocatalyseurs (V.2.4.d) qui confirment ce passage et la réduction du Cu_xO_y en Cu^0 .

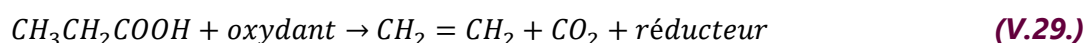
Le principe de cette proposition de mécanisme est similaire au mécanisme de photo-réduction de Cu_xO_y en Cu^0 , à quelques différences près. En effet, il est question ici du devenir du cuivre non pas sous forme de NPs de Cu_xO_y mais sous forme d'ions Cu^{z+} ($z = 1, 2$). La lixiviation des oxydes Cu_xO_y est facilitée en milieu acide via la formation de

complexes non chargés (Equations V.20-21). Les potentiels d'oxydo-réduction de Cu^{z+} étant plus oxydants que celui du couple H^+/H_2 , les e^- photogénérés par le TiO_2 sont majoritairement utilisés pour progressivement photo-déposer Cu^{z+} en Cu^0 sur le support TiO_2 . Tant que Cu^{z+} est en solution, la formation de $\bullet H$ est minoritaire, s'opérant éventuellement sur des sites surfaciques de TiO_2 . Ainsi, les ions Cu^{z+} se photo-déposent à la surface du TiO_2 en Cu^0 en consommant les e^- du semi-conducteur, au détriment de la formation de $\bullet H$. Les électrons étant principalement utilisés dans la photo-réduction, le radical éthyle est oxydé par h^+ (ou $\bullet OH$), formant C_2H_4 . Le bilan de formation de l'éthylène est équivalent à l'Equation V.28.

Lorsque Cu^{z+} est entièrement photo-déposé en Cu^0 (et donc absent en solution), la formation de $\bullet H$ via $e^- + H^+$ est favorisée en surface du co-catalyseur métallique. La mobilité des électrons étant supérieure aux trous h^+ , l'éthylène devient un produit minoritaire. Le dépôt de Cu^0 est alors le centre de recombinaison de $\bullet H$ en H_2 , ou bien de $\bullet H$ et du radical $CH_3CH_2\bullet$ en C_2H_6 .

Ainsi, ces deux premiers mécanismes **(a)** et **(b)** supposent que la production de C_2H_4 est limitée dans le temps, et qu'elle a lieu seulement en présence de Cu_xO_y et/ou Cu^{z+} en solution. Pour autant, au vu du test de vieillissement réalisé en V.2.4.d sur l'échantillon 4Cu/ TiO_2 -S2B, la production et la sélectivité en C_2H_4 ne cessait au contraire d'augmenter sur plus de 45 heures de test sous UV. Si cette augmentation a été attribuée à une meilleure absorption des photons par TiO_2 via la lixiviation du cuivre et le photo-dépôt en Cu^0 qui en découle, il est possible d'envisager un cycle redox entre Cu^{2+} et Cu^+ qui accroît la durée de vie du cuivre en solution. L'éventualité de ce cycle « photoredox » est mentionnée ci-après dans un dernier mécanisme **(c)**.

(c) Mécanisme impliquant le complexe $Cu(CH_3CH_2COO)^+$ (Figure V.22c) : ce mécanisme est proposé à la suite du test de concentration (V.2.4.b) suggérant le passage du cuivre en solution (lixiviation) ainsi que du test de vieillissement (V.2.4.d) qui a montré que la production et la sélectivité de C_2H_4 pouvaient s'accroître au fil des expériences. Il est inspiré des travaux de Bideau *et al* [367]. Le principe reprend tout d'abord la lixiviation du cuivre, en Cu^{2+} , mais cette fois-ci sous forme de complexe chargé $Cu(CH_3CH_2COO)^+$ avec un anion propionate. La réaction entre le complexe $Cu(CH_3CH_2COO)^+$ et un trou h^+ (ou $\bullet OH$) du TiO_2 aboutit à la formation de CO_2 , de Cu^+ et d'un carbocation éthyle $H-CH_2-CH_2^+$. Ce carbocation, instable, se recombinerait en éthylène $CH_2=CH_2$ accompagné d'un proton H^+ . Pour que la réaction soit équilibrée et continue dans le temps, Bideau *et al* [367] ont proposé que l'ion Cu^+ résultant est régénéré en Cu^{2+} par le biais d'une espèce oxydante qui utilise également un e^- du TiO_2 . Il en résulte l'équation-bilan suivante :



Avec : $\text{oxydant} + 2H^+ + 2e^- = \text{réducteur}$

Quelle pourrait être la nature de cette espèce oxydante ? CO_2 ? Eventuellement O_2 présent sous forme de traces ? Si ce mécanisme n'est pas mis totalement en lumière, il en demeure

intéressant du fait du phénomène éventuel de « catalyse photoredox » avec Cu^{2+} capable d'accepter et de libérer les e^- .

Si ce mécanisme est envisagé, il peut être imaginer une compétition entre photoréduction (photo-dépôt) irréversible de Cu^{z+} ($z=1, 2$) en Cu^0 et le cycle photoredox précédemment décrit, régénérant Cu^+ en Cu^{2+} .

Les trois mécanismes présentés en Figure V.22 pourraient s'opérer de manière indépendante ou simultanément. Si ces propositions de voies d'obtention du C_2H_4 à partir d'acide propionique nécessitent toutefois des études mécanistiques approfondies, elles constituent des premières pistes de réflexion ouvrant la voie à de nombreuses perspectives.

V.4. Conclusion sur les tests photocatalytiques

Dans un objectif de valorisation d'acide propionique en éthylène, les photocatalyseurs TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ synthétisés par pyrolyse laser (séries 2A, 2B et 2C) ou par imprégnation en voie humide ont été évalués vis-à-vis de la dégradation d'acides carboxyliques sous UV. Ces matériaux possèdent des teneurs en cuivre variables (0-8 %m) ainsi que des supports TiO_2 de différente nature (taille, proportions anatase/rutile). L'objectif final était d'explorer les réactions photocatalytiques afin de déterminer les paramètres qui favorisent la production de C_2H_4 et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Pour ce faire, deux systèmes ont été étudiés : **(1)** acide formique en milieu sans limitation d'oxygène, **(2)** acide propionique en milieu anaérobie.

Les principaux résultats dégagés sont indiqués ci-après :

(1) Dégradation d'acide formique :

- *Effet de la teneur en cuivre* : l'ajout de cuivre dans les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ modifie fortement l'activité photocatalytique de dégradation de l'acide formique en comparaison au TiO_2 seul. Une amélioration à faible teneur de cuivre ($\text{Cu} = 0,5 \text{ %m}$) a été constatée dans chaque série de matériaux PL. Ce gain d'activité a été attribué à une meilleure séparation des charges h^+ et e^- via le transfert des e^- du TiO_2 vers la bande de conduction du CuO et/ou Cu_2O . Au contraire, il semble que l'ajout d'espèces Cu_xO_y à plus forte teneur ($\text{Cu} > 2 \text{ %m}$) décroît l'activité photocatalytique du fait de l'effet « écran » de Cu_xO_y limitant l'absorption des UV par TiO_2 et d'une augmentation des recombinaisons des paires e^-/h^+ au sein des NPs de Cu_xO_y .
- *Effet du support TiO_2* : les résultats obtenus sur les matériaux imprégnés $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ IMP indiquent que la phase anatase est plus active que la phase rutile, mais que le mélange des deux phases favorisait la dégradation. En particulier, le mélange majoritairement anatase à 90% améliore particulièrement l'efficacité photocatalytique. Ce résultat est attribué à l'hétérojonction anatase-rutile améliorant la séparation des charges.

(2) Valorisation d'acide propionique en éthylène :

- *Effet de la teneur en cuivre* : l'ajout d'espèces oxydées Cu_xO_y améliore la conversion de l'AP ainsi que la production de C_2H_4 par rapport à TiO_2 seul. Cette amélioration de production a été attribuée notamment aux hétérojonctions $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ainsi qu'à la barrière Schottky Cu^0/TiO_2 apparaissant à la suite de la photo-réduction progressive de Cu_xO_y sous UV. Ces interfaces diminuent les recombinaisons e^-/h^+ . De plus, il a été montré que la sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ a généralement tendance à augmenter linéairement avec la teneur en cuivre. Ce gain de sélectivité a été premièrement attribué aux espèces Cu_xO_y consommant les e^- de la BC du TiO_2 et inhibant la formation de radical H^\bullet . Néanmoins, une forte teneur en cuivre ($\text{Cu} = 6-8 \text{ \%m}$) décroît l'activité du fait de « l'effet écran » des NPs de Cu_xO_y , de l'augmentation de défauts surfaciques dans Cu_xO_y favorisant les recombinaisons e^-/h^+ et de l'apparition de nouveaux produits en phase liquide.
- *Effet du support TiO_2* : le mélange anatase + rutile semble plus actif que l'anatase ou le rutile seuls. Il a été montré que la nature du TiO_2 a un impact significatif sur la cinétique de dégradation de l'acide propionique et la sélectivité en éthylène sur le temps des expériences photocatalytiques. Un support particulièrement actif vis-à-vis de la dégradation de l'AP, de par sa structure cristalline favorable et sa taille, a tendance à être moins sélectif en C_2H_4 . Généralement, cette production d'éthylène ralentit au profit de la formation de H_2 . Au contraire, un support moins actif favorise une sélectivité plus importante. L'activité photocatalytique du TiO_2 semble ainsi régir la vitesse de réduction de Cu_xO_y en Cu^0 sur le temps des expériences de photocatalyse.
- *Effet de l'état d'oxydation de Cu_xO_y* : afin de confirmer l'importance d'espèces oxydées Cu_xO_y vis-à-vis de la production et de la sélectivité de C_2H_4 , un matériau $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ a été comparé à son homologue Cu^0/TiO_2 obtenu via un traitement de réduction sous H_2 . Ce test a confirmé que la présence de cuivre métallique est néfaste pour la formation de C_2H_4 et favorise au contraire la production de C_2H_6 et H_2 via la formation de H^\bullet . De même, un co-catalyseur métallique de Pt ne permet pas de produire efficacement C_2H_4 à partir d'acide propionique, bien qu'il améliore significativement la conversion de l'acide.
- *Effet de la concentration* : la concentration d'acide propionique oriente la sélectivité vers les produits en phase liquide (milieu dilué, AP = 0,1 %vol) ou en phase gaz (milieu concentré, AP $\geq 1 \text{ \%vol}$). Il semble qu'un milieu acide diminue la sélectivité en C_2H_4 sur les temps de l'expérience, probablement du fait d'un passage du cuivre en solution, phénomène désigné par le terme de « lixiviation ». L'activité du TiO_2 ainsi que les e^- piégés à sa surface s'en retrouveraient augmentés, favorisant C_2H_6 via la formation de $^\bullet\text{H}$ au détriment de C_2H_4 .
- *Effet du vieillissement* : le passage du cuivre en solution d'acide propionique à 1 %vol a été confirmé sur la base de dosage du cuivre par ICP-OES. De plus, la réduction des espèces Cu_xO_y en Cu^0 a été confirmée par DRX au sein d'échantillons PL série 2C. De manière surprenante, il a été montré que la production et la sélectivité de C_2H_4

augmentait au fur et à mesure du vieillissement du matériau $4\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2B}$ sur 3 runs, en présence de cuivre issu de la lixiviation. Ce résultat semble indiquer que le cuivre en solution peut être impliqué dans les mécanismes de formation de C_2H_4 via le photo-dépôt d'ions Cu en Cu^0 .

Sur la base de ces études, il a été proposé trois types de mécanismes qui pourraient être à l'origine de la production d'éthylène : **(a)** mécanisme de photo-réduction de Cu_xO_y en Cu^0 ; **(b)** mécanisme de photo-dépôt de Cu^{z+} en Cu^0 ; **(c)** mécanisme de « catalyse photo-redox » via la formation d'un complexe chargé $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})^+$. Si les mécanismes **(a)** et **(b)** semblent aller dans le sens d'une désactivation de la formation de C_2H_4 de par l'apparition de Cu^0 , le mécanisme **(c)** suggère la régénération de Cu^+ en Cu^{2+} via une espèce oxydante qu'il reste toutefois à identifier. Cette régénération de Cu^+ en Cu^{2+} serait alors en compétition avec la photo-réduction irréversible de Cu^{2+} ou Cu^+ en Cu^0 .

Parmi tous les matériaux testés, c'est l'échantillon $2\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-S2C}$, initialement synthétisé lors de la série 1 PL, qui s'avère le plus efficace en éthylène sur tous les matériaux testés, avec une production linéaire de 260 ppmv/h et une sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ de 88% (contre 1% avec TiO_2). Son efficacité record vis-à-vis de l'éthylène est attribuée à l'organisation des espèces Cu_xO_y sous forme de NPs, mais également au support TiO_2 dont la taille et la structure cristalline favoriseraient une vitesse lente de réduction des Cu_xO_y et/ou Cu^{z+} en Cu^0 dans le temps de l'expérience.

Conclusion générale et perspectives



Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse a été de valoriser à température ambiante une molécule organique modèle, l'acide propionique, en éthylène C_2H_4 . Jusqu'alors, la littérature faisait état de la formation de CO_2 , d'alcane C_2H_6 et C_4H_{10} , de H_2 et de traces d'éthylène à partir de ce composé, les photocatalyseurs étant à base de TiO_2 seul ou modifié par des métaux nobles. La dégradation de cet acide carboxylique fait intervenir une décarboxylation en CO_2 et radical éthyle $CH_3CH_2\cdot$ suivant la réaction dite de « photo-Kolbe ». Pour la première fois, des nanomatériaux Cu_xO_y/TiO_2 s'affranchissant de ces métaux nobles onéreux ont été appliqués pour la valorisation d'acide propionique.

Les nanoparticules Cu_xO_y/TiO_2 ont principalement été synthétisées par une méthode en phase gaz, la pyrolyse laser. Ce procédé souple, développé au sein du laboratoire des édifices nanométriques (LEDNA) du CEA Saclay, permet une production de nanopoudres de l'ordre de 1 à plus de 10 g/h, compatible avec une montée à l'échelle industrielle. La pluralité des paramètres de pyrolyse laser a permis d'élaborer des particules aux propriétés contrôlées. Parmi ces paramètres contrôlables, on peut citer la puissance laser, le débit en gaz sensibilisateur ou encore la nature des précurseurs. En outre, cette technique présente l'avantage de modifier des particules de TiO_2 avec des co-catalyseurs métalliques en une seule étape de synthèse.

Ainsi, des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 et leurs références TiO_2 ont été synthétisés en faisant varier les paramètres de pyrolyse laser, en vue de l'obtention de nanoparticules avec différentes caractéristiques (dispersion du cuivre, teneur en cuivre, structure cristalline, taille du support TiO_2 etc.).

L'étude de caractérisation de ces matériaux a notamment permis de souligner l'effet des paramètres suivants :

- **Effet de l'atmosphère de synthèse** : la nature de l'atmosphère de synthèse en pyrolyse laser modifie fortement la morphologie des nanoparticules. Une atmosphère d'hélium aboutit à de fines nanoparticules de TiO_2 sur lesquelles des particules d'oxydes de cuivre Cu_xO_y sont très dispersées. Au contraire, une atmosphère d'argon permet de synthétiser des particules de TiO_2 de taille plus importante, avec en surface des espèces Cu_xO_y elles-mêmes organisées sous forme de nanoparticules distinctes. Cet effet a été attribué à une différence dans les températures de flamme de pyrolyse, modifiées selon la capacité thermique du gaz employé. L'atmosphère, de par cette température, a également un impact sur la structure cristalline des matériaux.
- **Effet de la dilution des précurseurs** : la dilution des précurseurs de titane et de cuivre au à l'aide de solvants organiques permet de significativement augmenter la teneur en cuivre des matériaux Cu_xO_y/TiO_2 . Le cuivre a ainsi pu être efficacement incorporé aux nanoparticules de TiO_2 sur une teneur allant de 0 à 8 %m, contre 4 %m avec les précurseurs purs.

- **Effet de puissance laser et du débit en gaz sensibilisateur** : une augmentation de ces deux paramètres aboutit à une élévation de la température de flamme, ce qui a pour conséquence de favoriser la croissance des nanoparticules de TiO_2 et de la phase rutile. De plus, un débit plus élevé en gaz sensibilisateur (C_2H_4) accroît la teneur en carbone des matériaux bruts de synthèse.

Pour la majorité des bruts de synthèse, un traitement thermique post-synthèse a permis d'éliminer efficacement les impuretés carbonées issues de la décomposition des précurseurs.

De plus, une seconde méthode de synthèse, l'imprégnation en voie humide, a également permis de synthétiser des poudres $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ à partir de supports TiO_2 de structures cristallines variables (anatase et/ou rutile).

Il a donc été possible d'étudier l'impact de différents paramètres morphologiques et structuraux des matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sur leurs propriétés photocatalytiques sous UV, notamment pour la production d'éthylène à partir d'acide propionique. Plusieurs tendances ont ainsi pu être observées et discutées :

- **Effet de l'ajout et de la teneur en cuivre** : l'ajout d'espèces oxydées Cu_xO_y améliore nettement la décarboxylation de l'acide propionique ainsi que la production de C_2H_4 par rapport à TiO_2 seul. Cette amélioration a été attribuée aux interfaces $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ et Cu^0/TiO_2 apparaissant à la suite d'une photo-réduction progressive de Cu_xO_y sous UV. Il a été montré que la sélectivité $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ a généralement tendance à augmenter linéairement avec la teneur en cuivre. Ce gain de sélectivité a été attribué aux espèces Cu_xO_y consommant les e^- de la bande de conduction du TiO_2 . Néanmoins, une forte teneur en cuivre ($\text{Cu} = 6-8 \text{ \%m}$) décroît l'activité du fait de « l'effet écran » induit par les espèces Cu_xO_y , de l'augmentation probable de défauts de surface. A ces hautes teneurs, on note également l'apparition de nouveaux produits en phase liquide qui conduisent à un bilan incomplet en carbone.
- **Effet de l'état d'oxydation du cuivre** : le cuivre sous forme d'oxydes Cu_xO_y aboutit à la formation de C_2H_4 . Au contraire, le cuivre à l'état métallique Cu^0 favorise la formation de H_2 et de C_2H_6 .
- **Effet de la dispersion en cuivre** : il semble que plus les espèces Cu_xO_y sont dispersées sur le support TiO_2 , plus elles sont sujettes à une photo-réduction en Cu^0 . Dès lors, la sélectivité en hydrocarbures est déplacée de C_2H_4 vers H_2 et C_2H_6 .
- **Effet du support de TiO_2** : le mélange anatase + rutile s'est montré plus actif que l'anatase ou le rutile seuls vis-à-vis de la décarboxylation de l'acide propionique. La nature du TiO_2 a un impact significatif sur la cinétique de dégradation de l'acide propionique et la sélectivité en éthylène sur le temps des expériences photocatalytiques. Un support particulièrement actif vis-à-vis de la dégradation de l'AP, de par sa structure cristalline favorable et sa taille, a tendance à être moins sélectif en C_2H_4 . Un support moins actif favorise une sélectivité plus importante en C_2H_4 . L'activité photocatalytique du TiO_2 semble ainsi gouverner la vitesse de réduction de Cu_xO_y en Cu^0 .

La valorisation de l'acide propionique en éthylène fait intervenir des phénomènes complexes. Contrairement à ce qui était mentionné jusqu'à présent dans l'état de l'art, il s'avère que le

C₂H₄ se forme en l'absence de H₂ avec les photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO₂. L'apparition de H₂ en cours d'expérience photocatalytique est corrélée à une diminution de la production d'éthylène. Sur la base de tests complémentaires (évolution des photocatalyseurs sous UV en solution acide, tests de concentration), il semble également que le cuivre passé en solution ait un rôle vis-à-vis de la formation de C₂H₄.

Plusieurs mécanismes compatibles avec nos résultats ont été proposés pour expliquer la formation de C₂H₄ en présence de Cu_xO_y/TiO₂. Deux de ces mécanismes, nommés « mécanisme de photo-réduction de Cu_xO_y en Cu⁰ » et « mécanisme de photo-dépôt de Cu^{z+} en Cu⁰ » se basent sur la réaction du radical éthyle CH₃CH₂[•], issu de la décarboxylation de l'acide propionique avec un trou h⁺ (ou [•]OH) généré par TiO₂, avec un second trou h⁺ (ou [•]OH) pour former C₂H₄ et H⁺. Les espèces Cu_xO_y et Cu^{z+} consommant les e⁻ de la bande de conduction du TiO₂, la formation de H[•] n'est pas favorisée, ce qui inhibe la production de H₂ et C₂H₆. Un troisième mécanisme de « catalyse photo-redox » supposant la formation d'un complexe chargé Cu(CH₃CH₂COO)⁺ a également été proposé. Ce mécanisme suggère la régénération d'ions Cu⁺ en Cu²⁺ via une espèce oxydante.

Quand bien même les mécanismes de formation d'éthylène nécessitent d'être approfondis, cette étude ouvre la voie sur une nouvelle méthode de production de l'éthylène par photocatalyse à partir d'acide organique, et ce sans utilisation de matériaux à base de métaux nobles. Pour la première fois, il a été obtenu à l'aide de photocatalyseurs Cu_xO_y/TiO₂ une production significative d'éthylène C₂H₄, hydrocarbure majoritaire, à partir de la dégradation photocatalytique de l'acide propionique. La vitesse de production de l'alcène dépasse jusqu'à 130 fois les vitesses observées avec le TiO₂ pur. Une sélectivité record C₂H₄/CO₂ de 85 à 88% a été enregistrée avec Cu_xO_y/TiO₂, contre 2% avec les matériaux de l'état de l'art (Tableau 1).

Tableau 1. Comparaison des résultats obtenus lors de ce travail de thèse avec la littérature pour la production de C₂H₄ à partir d'acide propionique.

Photocatalyseur	Conditions de réaction	Sélectivité mol. C ₂ H ₄ /CO ₂ (%)	Référence
Pt/TiO₂	10%vol acide dans H ₂ O/N ₂ ; 55°C 5 g/L cat. (100 mg)	? (C ₂ H ₄ = minoritaire)	Kraeutler et Bard (1978) [183]
TiO₂	0,5% d'acide dans H ₂ O/N ₂ ; 1 g/L cat. (100 mg)	2	Betts <i>et al</i> (2018) [226]
Au/TiO₂	Solution d'acide à 5 mmol/L dans H ₂ O/N ₂ 0,2 g/L cat. (218 mg)	2	Scandura <i>et al</i> (2021) [227]
Cu_xO_y/TiO₂ (Cu/TiO ₂ -Ar = 2Cu/TiO ₂ -S2C)	1%vol d'acide dans H ₂ O/Ar ; 0,5 g/L cat. (50 mg)	85-88	Ce travail (2023)

A la suite de ce travail, de nombreuses perspectives s'ouvrent à nous, s'inscrivant à moyen et long termes :

- **Perspectives à moyen terme :**

- Il serait intéressant d'étudier la synthèse d'autres photocatalyseurs M/TiO₂, par exemple par pyrolyse laser. Les co-catalyseurs métalliques M seraient choisis parmi les métaux de transition (non nobles). L'Annexe A.VIII présente notamment une étude de ce type de matériaux avec notamment M = Zn, Fe ou Ni. D'après cette étude, Cu/TiO₂ demeure le plus efficace vis-à-vis de la production de C₂H₄ à partir d'acide propionique. Il serait particulièrement intéressant d'étudier le co-catalyseur MnO₂, le potentiel redox du couple MnO₂/Mn²⁺ (1,23 V) étant favorable à une photo-réduction par TiO₂. L'utilisation de co-catalyseurs bimétalliques pourrait également s'avérer pertinente ;
- La synthèse de matériaux spécifiquement CuO/TiO₂ et Cu₂O/TiO₂, sans mélange d'oxydes Cu_xO_y, permettrait d'étudier plus finement l'influence des oxydes CuO et Cu₂O sur la production de C₂H₄, et aussi sur le phénomène de photo-réduction de ces oxydes sous UV. De plus, des tests de chimisorption par N₂O à la suite d'une TPR permettraient de caractériser de manière quantitative la surface spécifique et la dispersion des espèces cuivre sur leur support. Les phases CuO et Cu₂O absorbant dans le domaine visible, il serait intéressant d'étudier l'impact de la nature des photons (UV et/ou visible) sur la valorisation de l'acide propionique en éthylène. Il pourrait également être intéressant d'étudier l'effet de l'ajout et de la quantité d'ions cuivre directement en solution d'acide propionique en présence de TiO₂. Il peut être envisagé d'étudier la ré-oxydation du cuivre au sein du réacteur photocatalytique via des pulses d'oxygène après application d'UV. L'intérêt ici serait de voir s'il est possible de régénérer le cuivre qui s'est réduit en Cu⁰ sous l'effet des UV et du TiO₂ en Cu_xO_y ;
- Des études statuant sur l'effet de la température (aussi bien plus basses que hautes) et du pH pourraient permettre d'optimiser plus amplement la production et la sélectivité en C₂H₄. Enfin, d'autres molécules modèles pourraient être considérées pour la production photocatalytique d'éthylène, comme par exemple l'éthanol.

- **Perspectives à long terme :**

- Sur le plus long terme, il pourrait être envisager divers moyens permettant de mieux comprendre les mécanismes photocatalytiques mis en jeu. Ces moyens pourraient être par exemple l'étude par DFT ou radiolyse de matériaux Cu_xO_y/TiO₂ pour la dégradation d'acide propionique en C₂H₄. Des techniques telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE) ou la réflectivité des micro-ondes résolue en temps (TRMC) peuvent également être mises en œuvre afin respectivement d'identifier des intermédiaires radicalaires ou de suivre l'évolution de la dynamique des porteurs de charges photo-générés ;
- Aussi, il pourrait être intéressant de développer des catalyseurs Cu_xO_y/TiO₂ immobilisés sur un substrat en vue d'être intégrés dans un dispositif de photoélectrocatalyse, couplant électrochimie et photocatalyse, toujours dans l'optique d'une synthèse accrue et sélective de C₂H₄ à partir de molécules organiques.

Annexes



A.I. Synthèse de nanoparticules de TiO₂ par pyrolyse laser à partir de Tyzor LA[®]

Dans le corps du manuscrit, le TTIP a été choisi comme précurseur de titane pour les synthèses par pyrolyse laser. Cependant, il n'est pas compatible avec des précurseurs hydratés ou en suspension aqueuse, notamment des suspensions aqueuses de graphène ou des précurseurs métalliques solubles dans l'eau. C'est pourquoi il est intéressant de réaliser des synthèses de nanoparticules de TiO₂ à partir d'un autre précurseur de titane compatible avec ce genre de suspension. Pour cela, des essais de synthèse de TiO₂ ont été réalisées à partir d'une solution aqueuse à 50% de dihydroxy bis(ammoniumlactato) titanium (IV), dont le nom commercial est Tyzor LA[®] (CAS CAS 65104-06-5).

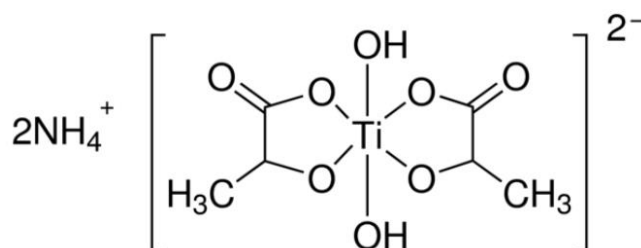


Figure A.1. Structure chimique du Tyzor LA.

La solution de Tyzor LA contenant de l'eau, il a été obtenu un nuage très dense au sein du pyrosol. Néanmoins, au bout de quelques minutes de synthèse, il a été remarqué une diminution de l'efficacité de génération de l'aérosol dans l'enceinte pyrosol. Cette diminution a été attribuée à une augmentation de la viscosité de la solution, qui perd une fraction d'eau au cours de la synthèse. La production des poudres s'est élevée de 1 à 3 g/h. Des images des poudres obtenues sont présentées en Figure A.2.

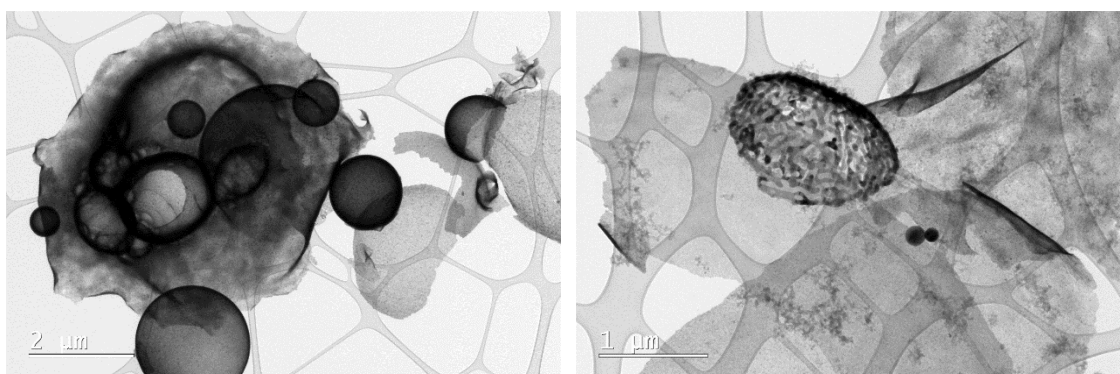


Figure A.2. Images MET de particules de TiO₂ obtenues par pyrolyse laser à partir de Tyzor LA.

Les particules de TiO₂ obtenues sont à majorité anatase. Les particules possèdent une morphologie hétérogène de sphères creuses et « voiles » éclatés, avec une taille d'objets de l'ordre d'un à quelques microns. Ce matériau s'est avéré moins efficace que le TiO₂ issu de TTIP et le P25 pour la dégradation de l'acide formique. Cette différence a été principalement à la morphologie des particules de TiO₂, en particulier sa surface spécifique (20-60 m²/g) bien inférieure au TiO₂ issu de TTIP. De ce fait, l'utilisation de ce précurseur de titane a été suspendue.

A.II. Synthèses de nanoparticules composites graphène/TiO₂ et application pour la photocatalyse d'acides carboxyliques

Des matériaux graphène/TiO₂ ont été synthétisés en vue d'une application en photocatalyse. Dans l'état de l'art, ce type de nanocomposites présente un intérêt en photovoltaïque mais aussi en photocatalyse, du fait d'une meilleure séparation des charges générées par TiO₂ sur des feuillets de graphène, conducteurs d'électrons. La synthèse de nanoparticules graphène/TiO₂ par pyrolyse laser (PL) a préalablement été étudiée au sein du CEA de Saclay. Les nanocomposites obtenus ont présenté d'excellentes propriétés en photovoltaïque.

L'objectif de la présente étude est donc de déterminer si ces matériaux graphène/TiO₂ PL permettent d'améliorer la dégradation photocatalytique d'acides carboxyliques, en particulier l'acide propionique, en vue d'une production accrue d'éthylène C₂H₄ comparée au TiO₂ seul.

Pour ce faire, le TTIP a été sélectionné comme précurseur de titane. Un graphène commercial GNP (Graphene Nano Pellets) fourni par la société XG Sciences a été retenu. Les principales caractéristiques du graphène GNP sont résumées dans le Tableau A.1.

Tableau A.1. Caractéristiques principales du graphène GNP de la société XG Sciences

Épaisseur	Taille latérale	Surface spécifique	Conductivité	Teneur en oxygène
6-8 nm	15 µm	120-150 m ² /g	100-10 ⁷ S/m	< 1 %m

Le graphène GNP est constitué de feuillets qui semblent compacts au regard du cliché de microscopie présenté en Figure A.3.

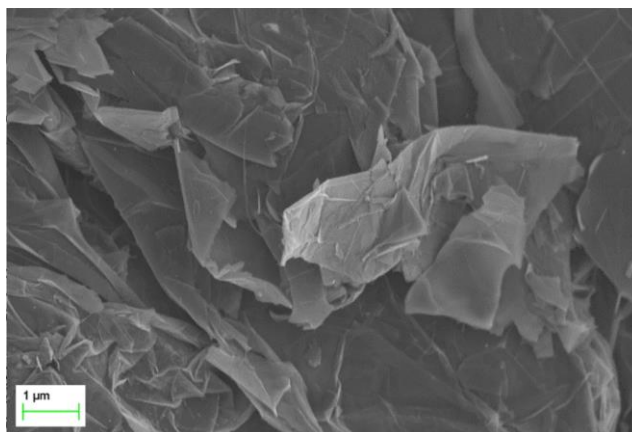


Figure A.3. Cliché MET des feuillets graphène GNP.

La Figure A.4 présente l'analyse thermogravimétrique du graphène GNP. Ce matériau est très résistant thermiquement jusqu'à 600°C, température à partir de laquelle il commence à se dégrader. Le graphène GNP a donc l'avantage d'être compatible avec un traitement thermique post-synthèse PL, opéré à 450°C afin d'éliminer les résidus carbonés issus des autres composés utilisés lors de la synthèse (TTIP, gaz sensibilisateur C₂H₄).

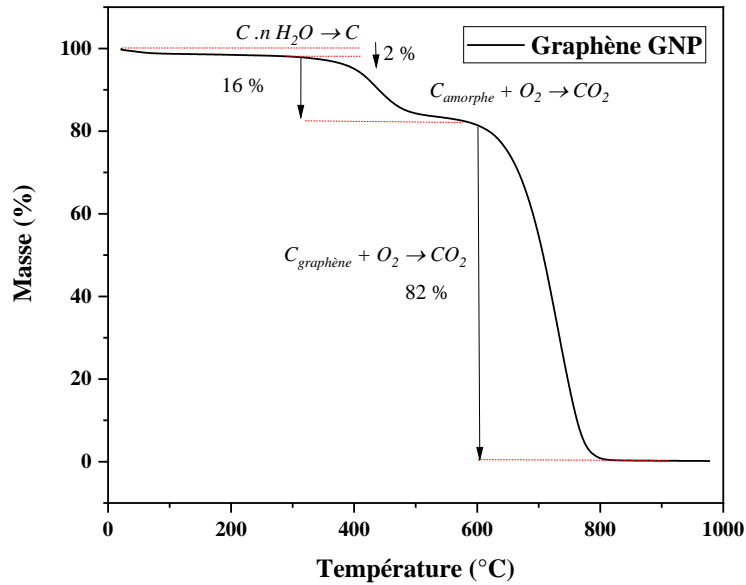


Figure A.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur le graphène GNP.

Divers matériaux graphène GNP/TiO₂ et leur référence TiO₂ ont ainsi été synthétisé par pyrolyse laser. Les fractions massiques de graphène ont été variées de 0,08 à 2,00 %m dans 250 g de TTIP. Les suspensions ont été préalablement dispersées à l'aide d'une sonde à haute fréquence avant leur introduction dans le pyrosol. Il a été constaté que l'ajout de graphène complique fortement la formation de l'aérosol. La température de l'enceinte a donc été modifiée de façon à obtenir une bonne qualité d'aérosol (40 à 70°C) selon la quantité de graphène présente en suspension. La puissance laser sous atmosphère d'argon a été fixée à 460 W. Le débit de C₂H₄ a quant à lui été fixé à 355 mL/min. Le taux de production des nanoparticules est très variable selon la teneur en graphène, et s'étend de 0,05 à 1 g/h. Les poudres obtenues présentent de hautes valeurs de surfaces spécifiques, s'élevant à environ 110 m²/g pour le TiO₂ référence et comprises entre 150 et 300 m²/g pour les matériaux GNP/TiO₂.

Une caractérisation par DRX a révélé que les matériaux obtenus étaient constitués d'anatase (Figure A.5). En revanche, le graphène GNP n'a pas été détecté dans les composites.

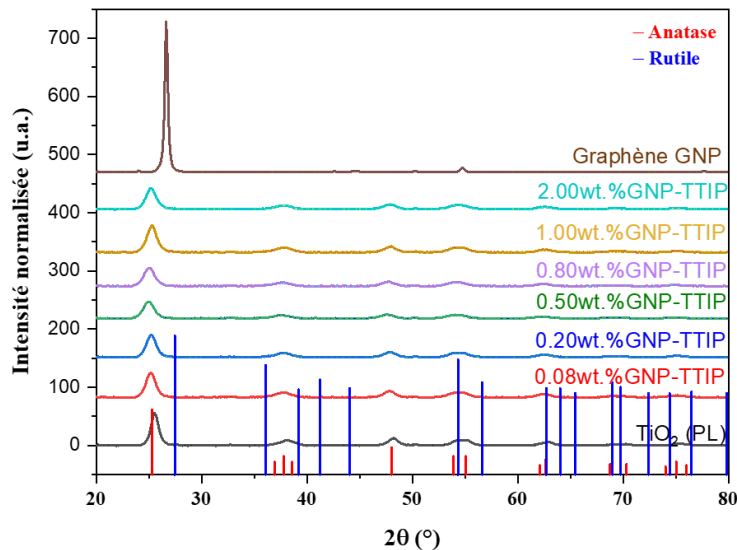


Figure A.5. Diffractogrammes obtenus pour les poudres TiO₂ et GNP/TiO₂ PL.

Le graphène GNP a premièrement été détecté par MET (Figure A.6), où les nanoparticules de TiO_2 semblent être en interaction avec les feuillets de graphène dans les composites.

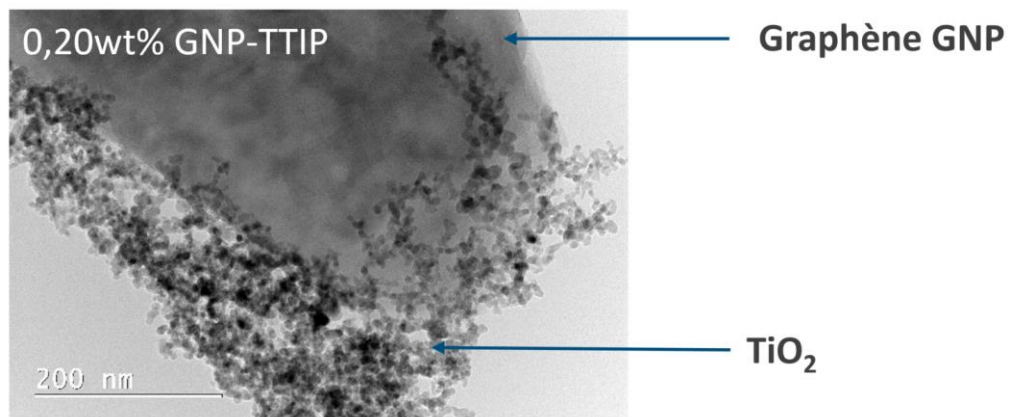


Figure A.6. Cliché MET d'une poudre de GNP/ TiO_2 .

La présence de GNP a également été établie grâce à sa signature RAMAN, caractéristique des matériaux graphène (Figure A.7) :

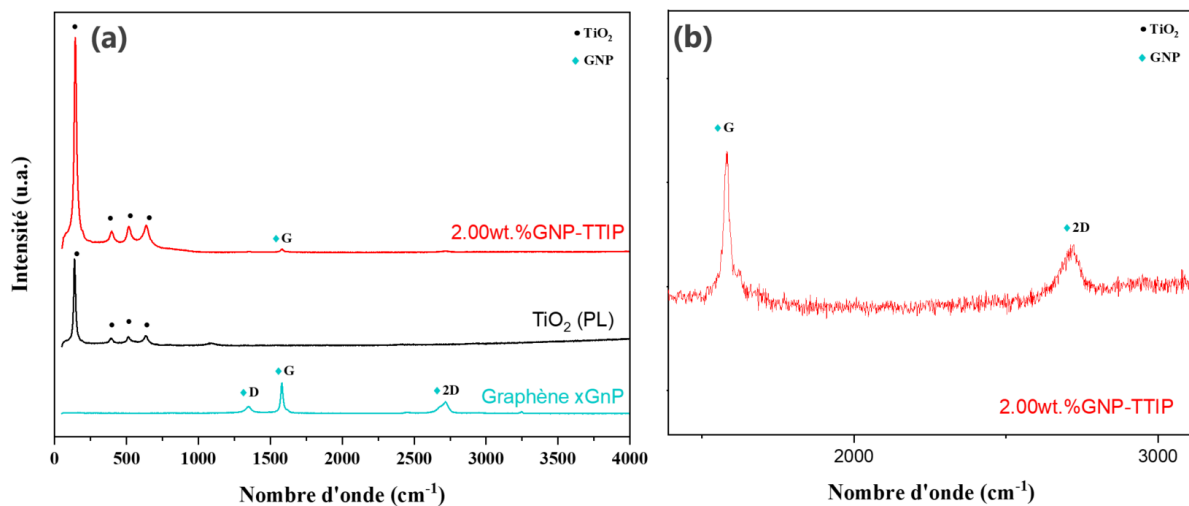


Figure A.7. Spectres RAMAN des matériaux graphène GNP, TiO_2 et GNP/ TiO_2 (a) ; agrandissement du spectre RAMAN de l'échantillon GNP/ TiO_2 révélant la signature du graphène GNP (b).

La présence de graphène ayant été établie au sein des matériaux composites, ces photocatalyseurs ont été évalués une première fois pour la dégradation photocatalytique d'acide formique (milieu aérobie). Les résultats de ce test sont présentés en Figure A.8. Il apparaît sur cette figure que l'ajout de graphène au TiO_2 n'améliore pas de manière significative la dégradation de l'acide formique par rapport à la référence TiO_2 PL. En revanche, ces matériaux sont plus efficaces en termes de vitesses de dégradation initiale que le TiO_2 commercial P25 ($57 \text{ m}^2/\text{g}$) dans ce système photocatalytique. Ce résultat a été attribué aux plus grandes surfaces spécifiques des matériaux préparés par PL, améliorant principalement l'adsorption de l'acide formique à la surface des photocatalyseurs.

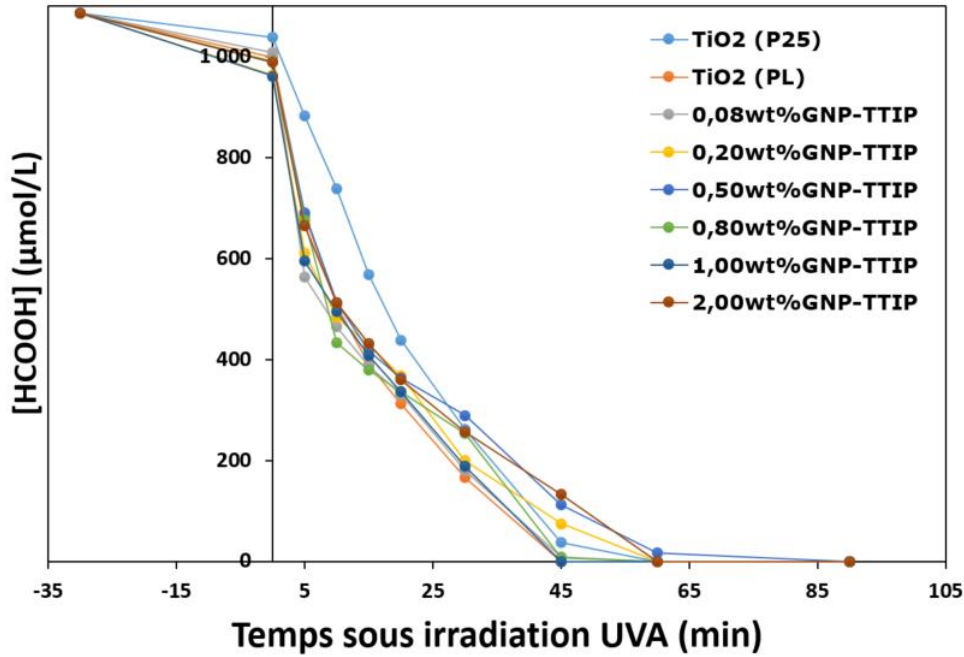


Figure A.8. Comparaison des profils de dégradation photocatalytique de l'acide formique (50 ppm) en milieu aérobie sous UVA des échantillons TiO_2 et GNP/ TiO_2 .

Les échantillons ont également été testés dans un second système photocatalytique d'acide propionique sous atmosphère anaérobie. Il s'agissait de déterminer si l'ajout de graphène améliorerait la production de C_2H_4 issue de la dégradation de l'acide propionique. Les résultats de productions de C_2H_4 associée à cette expérience sont présentés en Figure A.9.

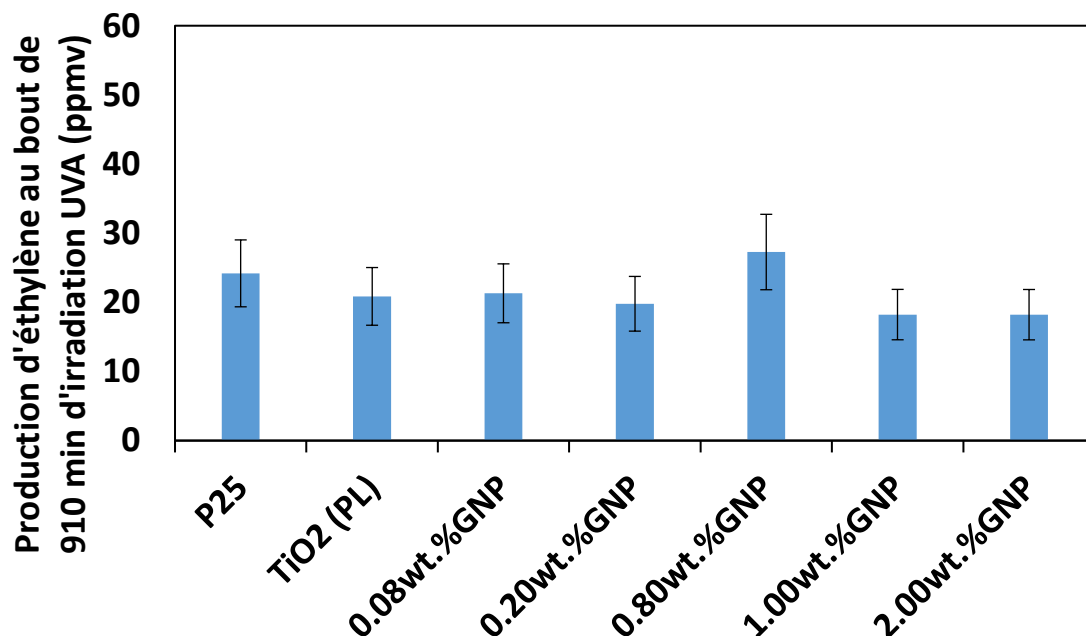


Figure A.9. Production de C_2H_4 issue de la valorisation de l'acide propionique (1 %vol) au bout de 910 min d'UVA. Comparaison des échantillons TiO_2 et GNP/ TiO_2 .

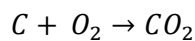
D'après la Figure A.9, l'ajout de graphène GNP n'a pas non plus permis d'améliorer la photoactivité des photocatalyseurs vis-à-vis de la production de C_2H_4 à partir d'acide

propionique. Tout comme les matériaux TiO_2 référence, l'éthylène a été détecté sous forme de traces dans les échantillons graphène GNP/ TiO_2 .

Au vu des performances photocatalytiques comparables entre matériaux GNP/ TiO_2 et TiO_2 référence pour cette étude, la piste des nanocomposites GNP/ TiO_2 a été écartée.

A.III. Technique de caractérisation complémentaire des matériaux TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$: analyse thermogravimétrique (ATG) et ATG couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur la mesure d'une variation de masse d'un échantillon en fonction du temps à une température ou un profil de température donné. Cette technique permet entre autres de déterminer la température de départ et la quantité de certains éléments dans un matériau sous atmosphère contrôlée. Dans ces travaux de thèse, l'ATG a été employée afin de déterminer la température de départ du carbone par oxydation des échantillons bruts élaborés par pyrolyse laser (réaction exothermique) :



Pour ce faire, un appareil de type TA-TGA 55 Waters a été employé avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre T_{amb} et 800°C sous flux d'air. La Figure A.10 indique que pour des poudres brutes élaborées par pyrolyse laser (TiO_2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ série 1), la température de calcination doit être supérieure ou égale à 400°C pour éliminer le carbone amorphe des échantillons. Dans la pratique, compte tenu de l'architecture du four de calcination (Carbolite EVT 12/3000), une température de 450°C a dû être appliquée pour obtenir des poudres de TiO_2 blanches avec une teneur négligeable en impuretés carbonées.

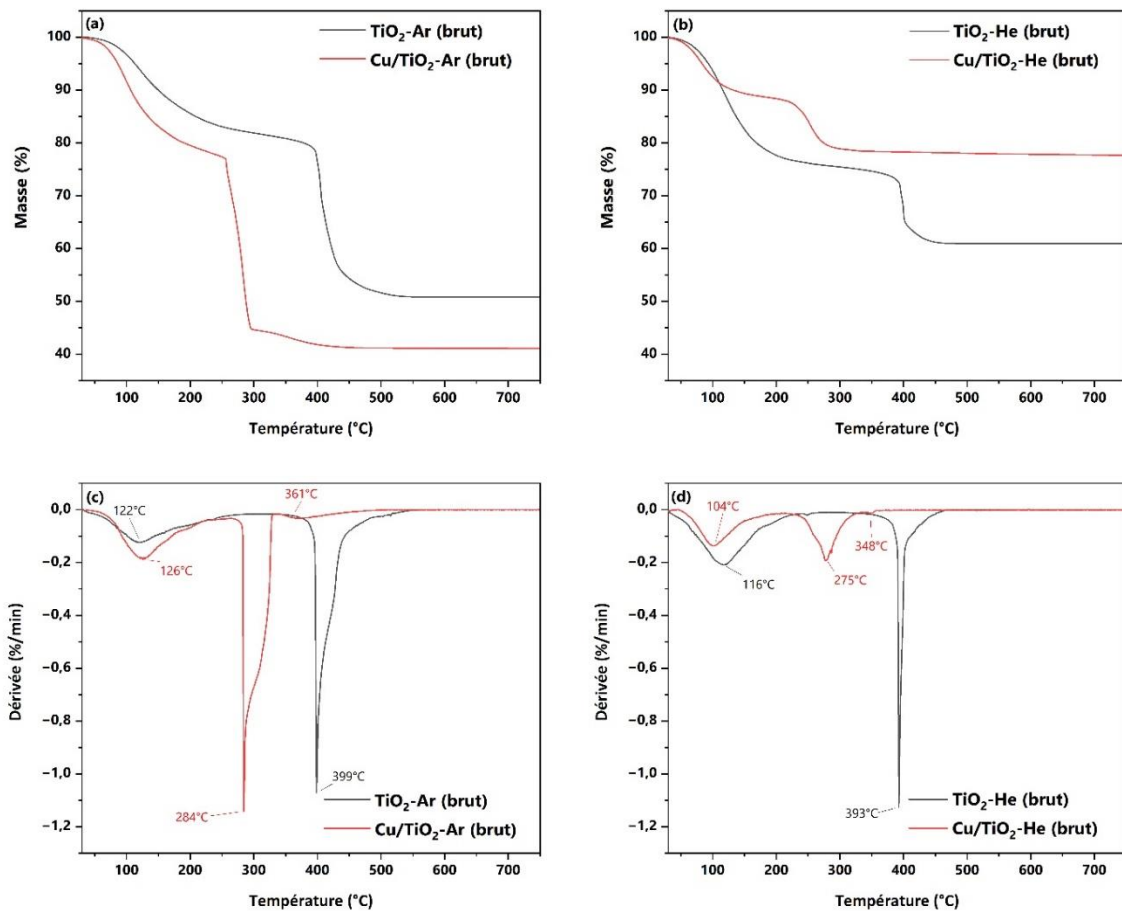


Figure A.10. ATG et DTG associées des poudres brutes série 1 synthétisées sous Ar (a,c) et sous He (b,d).

Des mesures DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont également été acquises sur un appareil STA 449 C Jupiter Netzsch afin de déterminer le flux de chaleur associé aux transformations d'échantillons sous température. La Figure A.11 indique les profils DSC obtenus sur les échantillons bruts TiO_2 série 1 sous une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et flux d'air. Le dégagement de chaleur observé est attribué à la combustion de carbone présent dans les échantillons. L'estimation des aires sous les courbes permet d'estimer que le dégagement de chaleur pour $\text{TiO}_2\text{-Ar}$ (45% de carbone) s'élève à $9\,477\text{ J/g}$ soit 2,2 fois plus important que pour $\text{TiO}_2\text{-He}$ ($4\,289\text{ J/g}$ pour 35% de carbone). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles associées à la combustion spontanée d'échantillons carbonés de type charbon [369].

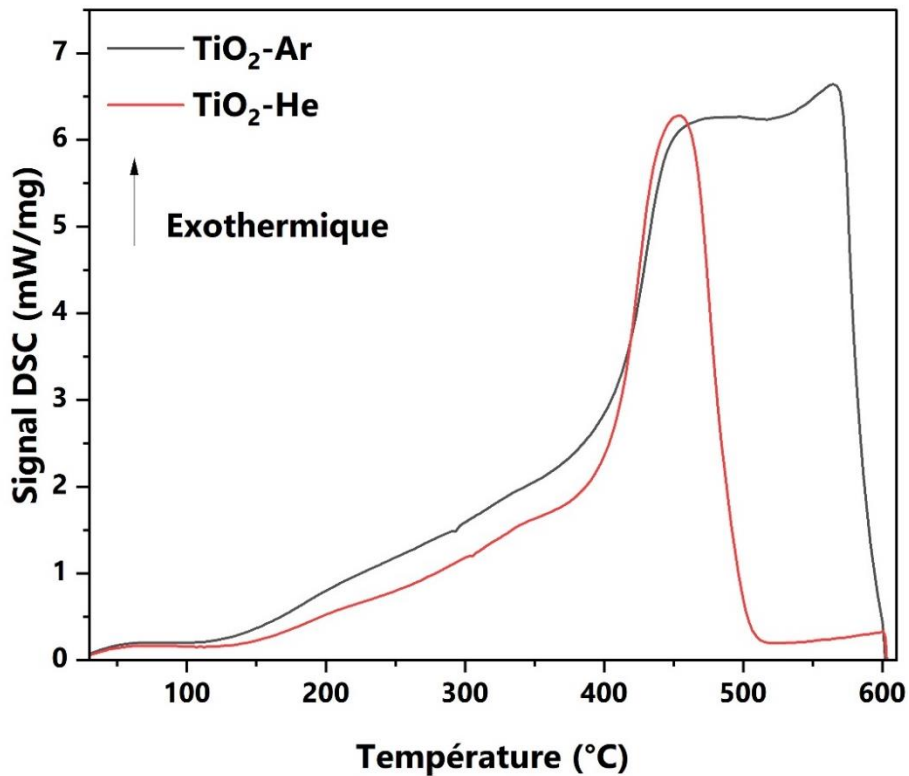


Figure A.11. DSC des poudres brutes TiO_2 série 1 ($\text{TiO}_2\text{-Ar}$ et $\text{TiO}_2\text{-He}$).

A.IV. Compléments de Microscopie Electronique en Transmission (MET) pour les matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (série 2)

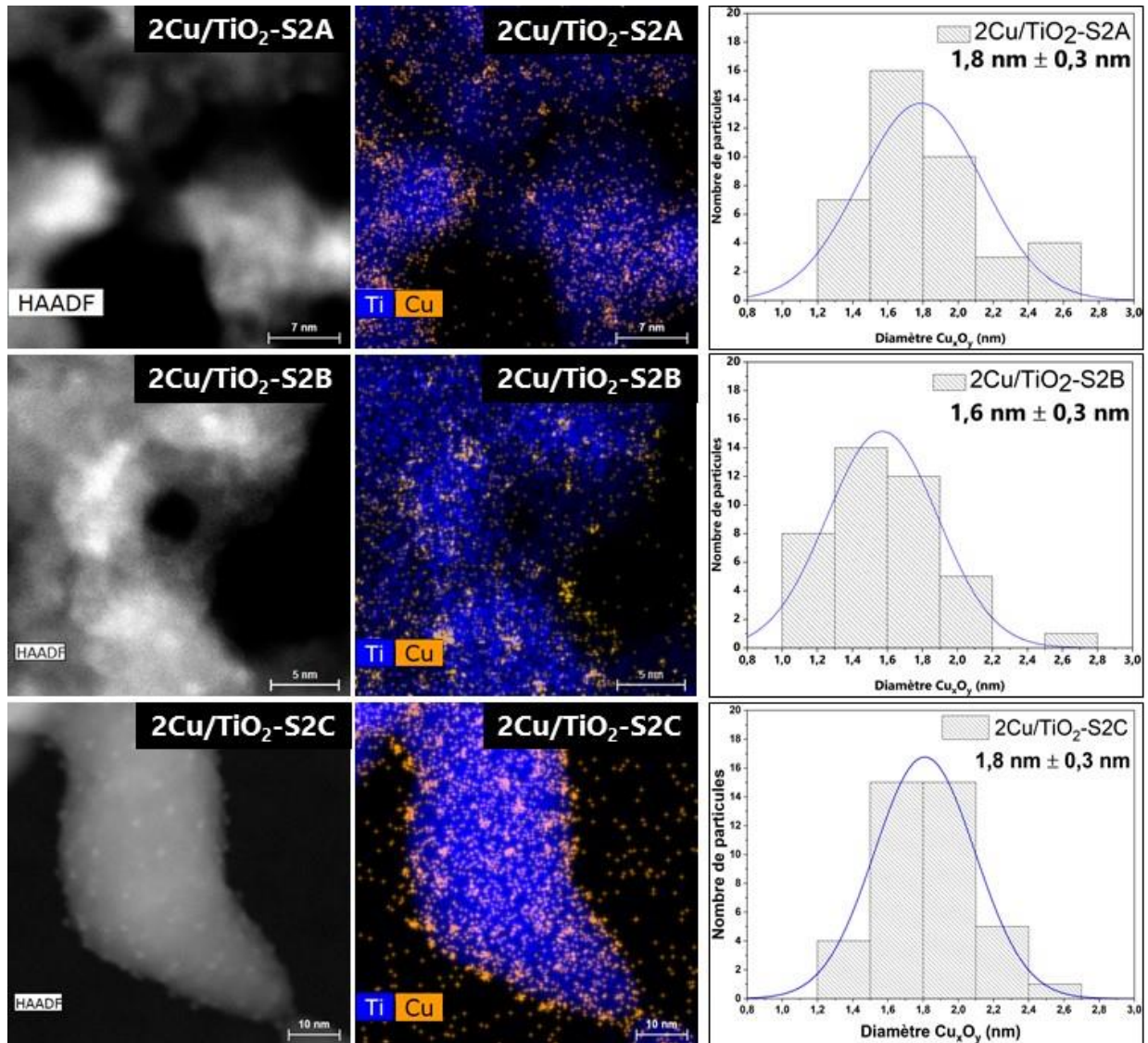


Figure A.12. Images STEM-HAADF et cartographies élémentaires en Cu et Ti correspondants des échantillons $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -S2 (série 2) avec histogrammes de distribution en taille des espèces Cu_xO_y associés. Le comptage des particules Cu_xO_y a été réalisé sur la base de 40 particules pour chaque échantillon.

A.V. Compléments des tests photocatalytiques en acide propionique : corrélation des productions des composés d'intérêt en fonction du CO_2 formé (matériaux $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -PL série 2 et $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ -IMP)

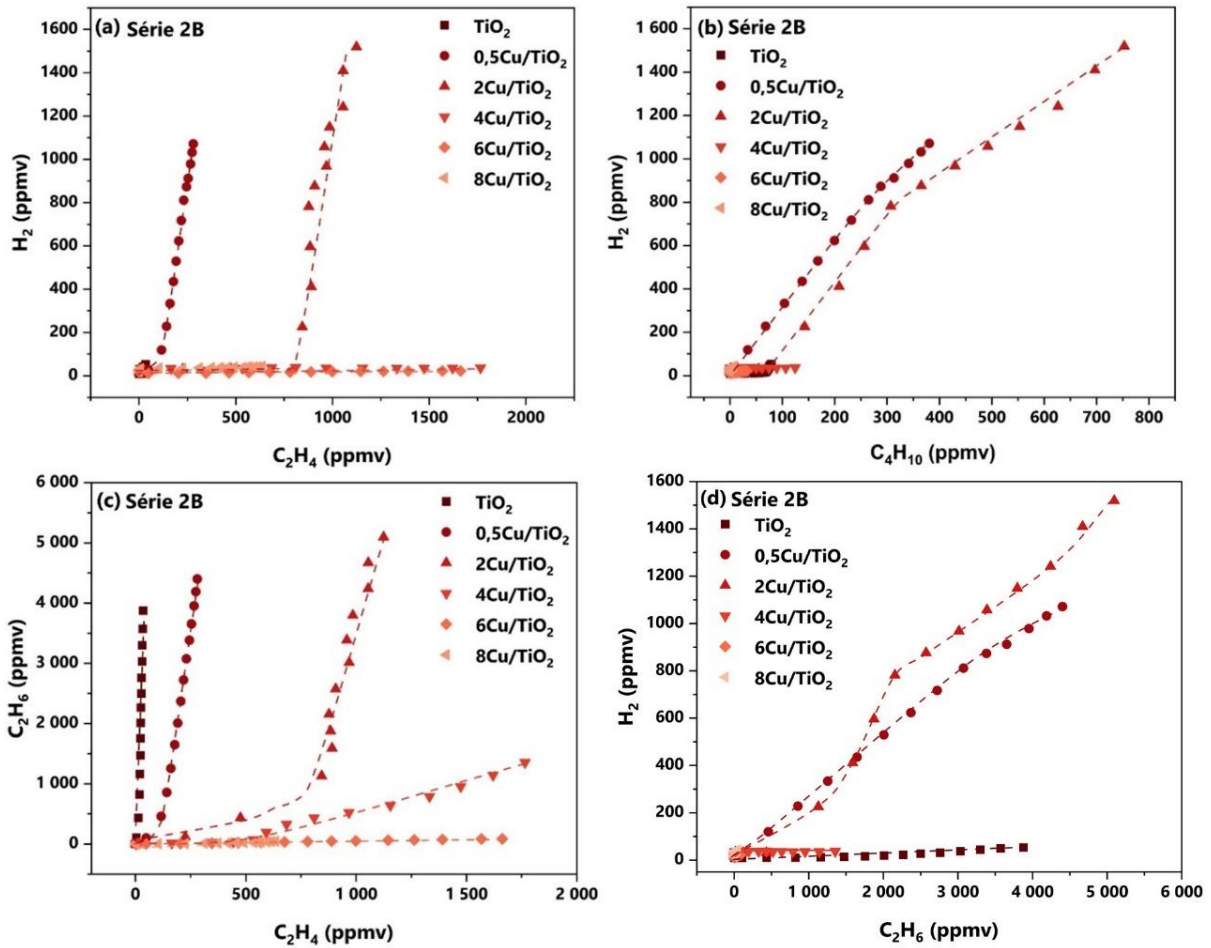


Figure A.13. Corrélations entre différents produits gazeux issus de la dégradation de l'AP par les matériaux série 2B sous UV en milieu inerte.

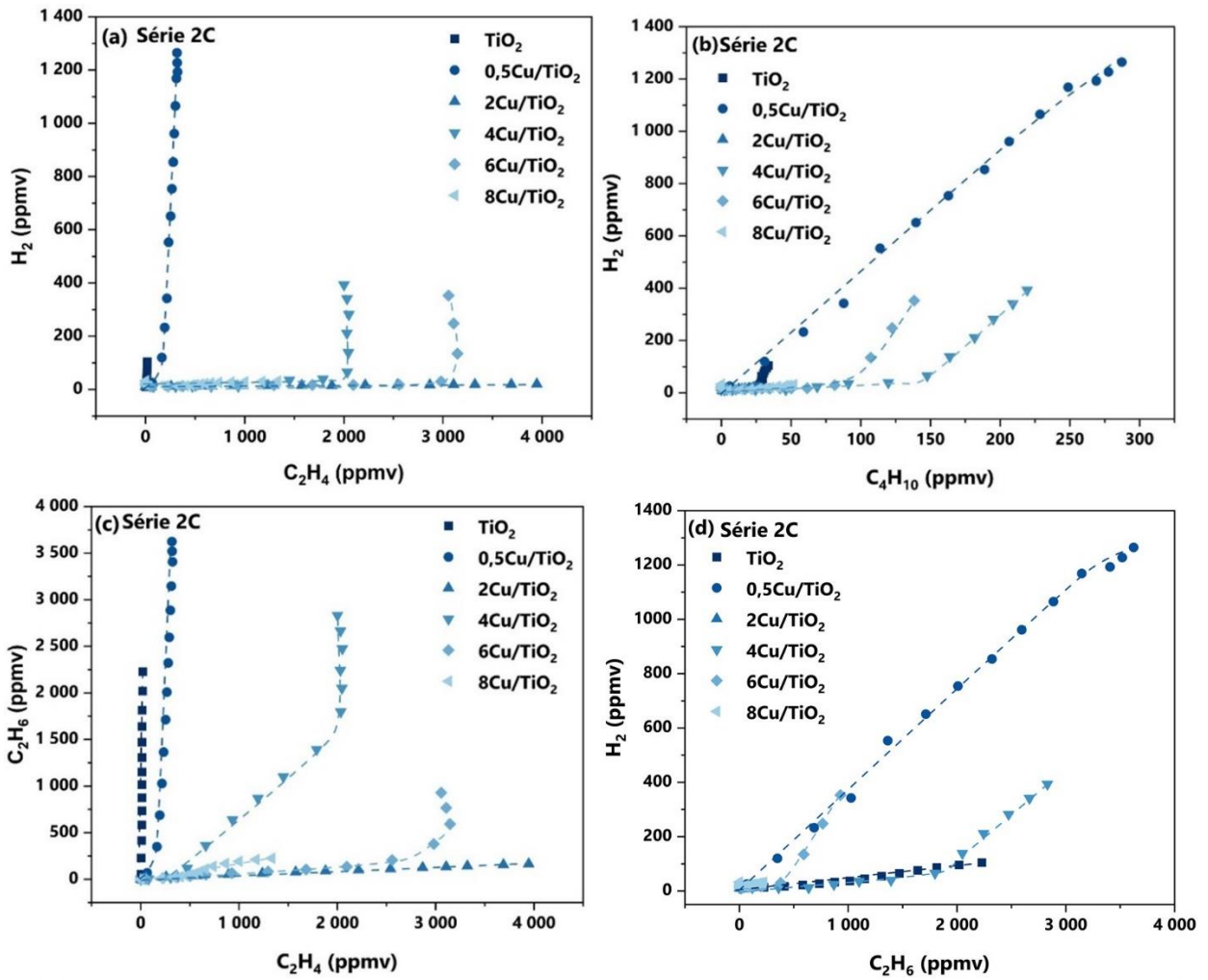


Figure A.14. Corrélations entre différents produits gazeux issus de la dégradation de l'AP par les matériaux série 2C sous UV en milieu inerte.

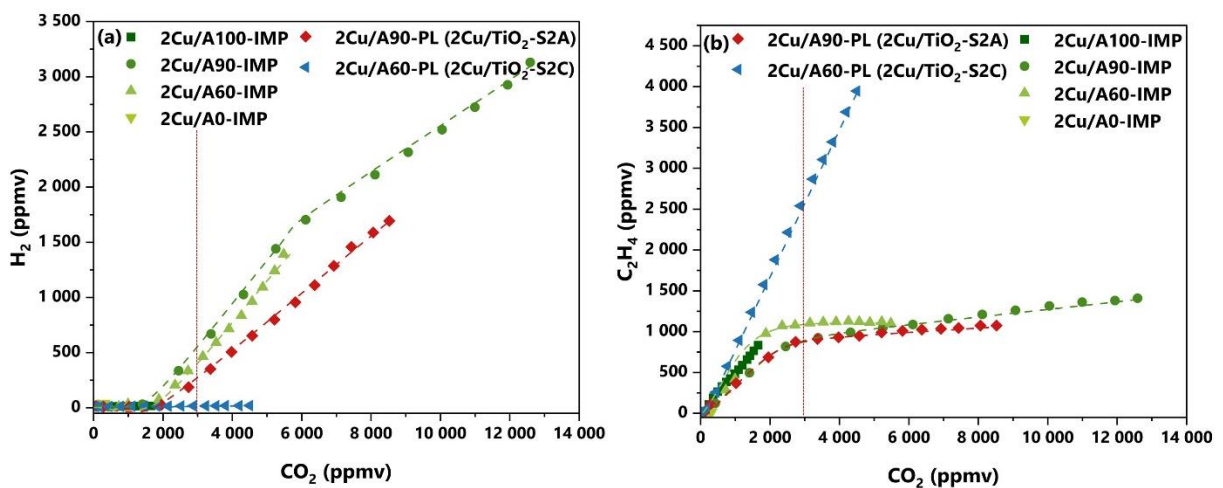


Figure A.15. Production de H_2 (a) et C_2H_4 (b) en fonction de CO_2 des échantillons $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -IMP et $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -PL S2A et S2C.

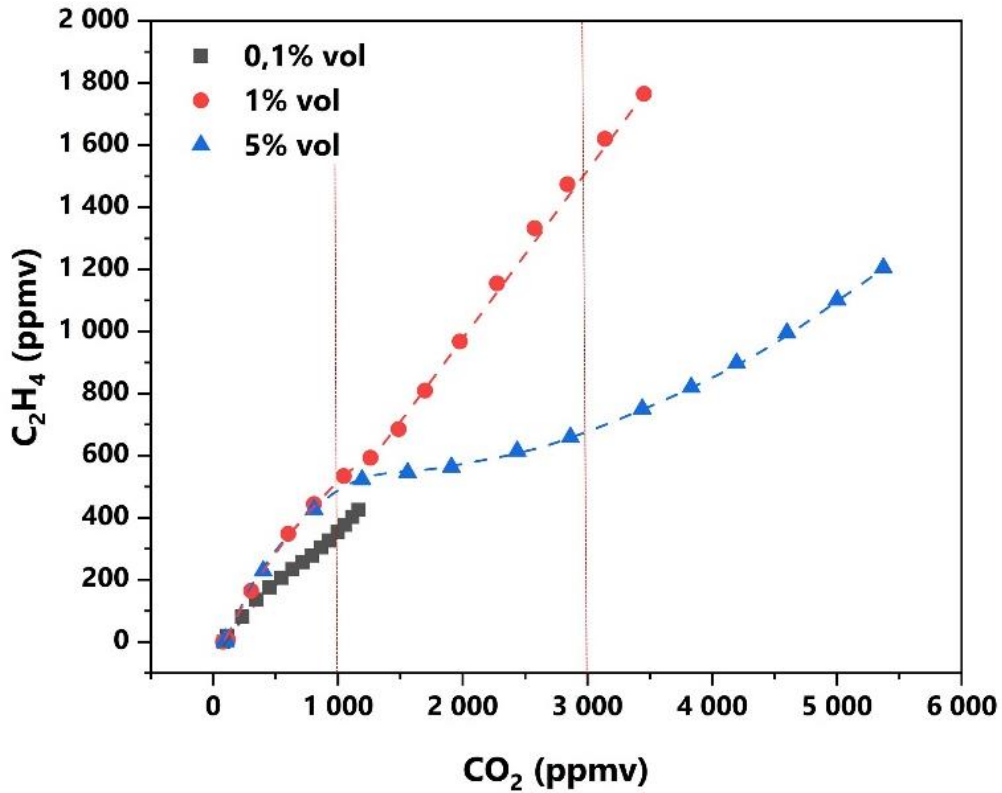


Figure V.23. Production de C_2H_4 en fonction de CO_2 selon la concentration en AP pour l'échantillon $2Cu/TiO_2-S2B$.

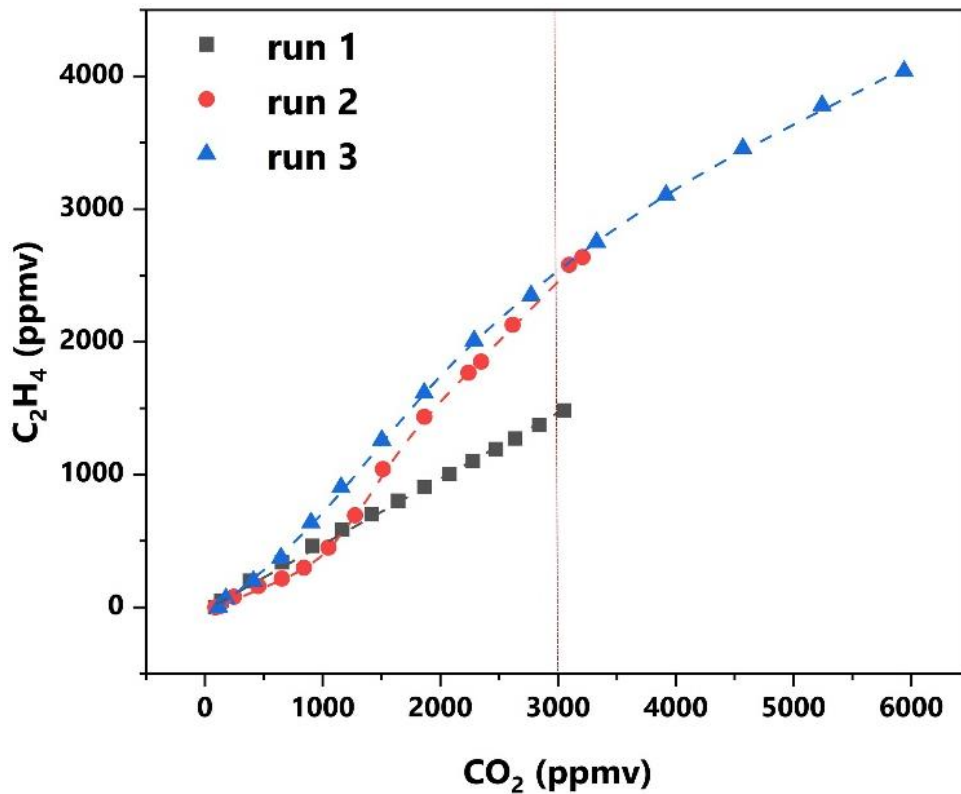


Figure V.24. Production de C_2H_4 en fonction de CO_2 selon le run 1, 2 ou 3 pour l'échantillon $2Cu/TiO_2-S2B$.

A.VI. Possibilités de mécanismes associées à la dégradation photocatalytique d'acide propionique en milieu anaérobie (non exhaustif)

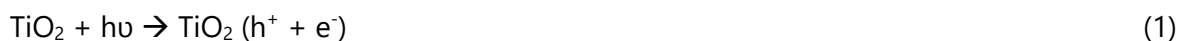
- **Code couleur :**

Rouge = éthylène

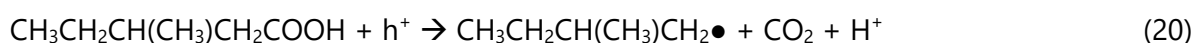
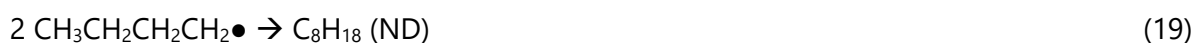
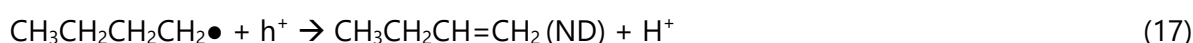
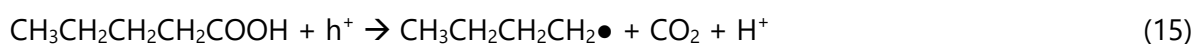
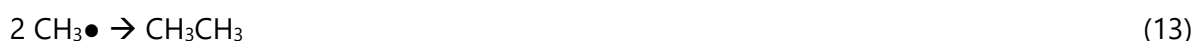
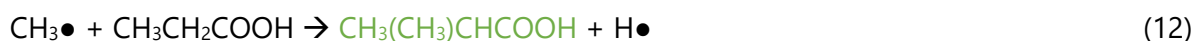
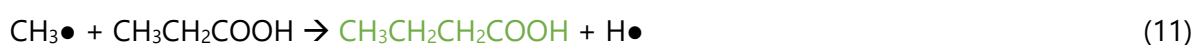
Vert = acides organiques

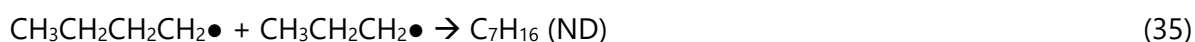
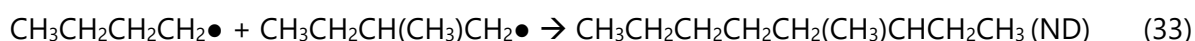
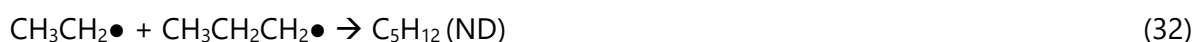
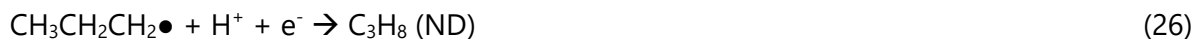
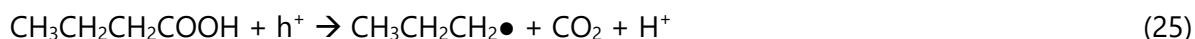
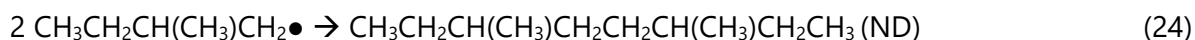
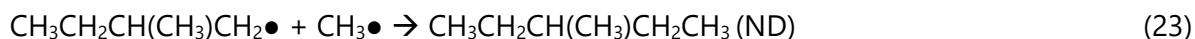
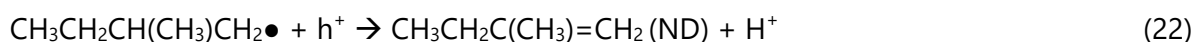
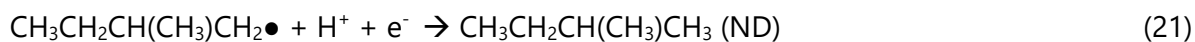
Bleu = alcools

- **Création du radical et réactions secondaires associées :**

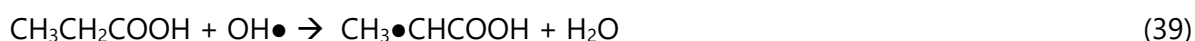
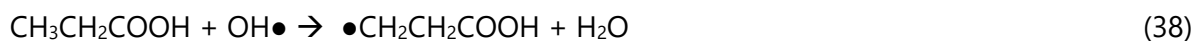
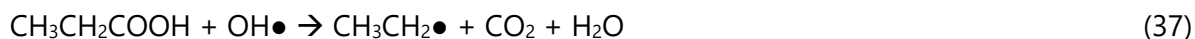


- **Réactions radical + AP et réactions secondaires associées (ND = non détecté) :**



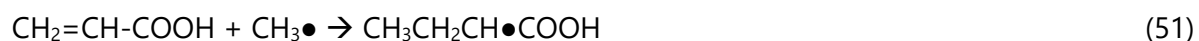


• **Réactions radical + OH• :**



• **Polymérisation de l'acide acrylique :**





A.VII. Test complémentaire : analyse HPLC d'une solution d'acide propionique (0,1 %vol) après photocatalyse

A la suite du test photocatalytique en acide propionique (0,1 %vol), la suspension a été récupérée puis filtrée en vue d'une analyse HPLC. La Figure A.16 ci-après met en évidence l'apparition de nouvelles espèces (probablement des acides organiques) après photocatalyse par l'échantillon 2Cu/TiO₂-S2B. L'acide acrylique, dont le temps de rétention est mesuré à 16,1 min (Tableau A.2), a notamment été détecté sur le chromatogramme.

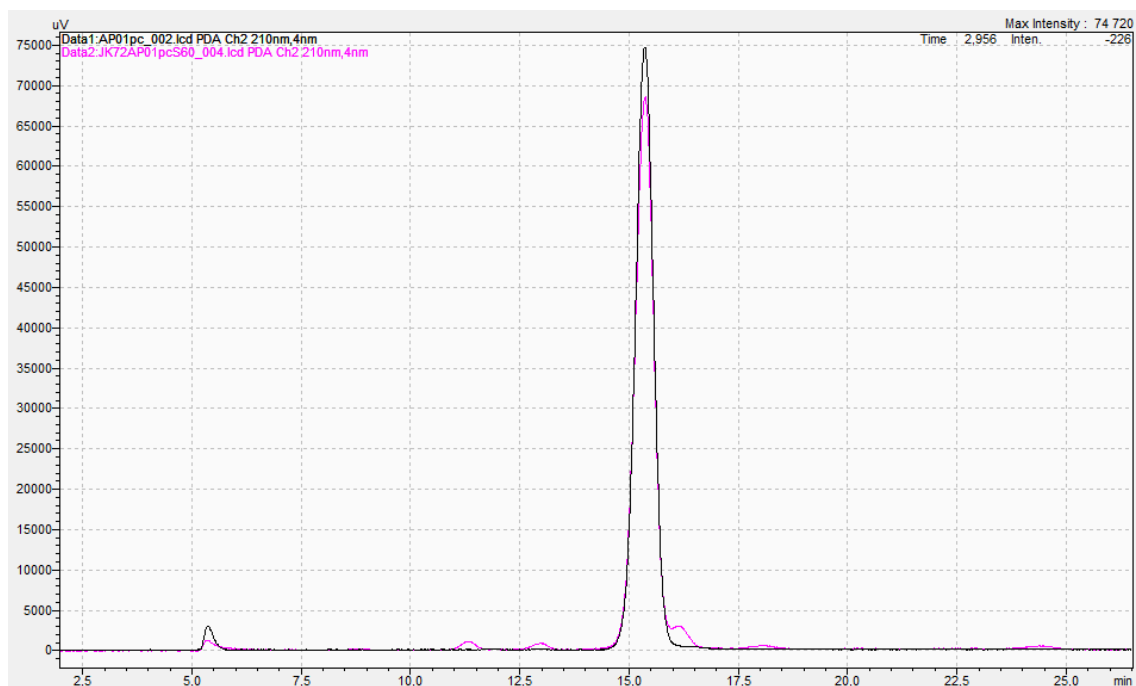


Figure A.16. Chromatogramme HPLC d'une solution d'acide propionique à 0,1 %vol avant photocatalyse (en noir) puis après 910 min de photocatalyse (en rose) par l'échantillon 4Cu/TiO₂-S2C.

Tableau A.2. Attribution des pics détectés par HPLC.

Temps rétention (min)	Attribution
11,3	?
13,0	Acide acétique
15,4	Acide propionique
16,1	Acide acrylique
18,1	?
24,4	?

A.VIII. Synthèses de matériaux M/TiO₂ (M = Zn, Cu, Fe, Ni) et application à la dégradation d'acides carboxyliques en milieu aérobie et anaérobie

Une troisième série S3 de synthèses par pyrolyse laser a été mise en œuvre en vue d'élaborer de nouveaux matériaux M/TiO₂ (M = Zn, Fe, Ni) pour la photocatalyse d'acides carboxyliques. Les conditions de synthèse correspondent aux conditions dites « fortes » avec précurseurs dilués dans des solvants organiques (type série 2C - voir Chapitre IV.1). Des références TiO₂ et Cu/TiO₂ ont également été reproduites. Le pourcentage de métal M initialement dans les précurseurs est de 2 %m. Les précurseurs des co-catalyseurs M sont des M(acac)₂ dissous dans du TTIP et un mélange de o-xylène + acétate d'éthyle (Figure A.17).



Figure A.17. Photographies des solutions de précurseurs obtenues pour les synthèses série 3 PL.

Le Tableau A.3 résume les principales conditions et résultats obtenus lors des synthèses des matériaux série 3.

Tableau A.3. Conditions de synthèse PL des matériaux TiO₂ et M/TiO₂ série 3.

Nom de l'échantillon	Code interne	Puissance laser (W)		Consommation en précurseurs (g/h)	Production brute (g/h)
		Réacteur	Absorbée		
TiO ₂ -S3	JK-80	672	239	54	9,6
2Cu _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-81	674	235	66	13,6
2Fe _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-82	660	223	63	12,3
2Zn _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-83	661	227	62	11,8
2Ni _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-84	665	233	57	9,5

Les matériaux obtenus ont été calcinés puis caractérisés – les résultats associés à ces caractérisations sont présentés dans le Tableau A.4. Ces photocatalyseurs série 3 ont été comparés au photocatalyseur Pt/TiO₂ (0,5Pt/TiO₂-S2C ; Pt = 0,4 %m) dont les paramètres de synthèse par pyrolyse laser sont identiques et ont été présentées en Chapitre V.1.4.

Tableau A.4. Comparaison des principaux résultats de caractérisation des matériaux série 3 PL et 0,5Pt/TiO₂-S₂C.

Nom de l'échantillon (série 2)	Code interne	Anatase (%)	BET		ICP-OES Teneur en M (%m)
			S _{BET} (m ² /g)	Taille (nm)	
TiO ₂ -S3	JK-80	61	39	38	-
2Cu _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-81	52	33	45	2,0
2Fe _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-82	45	55	27	1,5
2Zn _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-83	48	54	27	1,7
2Ni _x O _y /TiO ₂ -S3	JK-84	46	57	26	2,0
0,5Pt/TiO ₂ -S2C	JK-79	67	70	21	0,4

Dans l'ensemble, le TiO₂ présent dans les matériaux est sous forme de mélange d'anatase et de rutile. La teneur finale en métal M, déterminée par ICP-OES, est cohérente avec la quantité introduite initialement dans les précurseurs.

Les photocatalyseurs ont tout d'abord été testés vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique (Figure A.18).

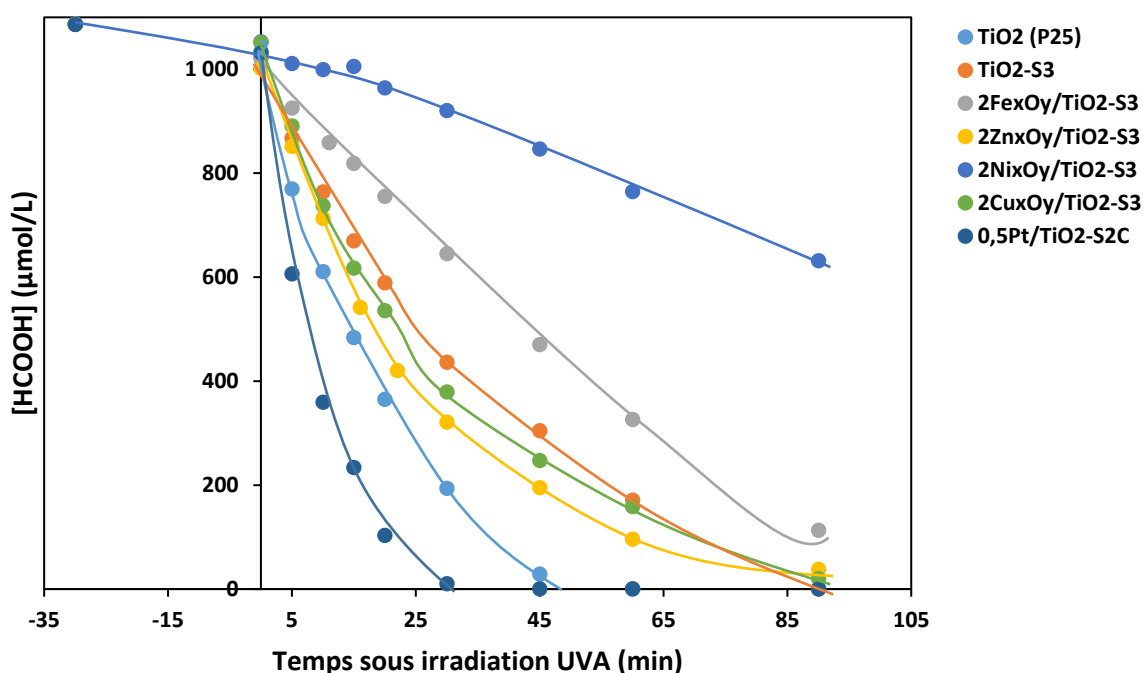


Figure A.18. Comparaison des profils de dégradation photocatalytique de l'acide formique (50 ppm) en milieu aérobie sous UVA des échantillons TiO₂ et série 3 PL et 0,5Pt/TiO₂-S₂C.

D'après cette dernière figure, l'ajout de 2 %m de Ni ou Zn au TiO₂ diminue la dégradation de l'acide formique en présence d'oxygène. Il est probable que ces espèces favorisent des phénomènes de recombinaisons des charges photo-générées du TiO₂ à l'interface M/TiO₂. En revanche, les co-catalyseurs Cu, Zn et particulièrement Pt augmente l'activité photocatalytique de la réaction étudiée, ce qui peut s'expliquer par une amélioration de la séparation des charges.

Les photocatalyseurs ont été dans un second temps étudiés pour la dégradation de l'acide propionique en milieu anaérobie, en vue de synthétiser de l'éthylène. Les principaux résultats associés sont présentés en Figure A.19. Les productions des espèces formées lors de la photocatalyse sont continues et linéaires dans le temps.

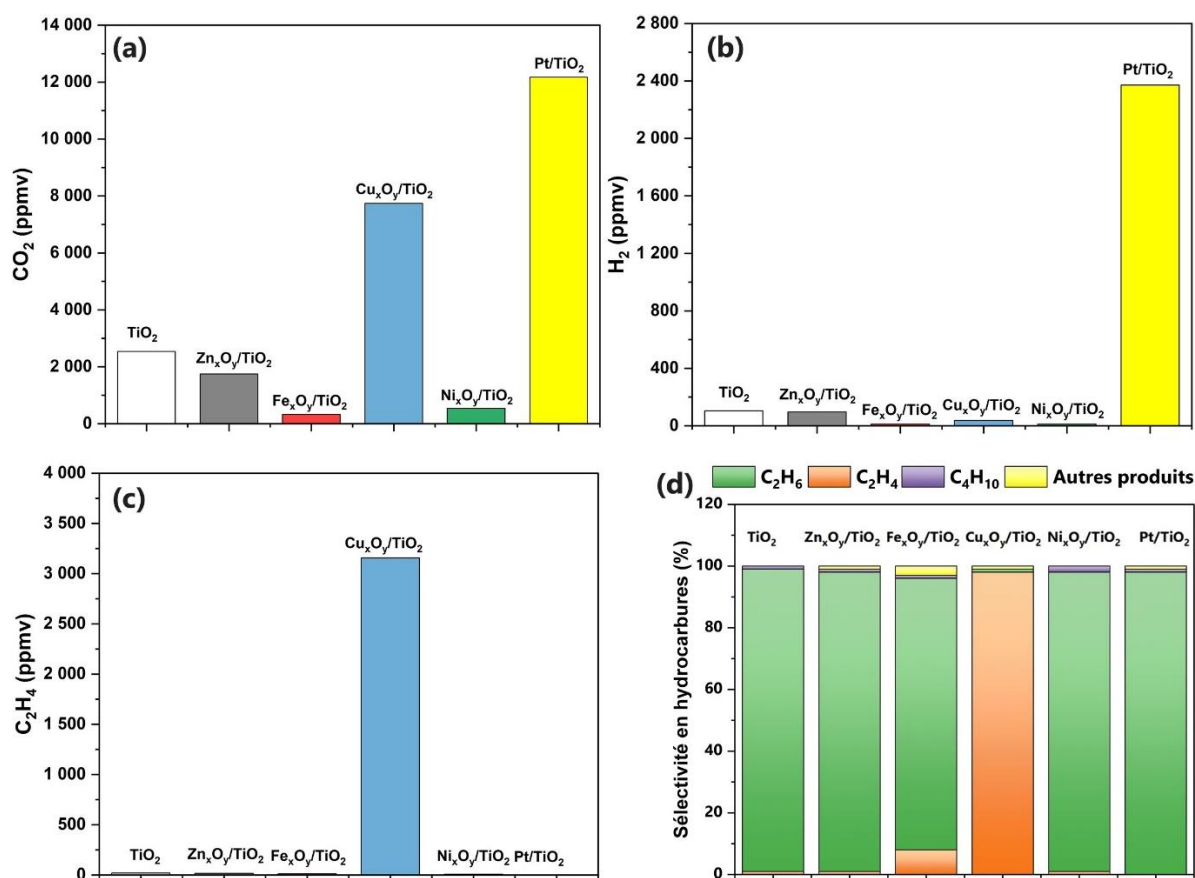


Figure A.19. CO₂ (a), H₂ (b) et C₂H₄ (c) photo-produits au bout de 910 min d'irradiation UVA à partir d'acide propionique en l'absence d'oxygène. Sélectivités en hydrocarbures produits au bout de 910 min d'irradiation UVA (d). Les matériaux étudiés sont ceux synthétisés en série 3 et 0,5Pt/TiO₂-S2C.

D'après la Figure A.19a, seuls les ajouts de Cu et de Pt augmentent la décarboxylation d'acide propionique, ce qui témoigne d'une amélioration de la séparation des charges. Des modifications du TiO₂ par Zn, et plus particulièrement par Fe et Ni diminuent fortement la conversion. De même que pour les tests en acide formique, ce résultat est attribué à une augmentation des recombinaisons des charges. La Figure A.19b montre une production de H₂ conséquente pour 0,5Pt/TiO₂-S2C, tandis qu'elle est détectée sous forme de traces pour les autres photocatalyseurs. La Figure A.19c montre que seul le cuivre est un co-catalyseur efficace pour la production d'éthylène parmi les matériaux à l'étude. Enfin, la Figure A.19d confirme l'excellente performance de Cu_xO_y/TiO₂-S3 vis-à-vis de l'éthylène, permettant une sélectivité record de 98% vis-à-vis des hydrocarbures détectés, en comparaison avec une sélectivité de 1% obtenue avec la référence TiO₂-S3.

Afin de comprendre ces résultats, de nouvelles caractérisations sont attendues. Une hypothèse probable pouvant expliquer que seul le cuivre est un co-catalyseur efficace en C₂H₄ parmi les matériaux M/TiO₂ testés est qu'il est le seul élément à posséder un potentiel redox permettant

la photo-réduction (considérant que les espèces soient majoritairement sous forme M^{2+}), et donc la consommation des électrons photogénérés par TiO_2 (Figure A.20).

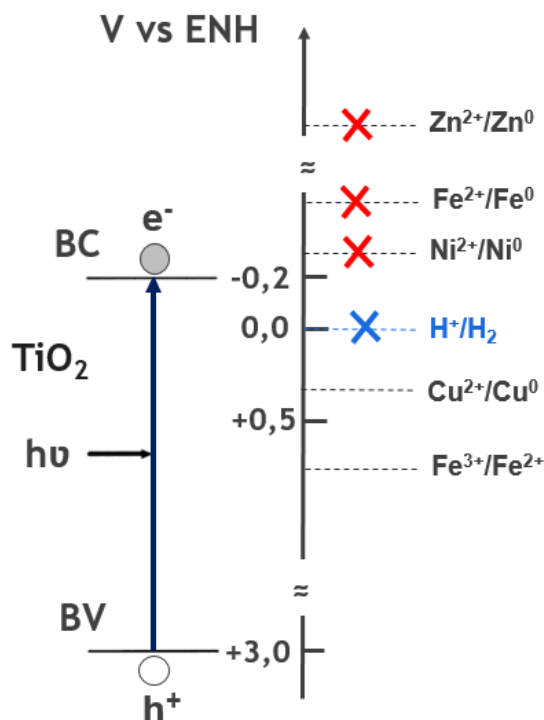


Figure A.20. Positions du gap optique du TiO_2 ainsi que des potentiels redox des espèces M (valeurs pour des matériaux massifs) à l'étude.

Ces prémices de résultats sont intéressants dans le sens où ils semblent confirmer le principal mécanisme de formation de l'éthylène étayé dans ce manuscrit, à savoir une photo-réduction de M_xO_y en M^0 concomitante à la production de C_2H_4 par photo-oxydation lorsque le potentiel redox le permet.

Références

1. National Center for Biotechnology Information PubChem Compound Summary for CID 6325, Ethylene. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylene> (accessed on 6 March 2023).
2. Zimmermann H, W.R. Ethylene. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Weinheim Wiley-VCH*; **2000**.
3. Barry, C.S.; Giovannoni, J.J. Ethylene and Fruit Ripening. *J. Plant Growth Regul.* **2007**, *26*, 143–159, doi:10.1007/s00344-007-9002-y.
4. Production: Growth Is the Norm. *Chem. Eng. News* **2006**, *84* (28), 59–68, doi:10.1021/cen-v084n028.p059.
5. Huang, L.D. Ethylene and Its Industry Status. *China Chlor-Alkali* **2005**, *5* (5).
6. Ethylene Global Supply Demand Analytics Service; <https://www.woodmac.com/News/Editorial/Ethylene-Global-Supply-Demandanalytics-Service/> (Consulté Le 08/11/2021). **2018**.
7. Ethylene Market Share, Size, Trends, Industry Analysis Report By Feedstock (Naphtha, Ethane, Propane, Butane); By Application (Polyethylene, Ethylene Oxide, Ethyl Benzene, Ethylene Dichloride); By End-Use (Building & Construction, Automotive, Packaging, T. *Polaris Mark. Res.* **2020**.
8. Ethylene Market Research Report: Information by Feedstock (Naphtha, Ethane, Propane, Butane, and Others), Application (Polyethylene, Ethylene Oxide, Ethylene Benzene, Ethylene Dichloride, Ethylene Glycol, Vinyl Acetate, Alpha Olefins, and Others), End-Use. *Mark. Res. Futur.* **2021**.
9. Ethylene Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2022-2030. *Preced. Res.* **2022**.
10. Ethylene. *S&P Glob. Chem. Econ. Handb.* **2022**.
11. Chernyak, S.A.; Corda, M.; Dath, J.P.; Ordonsky, V. V.; Khodakov, A.Y. Light Olefin Synthesis from a Diversity of Renewable and Fossil Feedstocks: State-of-the-Art and Outlook. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 7994–8044, doi:10.1039/d1cs01036k.
12. Matar, S.; Hatch, L.F. Chemistry of Petrochemical Processes. *Gulf Prof. Publ.* **2001**, *1*.
13. Wang, S. H.; He, X.O. Ethylene Process and Technology. *China Petrochemical Press Beijing* **2000**.
14. Gao, Y.; Neal, L.; Ding, D.; Wu, W.; Baroi, C.; Gaffney, A.M.; Li, F. Recent Advances in Intensified Ethylene Production - A Review. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8592–8621, doi:10.1021/acscatal.9b02922.
15. Gholami, Z.; Gholami, F.; Tišler, Z.; Vakili, M. A Review on the Production of Light Olefins Using Steam Cracking of Hydrocarbons. *Energies* **2021**, *14*, 1–24, doi:10.3390/en14238190.
16. Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes. *Energy* **2006**, *31*, 425–451, doi:10.1016/j.energy.2005.04.001.

17. Garg, A. Fired Heaters-Key to Efficient Operation of Refineries and Petrochemicals. *HarbisonWalker Int. Sugar Land, TX, USA* **2017**.
18. Friedlingstein, P. *et al.* Global Carbon Budget 2020. *Earth Syst. Sci. Data Discuss.* **2020**, *12*, 3269–3340.
19. Najari, S.; Saeidi, S.; Concepcion, P.; Dionysiou, D.D.; Bhargava, S.K.; Lee, A.F.; Wilson, K. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Catalytic and Mechanistic Aspects and Future Trends. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4564–4605, doi:10.1039/d0cs01518k.
20. Galvita, V.; Siddiqi, G.; Sun, P.; Bell, A.T. Ethane Dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O Catalysts. *J. Catal.* **2010**, *271*, 209–219.
21. Wegener, E.C.; Wu, Z.; Tseng, H.T.; Gallagher, J.R.; Ren, Y.; Diaz, R.E.; Ribeiro, F.H.; Miller, J.T. Structure and Reactivity of Pt–In Intermetallic Alloy Nanoparticles: Highly Selective Catalysts for Ethane Dehydrogenation. *Catal. Today* **2018**, *299*, 146–153.
22. Xie, Q.; Lei, T.; Miao, C.; Hua, W.; Yue, Y.; Gao, Z. Au/TiO₂ for Ethane Dehydrogenation: Effect of Silica Doping. *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 2013–2020.
23. Rao, T.V.M.; Zahidi, E.M.; Sayari, A. Ethane Dehydrogenation over Pore-Expanded Mesoporous Silica-Supported Chromium Oxide: 2. Catalytic Properties and Nature of Active Sites. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *301*, 159–165.
24. Nakagawa, K.; Kajita, C.; Ide, Y.; Okamura, M.; Kato, S.; Kasuya, H.; Ikenaga, N.O.; Kobayashi, T.; Suzuki, T. Promoting Effect of Carbon Dioxide on the Dehydrogenation and Aromatization of Ethane over Gallium-Loaded Catalysts. *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 215–221.
25. Wang, L.C.; Zhang, Y.; Xu, J.; Diao, W.; Karakalos, S.; Liu, B.; Song, X.; Wu, W.; He, T.; Ding, D. Non-Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over ZSM-5 Zeolite Supported Iron Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *256*, 117816.
26. Riley, C.R.; De La Riva, A.; Ibarra, I.L.; Datye, A.K.; Chou, S.S. Achieving High Ethylene Yield in Non-Oxidative Ethane Dehydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, *624*, 118309, doi:10.1016/j.apcata.2021.118309.
27. Fairuzov, D.; Gerzeliev, I.; Maximov, A.; Naranov, E. Catalytic Dehydrogenation of Ethane: A Mini Review of Recent Advances and Perspective of Chemical Looping Technology. *Catalysts* **2021**, *11*, doi:10.3390/catal11070833.
28. Olsbye, U.; Virnovskaia, A.; Prytz, O.; Tinnemans, S.J.; Weckhuysen, B.M. Mechanistic Insight in the Ethane Dehydrogenation Reaction over Cr/Al₂O₃ Catalysts. *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 143–148.
29. Yokoyama, C.; Bharadwaj, S.S.; Schmidt, L.D. Platinum-Tin and Platinum-Copper Catalysts for Autothermal Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene. **1996**, *38*, 181–188.
30. Solsona, B.; Dejoz, A.; Garcia, T.; Concepción, P.; Nieto, J.M.L.; Vázquez, M.I.; Navarro, M.T. Molybdenum-Vanadium Supported on Mesoporous Alumina Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Today* **2006**, *117*, 228–233.
31. Chen, Y.; Yan, B.; Cheng, Y. State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeO_x Catalysts. *Catalysts* **2023**, *13*, 1–28, doi:10.3390/catal13010204.

32. Maffia, G.J.; Gaffney, A.M.; Mason, O.M. Techno-Economic Analysis of Oxidative Dehydrogenation Options. *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1573–1579.
33. Wang, S.; Zhu, Z.H. Catalytic Conversion of Alkanes to Olefins by Carbon Dioxide Oxidative Dehydrogenation—A Review. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1126–1139.
34. Zhang, R.; Wang, H.; Tang, S.; Liu, C.; Dong, F.; Yue, H.; Liang, B. Photocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane Using CO₂ as a Soft Oxidant over Pd/TiO₂ Catalysts to C₂H₄ and Syngas. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9280–9286, doi:10.1021/acscatal.8b02441.
35. Zhu, Y.; Shi, S.; Wang, C.; Hu, Y.H. Photocatalytic Conversion of Ethane: Status and Perspective. *Int. J. Energy Res.* **2020**, *44*, 708–717, doi:10.1002/er.5000.
36. Galadima, A.; Muraza, O. Revisiting the Oxidative Coupling of Methane to Ethylene in the Golden Period of Shale Gas: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *37*, 1–13, doi:10.1016/j.jiec.2016.03.027.
37. Karakaya, C.; Kee, R.J. Progress in the Direct Catalytic Conversion of Methane to Fuels and Chemicals. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *55*, 60–97, doi:10.1016/j.peccs.2016.04.003.
38. Gambo, Y.; Adamu, S.; Tanimu, G.; Abdullahi, I.M.; Lucky, R.A.; Ba-Shammakh, M.S.; Hossain, M.M. CO₂-Mediated Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes to Olefins: Advances and Perspectives in Catalyst Design and Process Improvement. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, *623*, 118273, doi:10.1016/j.apcata.2021.118273.
39. Cruchade, H.; Medeiros-Costa, I.C.; Nesterenko, N.; Gilson, J.P.; Pinard, L.; Beuque, A.; Mintova, S. Catalytic Routes for Direct Methane Conversion to Hydrocarbons and Hydrogen: Current State and Opportunities. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14533–14558, doi:10.1021/acscatal.2c03747.
40. Li, N.; Jiang, R.; Li, Y.; Zhou, J.; Ma, Q.; Shen, S.; Liu, M. Plasma-Assisted Photocatalysis of CH₄ and CO₂ into Ethylene. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11455–11463, doi:10.1021/acssuschemeng.9b01284.
41. Hu, D.; Ordonsky, V.V.; Khodakov, A.Y. Major Routes in the Photocatalytic Methane Conversion into Chemicals and Fuels under Mild Conditions. *App. Cat. B.* **2021**, *286*, 119913.
42. Xiao, Y.; Varma, A. Highly Selective Nonoxidative Coupling of Methane over Pt-Bi Bimetallic Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2735–2740, doi:10.1021/acscatal.8b00156.
43. Guo, X.; Fang, G.; Li, G.; Ma, H.; Fan, H.; Yu, L.; Ma, C.; Wu, X.; Deng, D.; Wei, M.; Tan, D.; Si, R.; Zhang, S.; Li, J.; Sun, L.; Tang, Z.; Pan, X.; Bao, X. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. *Science*. **2014**, *344*, 616–619, doi:10.1126/science.1253150.
44. Delikonstantis, E.; Scapinello, M.; Stefanidis, G.D. Low Energy Cost Conversion of Methane to Ethylene in a Hybrid Plasma-Catalytic Reactor System. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *176*, 33–42, doi:10.1016/j.fuproc.2018.03.011.
45. Dutta, K.; Chaudhari, V.; Li, C.J.; Kopyscinski, J. Methane Conversion to Ethylene over GaN Catalysts. Effect of Catalyst Nitridation. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *595*, 117430, doi:10.1016/j.apcata.2020.117430.
46. Ren, T.; Patel, M.K. Basic Petrochemicals from Natural Gas, Coal and Biomass: Energy Use

- and CO₂ Emissions. *Resour. Conserv. Recycl.* **2009**, *53*, 513–528, doi:10.1016/j.resconrec.2009.04.005.
47. Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1922–1938, doi:10.1021/acscatal.5b00007.
48. Dimian, A.C.; Bildea, C.S. Energy Efficient Methanol-to-Olefins Process. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *131*, 41–54, doi:10.1016/j.cherd.2017.11.009.
49. Wang, Z.; Shi, R.; Zhang, T. Three-Phase Electrochemistry for Green Ethylene Production. *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *30*, 1–8, doi:10.1016/j.coelec.2021.100789.
50. Mohsenzadeh, A.; Zamani, A.; Taherzadeh, M.J. Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-Economical Evaluation. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4*, 75–91, doi:10.1002/cben.201600025.
51. Naik, S.N.; Goud, V. V.; Rout, P.K.; Dalai, A.K. Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597, doi:10.1016/j.rser.2009.10.003.
52. Shupe, A.M.; Liu, S. Ethanol Fermentation from Hydrolysed Hot-Water Wood Extracts by Pentose Fermenting Yeasts. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *39*, 31–38, doi:10.1016/j.biombioe.2011.08.010.
53. Arvidsson, M. and Lundin, B. Process Integration Study of a Biorefinery Producing Ethylene from Lignocellulosic Feedstock for a Chemical Cluster. *Thèse de Master.* **2011**.
54. Sun, J.; Wang, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1078–1090, doi:10.1021/cs4011343.
55. Coupard, V.; Touchais, N.; Plennevaux, T.; Kobel, E.; Fleurier, S.; Vermeiren, W.; Minoux, D.; De Smedt, P.; Adam, C.; Nesterenko, N. Brevet N°EP 2 925 706 B1, "Procédé de Déshydratation de l'éthanol En Éthylène à Basse Consommation Énergétique" **2015**.
56. James, B.; Glenn, J. Brevet N° EP 3 909 675 A1, "Process and Catalyst for the Preparation of Ethylene" **2020**.
57. Barrocas, H. V.; Junior, F.B. Brevet N°US 4 396 789, "Process for Dehydration of a Low Molecular Weight Alcohol" **1981**.
58. Coupard, V.; Touchais, N.; Plennevaux, T.; Kobel, E.; Fleurier, S.; Vermeiren, W.; Minoux, D.; Gonzales Penas, H.; De Smedt, P.; Adam, C.; Nesterenko, N. Low-Energy Consumption Method for Dehydration Ethanol into Ethylene. *WO2013050669A1* **2013**.
59. Brevet N° CN 1 031 575 03 B, "A Kind of Synthesis of the Catalyst for Producing Ethylene with Ethyl Alcohol and Renovation Process" **2013**.
60. Eckert, C.; Xu, W.; Xiong, W.; Lynch, S.; Ungerer, J.; Tao, L.; Gill, R.; Maness, P.C.; Yu, J. Ethylene-Forming Enzyme and Bioethylene Production. *Biotechnol. Biofuels* **2014**, *7*, doi:10.1186/1754-6834-7-33.
61. Guerrero, F.; Carbonell, V.; Cossu, M.; Correddu, D.; Jones, P.R. Ethylene Synthesis and Regulated Expression of Recombinant Protein in *Synechocystis* Sp. PCC 6803. *PLoS One* **2012**, *7*, doi:10.1371/journal.pone.0050470.
62. Wang JP, Wu LX, Xu F, Lv J, Jin HJ, C.S. Metabolic Engineering for Ethylene Production by Inserting the Ethylene-Forming Enzyme Gene (Efe) at the 16S RDNA Sites of

- Pseudomonas Putida KT2440. *Bioresour Technol.* **2010**, *101*, 6404–9.
63. Weber, D.; He, T.; Wong, M.; Moon, C.; Zhang, A.; Foley, N.; Ramer, N.J.; Zhang, C. Recent Advances in the Mitigation of the Catalyst Deactivation of CO₂ Hydrogenation to Light Olefins. *Catalysts* **2021**, *11*, doi:10.3390/catal11121447.
64. Torres Galvis, H.M.; De Jong, K.P. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2130–2149, doi:10.1021/cs4003436.
65. Raghav, H.; Siva Kumar Konathala, L.N.; Mishra, N.; Joshi, B.; Goyal, R.; Agrawal, A.; Sarkar, B. Fe-Decorated Hierarchical Molybdenum Carbide for Direct Conversion of CO₂ into Ethylene: Tailoring Activity and Stability. *J. CO₂ Util.* **2021**, *50*, 101607, doi:10.1016/j.jcou.2021.101607.
66. Pappijn, C.A.R.; Ruitenbeek, M.; Reyniers, M.F.; Van Geem, K.M. Challenges and Opportunities of Carbon Capture and Utilization: Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethylene. *Front. Earth Sci.* **2020**, *8*, 1–12, doi:10.3389/feart.2020.557466.
67. Xie, S.; Ma, W.; Wu, X.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wang, Y. Photocatalytic and Electrocatalytic Transformations of C₁ Molecules Involving C-C Coupling. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 37–89, doi:10.1039/d0ee01860k.
68. He, J.; Dettelbach, K.E.; Salvatore, D.A.; Li, T.; Berlinguette, C.P. High-Throughput Synthesis of Mixed-Metal Electrocatalysts for CO₂ Reduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 6068–6072, doi:10.1002/anie.201612038.
69. Van Geem, K. M., Galvita, V. V., and Marin, G.B. Making Chemicals with Electricity. *Science*. **2019**, *364*.
70. Gani, R., Bałdyga, J., Biscans, B., Brunazzi, E., Charpentier, J.-C., Drioli, E. A Multi-Layered View of Chemical and Biochemical Engineering. *Chem. Eng. Res. Des* **2020**, *155*, A133–A145.
71. Zhang, H.; Li, M.M.J. Crafting an Active Center with a Local Charge Density Gradient to Facilitate Photocatalytic Ethylene Production from CO₂. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, *36*, 100646, doi:10.1016/j.cogsc.2022.100646.
72. Habisreutinger, S.N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J.K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408, doi:10.1002/anie.201207199.
73. Chakraborty, S.; Das, R.; Riyaz, M.; Das, K.; Singh, A.K.; Bagchi, D.; Vinod, C.P.; Peter, S.C. Wurtzite CuGaS₂ with an In-Situ-Formed CuO Layer Photocatalyzes CO₂ Conversion to Ethylene with High Selectivity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *560064*, doi:10.1002/anie.202216613.
74. Guo, F.; Li, R.X.; Yang, S.; Zhang, X.Y.; Yu, H.; Urban, J.J.; Sun, W.Y. Designing Heteroatom-Codoped Iron Metal–Organic Framework for Promotional Photoreduction of Carbon Dioxide to Ethylene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2023**, *210023*, doi:10.1002/anie.202216232.
75. Lu, C.; Li, J.; Yan, J.; Li, B.; Huang, B.; Lou, Z. Surface Plasmon Resonance and Defects on Tungsten Oxides Synergistically Boost High-Selective CO₂ Reduction for Ethylene. *Appl. Mater. Today* **2020**, *20*, 100744, doi:10.1016/j.apmt.2020.100744.
76. Tian, F.; Zhang, H.; Liu, S.; Wu, T.; Yu, J.; Wang, D.; Jin, X.; Peng, C. Visible-Light-Driven

- CO₂ Reduction to Ethylene on CdS: Enabled by Structural Relaxation-Induced Intermediate Dimerization and Enhanced by ZIF-8 Coating. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *285*, 119834, doi:10.1016/j.apcatb.2020.119834.
77. Shao, W.; Li, X.; Zhu, J.; Zu, X.; Liang, L.; Hu, J.; Pan, Y.; Zhu, J.; Yan, W.; Sun, Y.; Xie, Y. Metalⁿ⁺-Metal^{δ+} Pair Sites Steer C-C Coupling for Selective CO₂ Photoreduction to C₂ Hydrocarbons. *Nano Res.* **2022**, *15*, 1882–1891, doi:10.1007/s12274-021-3789-x.
78. Wang, W.; Deng, C.; Xie, S.; Li, Y.; Zhang, W.; Sheng, H.; Chen, C.; Zhao, J. Photocatalytic C-C Coupling from Carbon Dioxide Reduction on Copper Oxide with Mixed-Valence Copper(I)/Copper(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2984–2993, doi:10.1021/jacs.1c00206.
79. Wang, T.; Chen, L.; Chen, C.; Huang, M.; Huang, Y.; Liu, S.; Li, B. Engineering Catalytic Interfaces in Cu^{δ+}/CeO₂-TiO₂ Photocatalysts for Synergistically Boosting CO₂ Reduction to Ethylene. *ACS Nano* **2022**, *16*, 2306–2318, doi:10.1021/acsnano.1c08505.
80. Gao, W.; Li, S.; He, H.; Li, X.; Cheng, Z.; Yang, Y.; Wang, J.; Shen, Q.; Wang, X.; Xiong, Y.; Zhou, Y.; Zou, Z. Vacancy-Defect Modulated Pathway of Photoreduction of CO₂ on Single Atomically Thin AgInP₂S₆ Sheets into Olefiant Gas. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–8, doi:10.1038/s41467-021-25068-7.
81. Yangyang Yu; Dong, X.; Chen, P.; Geng, Q.; Wang, H.; Li, J.; Zhou, Y.; Dong, F. Synergistic Effect of Cu Single Atoms and Au–Cu Alloy Nanoparticles on TiO₂ for Efficient CO₂ Photoreduction. *ACS Nano* **2021**, *15*, 14453–14464.
82. Humayun, M.; Wang, C.; Luo, W. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Composite Photocatalysts: A Critical Review. *Small Methods* **2022**, *6*, 1–41, doi:10.1002/smt.202101395.
83. Yu, Y.; Dong, X.; Chen, P.; Geng, Q.; Wang, H.; Li, J.; Zhou, Y.; Dong, F. Synergistic Effect of Cu Single Atoms and Au-Cu Alloy Nanoparticles on TiO₂ for Efficient CO₂ Photoreduction. *ACS Nano* **2021**, doi:10.1021/acsnano.1c03961.
84. Hayek, N. S.; Lucas, N. S.; Warwar Damouny, C.; Gazit, O.M. Critical Surface Parameters for the Oxidative Coupling of Methane over the Mn–Na–W/SiO₂ Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40404–40411.
85. Liu, W.-C.; Ralston, W. T.; Melaet, G.; Somorjai, G.A. Oxidative Coupling of Methane (OCM): Effect of Noble Metal (M = Pt, Ir, Rh) Doping on the Performance of Mesoporous Silica MCF-17 Supported Mn_xO_y-Na₂WO₄ Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *545*, 17–23.
86. Sun, W.; Gao, Y.; Zhao, G.; Si, J.; Liu, Y.; Lu, Y. Mn₂O₃-Na₂WO₄ Doping of Ce_xZr_{1-x}O₂ Enables Increased Activity and Selectivity for Low Temperature Oxidative Coupling of Methane. *J. Catal.* **2021**, *400*, 372–386.
87. Kwon, D.; Yang, I.; Sim, Y.; Ha, J.-M.; Jung, J.C. A K₂NiF₄-Type La₂Li_{0.5}Al_{0.5}O₄ Catalyst for the Oxidative Coupling of Methane (OCM). *Catal. Commun.* **2019**, *128*, 105702.
88. Van Dijk, W.L.; Niemantsverdriet, J.W.; Van Dar Kraan, A.M.; Van Der Baan, H.S. Effects of Manganese Oxide and Sulphate on the Olefin Selectivity of Iron Catalysts in the Fischer Tropsch Reaction. **1982**, *46*, 55.
89. Wang, S.; Zhang, L.; Zhang, W.; Wang, P.; Qin, Z.; Yan, W.; Dong, M.; Li, J.; Wang, J.; He, L.; Olsbye, U.; Fan, W. Selective Conversion of CO₂ into Propene and Butene. *Chem* **2020**,

- 6, 3344–3363, doi:10.1016/j.chempr.2020.09.025.
90. Wang, P.; Zha, F.; Yao, L.; Chang, Y. Synthesis of Light Olefins from CO₂ Hydrogenation over (CuO-ZnO)-Kaolin/SAPO-34 Molecular Sieves. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *163*, 249–256, doi:10.1016/j.clay.2018.06.038.
91. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919–9986.
92. Schaming, D.; Colbeau-justin, C.; Remita, H. Photocatalyse: Des Matériaux Nanostructurés Aux Réacteurs Photocatalytiques. *Tech. l'ingénieur* **2017**, *33*.
93. Guillard, C.; Kartheuser, B.; Lacombe, S. La Photocatalyse: Dépollution de l'Eau ou de l'Air et Matériaux Autonettoyants. *Tech. l'ingénieur* **2015**, *33*.
94. Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–58.
95. Devi, L.G.; Kavitha, R. A Review on Non Metal Ion Doped Titania for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under UV/Solar Light: Role of Photogenerated Charge Carrier Dynamics in Enhancing the Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 559–587, doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.035.
96. Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Ren, Z.; Fan, H.; Yang, X. Elementary Reactions in Surface Photocatalysis. *Sci. Sin. Chim.* **2018**, *48*, 114–126, doi:10.1360/N032017-00181.
97. Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, *53*, 115–129.
98. Gerischer, H.; Heller, A. The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5261–5267, doi:10.1021/j100166a063.
99. Elsellami, L.; Vocanson, F.; Dappozze, F.; Puzenat, E.; Pâisse, O.; Houas, A.; Guillard, C. Kinetic of Adsorption and of Photocatalytic Degradation of Phenylalanine Effect of pH and Light Intensity. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *380*, 142–148, doi:10.1016/J.apcata.2010.03.054.
100. Plotnikow, J. Textbook of Photochemistry. *Verlag von Wilhelm Knapp Berlin, Ger.* **1910**, 72.
101. Landau, M. Action of Ultraviolet Rays on Lactic Acid. *Compt. Rend.* **1912**, *152*, 1308–130.
102. Landau, M. Le Phénomène de La Photocatalyse. *Compt. Rend.* **1913**, *156*, 1894–1896.
103. Serpone, N.; Emeline, A. V. Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 673–677, doi:10.1021/jz300071j.
104. Sordello, F.; Calza, P.; Minero, C.; Malato, S.; Minella, M. More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives. *Catalysts* **2022**, *12*, 1–21, doi:10.3390/catal12121572.
105. Frank, S.N.; Bard, A.J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 303–304.
106. Morrison, S.R.; Freund, T. Chemical Role of Holes and Electrons in ZnO Photocatalysis. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1543–1551.

107. Reiche, H.; Dunn, W.W.; Bard, A.J. Heterogeneous Photocatalytic and Photosynthetic Deposition of Copper on TiO₂ and WO₃ Powders. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2248–2251.
108. Domen, K.; Naito, S.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K. Photocatalytic Decomposition of Water Vapour on an NiO-SrTiO₃ Catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1980**, *12*, 543–544.
109. Watanabe, T.; Takizawa, T.; Honda, K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1845–1851.
110. Bamwenda, G.R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. Photoassisted Hydrogen Production from a Water-Ethanol Solution: A Comparison of Activities of AuTiO₂ and PtTiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *89*, 177–189.
111. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*. **2001**, *293*, 269–271.
112. Czoska, A.M.; Livraghi, S.; Chiesa, M.; Giamello, E.; Agnoli, S.; Granozzi, G.; Finazzi, E.; Di Valentiny, C.; Pacchioni, G. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8951–8956.
113. Di Valentin, C.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M.C.; Giamello, E. N-Doped TiO₂: Theory and Experiment. *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 44–56.
114. Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
115. Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalysed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductors. *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *85*, 247–255.
116. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D.B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–921.
117. Shin, H.H.; Suh, Y.D.; Lim, D.K. Recent Progress in Plasmonic Hybrid Photocatalysis for CO₂ Photoreduction and C–C Coupling Reactions. *Catalysts* **2021**, *11*, 1–30, doi:10.3390/catal11020155.
118. Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7355–7363.
119. Olatunde, O.C.; Onwudiwe, D.C. Graphene-Based Composites as Catalysts for the Degradation of Pharmaceuticals. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1–36, doi:10.3390/ijerph18041529.
120. Lim, S.Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 362–381.
121. Zhang, L.; Zhang, J.; Yu, H.; Yu, J. Emerging S-Scheme Photocatalyst. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 1–14, doi:10.1002/adma.202107668.
122. Litter, M.I. Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *23*, 89–114, doi:10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
123. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental Applications of

- Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96, doi:10.1021/cr00033a004.
124. Serpone, N. Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *104*, 1–12, doi:10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
 125. Gandhi, V.; Mishra, M.; Joshi, P.A. Titanium Dioxide Catalyzed Photocatalytic Degradation of Carboxylic Acids from Waste Water: A Review. *Mater. Sci. Forum* **2012**, *712*, 175–189, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.712.175.
 126. Pan, Y.; Wang, Y.; Wu, S.; Chen, Y.; Zheng, X.; Zhang, N. One-Pot Synthesis of Nitrogen-Doped TiO₂ with Supported Copper Nanocrystalline for Photocatalytic Environment Purification under Household White Led Lamp. *Molecules* **2021**, *26*, 6221.
 127. Riaz, N.; Fen, D.A.C.S.; Khan, M.S.; Naz, S.; Sarwar, R.; Farooq, U.; Bustam, M.A.; Batiha, G.E.S.; El Azab, I.H.; Uddin, J.; Khan, A. Iron-Zinc Co-Doped Titania Nanocomposite: Photocatalytic and Photobiocidal Potential in Combination with Molecular Docking Studies. *Catalysts* **2021**, 1112.
 128. Koli, V.B.; Ke, S.-C.; Dodamani, A.G.; Deshmukh, S.P.; Kim, J.-S. Boron-Doped TiO₂-CNT Nanocomposites with Improved Photocatalytic Efficiency toward Photodegradation of Toluene Gas and Photo-Inactivation of Escherichia Coli. *Catalysts* **2020**, *10*, 632.
 129. Pigeot-Rémy, S.; Simonet, F.; Atlan, D.; Lazzaroni, J.C.; Guillard, C. Bactericidal Efficiency and Mode of Action: A Comparative Study of Photochemistry and Photocatalysis. *Water Res.* **2012**, *46*, 3208–3218, doi:10.1016/j.watres.2012.03.019.
 130. Pigeot-Remy, S.; Real, P.; Simonet, F.; Hernandez, C.; Vallet, C.; Lazzaroni, J.C.; Vacher, S.; Guillard, C. Inactivation of Aspergillus Niger Spores from Indoor Air by Photocatalytic Filters. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 167–173, doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.023.
 131. Thabet, S.; Weiss-Gayet, M.; Dappozze, F.; Cotton, P.; Guillard, C. Photocatalysis on Yeast Cells: Toward Targets and Mechanisms. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 169–178, doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.037.
 132. Palmisano, G.; Augugliaro, V.; Pagliaro, M.; Palmisano, L. Photocatalysis: A Promising Route for 21st Century Organic Chemistry. *Chem. Commun.* **2007**, 3425–3437, doi:10.1039/b700395c.
 133. Cargnello, M.; Gasparotto, A.; Gombac, V.; Montini, T.; Barreca, D.; Fornasiero, P. Photocatalytic H₂ and Added-Value by-Products-the Role of Metal Oxide Systems in Their Synthesis from Oxygenates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4309–4323, doi:10.1002/ejic.201100532.
 134. Rodriguez, C. A., Modestino, M. A., Psaltis, D., Moser, C. Design and Cost Considerations for Practical Solar-Hydrogen Generators. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3828–3835.
 135. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
 136. Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21.
 137. Barreca, D.; Carraro, G.; Gombac, V.; Gasparotto, A.; MacCato, C.; Fornasiero, P.; Tondello, E. Supported Metal Oxide Nanosystems for Hydrogen Photogeneration: Quo Vadis? *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2611–2623, doi:10.1002/adfm.201100242.

138. Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S.S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570, doi:10.1021/cr1001645.
139. Daskalaki, V.M.; Antoniadou, M.; Li Puma, G.; Kondarides, D.I.; Lianos, P. Solar Light-Responsive Pt/CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 7200–7205, doi:10.1021/es9038962.
140. Scandura, G.; Rodríguez, J.; Palmisano, G. Hydrogen and Propane Production From Butyric Acid Photoreforming Over Pt-TiO₂. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–14, doi:10.3389/fchem.2019.00563.
141. Keller, N.; Ducamp, M.N.; Robert, D.; Keller, V. Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5029–5070, doi:10.1021/cr900398v.
142. Pathak, N.; Caleb, O.J.; Geyer, M.; Herppich, W.B.; Rauh, C.; Mahajan, P. V. Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—a Review. *Food Bioprocess Technol.* **2017**, *10*, 982–1001, doi:10.1007/s11947-017-1889-0.
143. Kondarides, D.I.; Daskalaki, V.M.; Patsoura, A.; Verykios, X.E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catal. Letters* **2008**, *122*, 26–32, doi:10.1007/s10562-007-9330-3.
144. Hagfeld, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68.
145. Serpone, N.; Pelizzetti, E. Photocatalysis: Fundamentals and Applications; *Wiley Sons New York* **1989**.
146. De Pasquale, I.; Lo Porto, C.; Dell'edera, M.; Petronella, F.; Agostiano, A.; Curri, M.L.; Comparelli, R. Photocatalytic TiO₂-Based Nanostructured Materials for Microbial Inactivation. *Catalysts* **2020**, *10*, 1–46, doi.org/10.3390/catal10121382.
147. Reghunath, S.; Pinheiro, D.; Sunaja D.K.R. A Review of Hierarchical Nanostructures of TiO₂: Advances and Applications. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, *3*, 100063, doi:10.1016/j.apsadv.2021.100063.
148. Zhang, H.; Banfield, J.F. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073–2076, doi:10.1039/a802619j.
149. Ranade, M.R.; Navrotsky, A.; Zhang, H.Z.; Banfield, J.F.; Elder, S.H.; Zaban, A.; Borse, P.H.; Kulkarni, S.K.; Doran, G.S.; Whitefield, H.J. Energetics of Nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 6476–6481.
150. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855–874, doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
151. Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., Durupthy, O. Titanium Dioxide in Photocatalysis. In *Brayner, R., Fiévet, F., Coradin, T. (eds) Nanomaterials: A Danger or a Promise?. Springer, London.* **2013**.
152. Almquist, C.B.; Biswas, P. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity. *J. Catal.* **2002**, *212*, 145–156.
153. Xu, N. Effect of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Un

- Aqueous Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 373–379.
154. Carneiro, J.T.; Savenije, T.J.; Moulijn, J.A.; Mul, G. Toward a Physically Sound Structure - Activity Relationship of TiO₂-Based Photocatalysts. **2010**, 327–332.
155. Murakami, Y.; Nishino, J.; Mesaki, T.; Nosaka, Y. Femtosecond Diffuse-Reflectance Spectroscopy of Various Commercially Available TiO₂ Powders. *Spectrosc. Lett.* **2011**, *44*, 88–94, doi:10.1080/00387011003699683.
156. Lin, H.; Huang, C.; Li, W.; Ni, C.; Shah, S.; Tseng, Y. Size Dependency of Nanocrystalline TiO₂ on Its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *68*, 1–11.
157. Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New Understanding of the Difference of Photocatalytic Activity among Anatase, Rutile and Brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20382–6.
158. Hurum, D.C.; Agrios, A.G.; Gray, K.A.; Rajh, T.; Thurnauer, M.C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545–4549.
159. Bakardjieva, S.; Šubrt, J.; Štengl, V.; Dianez, M.J.; Sayagues, M.J. Photoactivity of Anatase–Rutile TiO₂ Nanocrystalline Mixtures Obtained by Heat Treatment of Homogeneously Precipitated Anatase. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *58*, 193–202.
160. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86.
161. Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R.; Wang, L.; Liu, H.; Liu, Y.; Ruan, R. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *268*, 121725, doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725.
162. Scanlon, D.O.; Dunnill, C.W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S.; Logsdail, A.J.; Woodley, S.M.; Catlow, C.R.; Powell, M.J.; Palgrave, R.G.; Parkin, I.P.; Watson, G.W.; Keal, T.W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A.A. Band Alignment of Rutile and Anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 798–801.
163. Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; Li, D.; Abe, R. What Is Degussa (Evonik) P25? Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *216*, 179–182.
164. Jiang, X.; Manawan, M.; Feng, T.; Qian, R.; Zhao, T.; Zhou, G. Anatase and Rutile in Evonik Aeroxide P25: Heterojunctioned or Individual Nanoparticles? *Catal. Today* **2018**, *300*, 12–17, doi:10.1016/j.cattod.2017.06.010.
165. Wen, J.; Li, X.; Liu, W.; Fang, Y.; Xie, J.; Xu, Y. Photocatalysis Fundamentals and Surface Modification of TiO₂ Nanomaterials. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 2049–2070, doi:10.1016/S1872-2067(15)60999-8.
166. Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 5234–5244, doi:10.1039/c4cs00126e.
167. Zhao, Y.; Linghu, X.; Shu, Y.; Zhang, J.; Chen, Z.; Wu, Y. Classification and Catalytic

- Mechanisms of Heterojunction Photocatalysts and the Application of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Heterojunctions in Environmental Remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108077, doi:10.1016/j.jece.2022.108077.
168. Lettieri, S.; Pavone, M.; Fioravanti, A.; Santamaria Amato, L.; Maddalena, P. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂ -Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. **2021**.
169. Chen, J.; Luo, H.; Shi, H.; Li, G.; An, T. Anatase TiO₂ Nanoparticles – Carbon Nanotubes Composite: Optimization Synthesis and the Relationship of Photocatalytic Degradation Activity of Acyclovir in Water. *Appl. Catal. A, Gen.* **2014**, *485*, 188–195, doi:10.1016/j.apcata.2014.08.004.
170. Dong, Y.; Tang, D.; Li, C. Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Water Phase by Immobilized TiO₂-Carbon Nanotube Nanocomposite Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *296*, 1–7, doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.128.
171. Hamadani, M.; Shamshiri, M.; Jabbari, V. Novel High Potential Visible-Light-Active Photocatalyst of CNT/Mo, S-Codoped TiO₂ Hetero-Nanostructure. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 302–311, doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.123.
172. Tang, B.; Chen, H.; Peng, H.; Wang, Z.; Huang, W. Graphene Modified TiO₂ Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 27–30, doi:10.3390/nano8020105.
173. Jiang, B.; Tian, C.; Pan, Q.; Jiang, Z.; Wang, J.Q.; Yan, W.; Fu, H. Enhanced Photocatalytic Activity and Electron Transfer Mechanisms of Graphene/TiO₂ with Exposed {001} Facets. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23718–23725, doi:10.1021/jp207624x.
174. Wang, K.; Endo-Kimura, M.; Belchi, R.; Zhang, D.; Habert, A.; Bouclé, J.; Ohtani, B.; Kowalska, E.; Herlin-Boime, N. Carbon/Graphene-Modified Titania with Enhanced Photocatalytic Activity under UV and Vis Irradiation. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 1–19, doi:10.3390/MA12244158.
175. Wang, Y.; Lin, J.; Zong, R.; He, J.; Zhu, Y. Enhanced Photoelectric Catalytic Degradation of Methylene Blue via TiO₂ Nanotube Arrays Hybridized with Graphite-like Carbon. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *349*, 13–19, doi:10.1016/j.molcata.2011.08.020.
176. Asahi, R.; Morikawa, T.; Irie, H.; Ohwaki, T. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9824–9852.
177. Dong, F.; Wang, H.Q.; Wu, Z.B. One-Step “Green” Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 16717–16723.
178. Farjadfar, S.; Ghiaci, M.; Kulinch, S.A.; Wunderlich, W. Efficient Photocatalyst for the Degradation of Cationic and Anionic Dyes Prepared via Modification of Carbonized Mesoporous TiO₂ by Encapsulation of Carbon Dots. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *155*, 111963.
179. Biedrzycki, J.; Livraghi, S.; Giamello, E.; Agnoli, S.; Granozzi, G. Fluorine- and Niobium-Doped TiO₂: Chemical and Spectroscopic Properties of Polycrystalline n-Type-Doped Anatase. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8462–8473.
180. Saroj, S.; Singh, L.; Singh, S.V. Photodegradation of Direct Blue-199 in Carpet Industry

- Wastewater Using Iron-Doped TiO₂ Nanoparticles and Regenerated Photocatalyst. *Int. J. Chem. Kinet.* **2019**, *51*, 189–205.
181. Pham, T.D.; Lee, B.K.; Lee, C.H. The Advanced Removal of Benzene from Aerosols by Photocatalytic Oxidation and Adsorption of Cu-TiO₂/PU under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B* **2016**, *182*, 172–183.
182. Mertah, O.; El Hajjaji, K.; El Amrani, S.; Tanji, K.; Goncharova, I.; Kherbeche, A. Visible-Light Cu/TiO₂@Ag₃PO₄ Heterostructure Photocatalyst for Selective Nitrate Reduction and Antimicrobial Activity. *Opt. Mater.* **2022**, *129*, 112549.
183. Kraeutler, B.; Bard, A.J. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on TiO₂ Powder. Decarboxylative Route to Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5985–5992.
184. Koudelka, M.; Sanchez, J.; Augustynski, J. Electrochemical and Surface Characteristics of the Photocatalytic Platinum Deposits on Titania. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4277–4280.
185. Kaur, R.; Pal, B. Plasmonic Coinage Metal-TiO₂ Hybrid Nanocatalysts for Highly Efficient Photocatalytic Oxidation under Sunlight Irradiation. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5966–5976.
186. Ong, W.; Tan, L.; Ng, Y.H.; Yong, S.; Chai, S. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? **2016**, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00075.
187. Christoforidis, K.C.; Fornasiero, P. Photocatalysis for Hydrogen Production and CO₂ Reduction: The Case of Copper-Catalysts. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 368–382, doi:10.1002/cctc.201801198.
188. Janczarek, M.; Kowalska, E. On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. *Catalysts* **2017**, *7*, doi:10.3390/catal7110317.
189. Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K. Influence of Ligand Structure on the Stability and Oxidation of Copper Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 88–95.
190. Jung, M.; Scott, J.; Ng, Y.H.; Jiang, Y.; Amal, R. CuO_x Dispersion and Reducibility on TiO₂ and Its Impact on Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 12499–12506, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.020.
191. Jung, M.; Hart, J.N.; Scott, J.; Ng, Y.H.; Jiang, Y.; Amal, R. Exploring Cu Oxidation State on TiO₂ and Its Transformation during Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 190–201, doi:10.1016/j.apcata.2015.11.013.
192. Nischk, M.; Mazierski, P.; Wei, Z.; Siuzdak, K.; Kouame, N.A.; Kowalska, E.; Remita, H.; Zaleska-Medynska, A. Enhanced Photocatalytic, Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanotubes Arrays Modified with Cu, AgCu and Bi Nanoparticles Obtained via Radiolytic Reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 89–102, doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.066.
193. Méndez-Medrano, M.G.; Kowalska, E.; Lehoux, A.; Herissan, A.; Ohtani, B.; Bahena, D.; Briois, V.; Colbeau-Justin, C.; Rodríguez-López, J.L.; Remita, H. Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5143–5154, doi:10.1021/acs.jpcc.5b10703.

194. Heciak, A.; Morawski, A.W.; Grzmil, B.; Mozia, S. Cu-Modified TiO₂ Photocatalysts for Decomposition of Acetic Acid with Simultaneous Formation of C₁-C₃ Hydrocarbons and Hydrogen. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 108–114, doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.044.
195. Tóth A, Bánsági T, Solymosi, F. Effects of H₂O on the Thermal and Photocatalytic Reactions of Ethane on Supported Au. *Mol Catal.* **2017**, *440*, 19-24.
196. Halasi G, Tóth A, Bánsági T, Solymosi, F. Production of H₂ in the Photocatalytic Reactions of Ethane on TiO₂-supported Noble Metals. *Int J Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 13485-13492.
197. Singh, S.P.; Yamamoto, A.; Yoshida, H. Nonoxidative Coupling of Ethane with Gold Loaded Photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1551–1561, doi:10.1039/d1cy02193a.
198. Song, L.; Zhang, R.; Zhou, C.; Shu, G.; Ma, K.; Yue, H. Room-Temperature Activation of the C-H Bond in the Dehydrogenation of Ethane over a Cu/TiO₂ Catalyst. *Chem. Commun.* **2022**, *59*, 478–481, doi:10.1039/d2cc05438h.
199. Li, X.; Xie, J.; Rao, H.; Wang, C.; Tang, J. Platinum- and CuO_x-Decorated TiO₂ Photocatalyst for Oxidative Coupling of Methane to C₂ Hydrocarbons in a Flow Reactor. *Angew. Chemie* **2020**, *132*, 19870–19875, doi:10.1002/ange.202007557.
200. Jiang, W.; Low, J.; Mao, K.; Duan, D.; Chen, S.; Liu, W.; Pao, C.W.; Ma, J.; Sang, S.; Shu, C.; Zhan, X.; Qi, Z.; Zhang, H.; Liu, Z.; Wu, X.; Long, R.; Song, L.; Xiong, Y. Pd-Modified ZnO-Au Enabling Alkoxy Intermediates Formation and Dehydrogenation for Photocatalytic Conversion of Methane to Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 269–278, doi:10.1021/jacs.0c10369.
201. Liu, Y.; Chen, Y.; Jiang, W.; Kong, T.; Camargo, P.H.C.; Gao, C.; Xiong, Y. Highly Efficient and Selective Photocatalytic Nonoxidative Coupling of Methane to Ethylene over Pd-Zn Synergistic Catalytic Sites. *Research* **2022**, *2022*, doi:10.34133/2022/9831340.
202. Banerjee, D.; Kushwaha, N.; Shetti, N.P.; Aminabhavi, T.M.; Ahmad, E. Green Hydrogen Production via Photo-Reforming of Bio-Renewable Resources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *167*, 112827, doi:10.1016/j.rser.2022.112827.
203. Al-Azri, Z.H.N.; Chen, W.T.; Chan, A.; Jovic, V.; Ina, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G.I.N. The Roles of Metal Co-Catalysts and Reaction Media in Photocatalytic Hydrogen Production: Performance Evaluation of M/TiO₂ Photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in Different Alcohol-Water Mixtures. *J. Catal.* **2015**, *329*, 355–367, doi:10.1016/j.jcat.2015.06.005.
204. Clarizia, L.; Spasiano, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R.; Dionysiou, D.D. Copper Modified-TiO₂ Catalysts for Hydrogen Generation through Photoreforming of Organics. A Short Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16812–16831, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.037.
205. Montini, T.; Gombac, V.; Sordelli, L.; Delgado, J.J.; Chen, X.; Adami, G.; Fornasiero, P. Nanostructured Cu/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Aqueous Solutions. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 574–577, doi:10.1002/cctc.201000289.
206. Murcia-López, S.; González-Castaño, M.; Flox, C.; Morante, J.R.; Andreu, T. On the Role of Cu, Ag and Pt in Active Titania for Gas-Phase Ethanol Photo-Reforming. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *73*, 30–34, doi:10.1016/j.mssp.2017.06.009.

207. Brevet N° CN 106 883 087 A - A Kind of Cu/TiO₂ of Volatile Corrosion Inhibitor Film Producing Ethylene with Ethyl Alcohol, Acetaldehyde and Acetone - Catalysis Agent and Reaction Process. **2017**.
208. Li, J.; Chen, G.; Yan, J.; Huang, B.; Cheng, H.; Lou, Z.; Li, B. Solar-Driven Plasmonic Tungsten Oxides as Catalyst Enhancing Ethanol Dehydration for Highly Selective Ethylene Production. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *264*, 118517, doi:10.1016/j.apcatb.2019.118517.
209. Duan, M.; Hu, C.; Li, H.; Chen, Y.; Chen, R.; Gong, W.; Lu, Z.; Zhang, N.; Long, R.; Song, L.; Xiong, Y. Synergizing Inter and Intraband Transitions in Defective Tungsten Oxide for Efficient Photocatalytic Alcohol Dehydration to Alkenes. *JACS Au* **2022**, *2*, 1160–1168, doi:10.1021/jacsau.2c00146.
210. Liu, X.; Duan, X.; Wei, W.; Wang, S.; Ni, B.J. Photocatalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Valuable Products. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4266–4289, doi:10.1039/c9gc01728c.
211. Ekman, A.; Börjesson, P. Environmental Assessment of Propionic Acid Produced in an Agricultural Biomass-Based Biorefinery System. *J. Clean. Prod.* **2011**, *19*, 1257–1265, doi:10.1016/j.jclepro.2011.03.008.
212. Scoma, A.; Bertin, L.; Fava, F. Effect of Hydraulic Retention Time on Biohydrogen and Volatile Fatty Acids Production during Acidogenic Digestion of Dephenolized Olive Mill Wastewaters. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *48*, 51–58, doi:10.1016/j.biombioe.2012.10.028.
213. Chen, Y.; Zhang, X.; Chen, Y. Propionic Acid-Rich Fermentation (PARF) Production from Organic Wastes: A Review. *Bioresour. Technol.* **2021**, *339*, 125569, doi:10.1016/j.biortech.2021.125569.
214. Sarkar, O.; Kumar, A.N.; Dahiya, S.; Krishna, K.V.; Yeruva, D.K.; Mohan, S.V. Regulation of Acidogenic Metabolism towards Enhanced Short Chain Fatty Acid Biosynthesis from Waste: Metagenomic Profiling. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 18641–18653, doi:10.1039/c5ra24254a.
215. Henningsson, Å.; Björck, I.; Nyman, M. Short-Chain Fatty Acid Formation at Fermentation of Indigestible Carbohydrates. *Scand. J. Nutr.* **2001**, *45*, 165–168, doi:10.3402/fnr.v45i0.1801.
216. Martinez, G.A.; Rebecchi, S.; Decorti, D.; Domingos, J.M.B.; Natolino, A.; Del Rio, D.; Bertin, L.; Da Porto, C.; Fava, F. Towards Multi-Purpose Biorefinery Platforms for the Valorisation of Red Grape Pomace: Production of Polyphenols, Volatile Fatty Acids, Polyhydroxyalkanoates and Biogas. *Green Chem.* **2016**, *18*, 261–270, doi:10.1039/c5gc01558h.
217. Bhatia, S.K.; Yang, Y.H. Microbial Production of Volatile Fatty Acids: Current Status and Future Perspectives. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2017**, *16*, 327–345, doi:10.1007/s11157-017-9431-4.
218. Samage, A.; Gupta, P.; Halakarni, M.A.; Nataraj, S.K.; Sinhamahapatra, A. Progress in the Photoreforming of Carboxylic Acids for Hydrogen Production. *Photochem* **2022**, *2*, 580–605, doi:10.3390/photochem2030040.
219. Sakata, T.; Kawai, T.; Hashimoto, K. Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Organic Acids and Water. New Reaction Paths besides the Photo-Kolbe Reaction. *J. Phys. Chem.*

- 1984**, 88, 2344–2350, doi:10.1021/j150655a032.
220. Sato, S.; Ueda, K.; Kawasaki, Y.; Nakamura, R. In Situ IR Observation of Surface Species during the Photocatalytic Decomposition of Acetic Acid over TiO₂ Films. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9054–9058, doi:10.1021/jp013533i.
221. Sato, S. Photo-Kolbe Reaction at Gas-Solid Interfaces. *J. Phys. Chem. A* **1983**, 87, 3531–3537.
222. Bates, S.P.; Kresse, G.; Gillan, M.J. The Adsorption and Dissociation of ROH Molecules on TiO₂ (110). *Surf. Sci.* **1998**, 409, 336–349.
223. Bard, A.J. Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors. *J. Photochem.* **1979**, 10, 59–75.
224. Kraeutler, B.; Jaeger, C.D.; Bard, A.J. Direct Observation of Radical Intermediates in the Photo-Kolbe Reaction - Heterogeneous Photocatalytic Radical Formation by Electron Spin Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4903–4905.
225. AlSalka, Y.; Al-Madanat, O.; Curti, M.; Hakki, A.; Bahnemann, D.W. Photocatalytic H₂ Evolution from Oxalic Acid: Effect of Cocatalysts and Carbon Dioxide Radical Anion on the Surface Charge Transfer Mechanisms. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 6678–6691.
226. Betts, L.M.; Dappozze, F.; Guillard, C. Understanding the Photocatalytic Degradation by P25 TiO₂ of Acetic Acid and Propionic Acid in the Pursuit of Alkane Production. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, 554, 35–43, doi:10.1016/j.apcata.2018.01.011.
227. Scandura, G.; Sajjad, M.; Singh, N.; Palmisano, G.; Rodríguez, J. On the Selectivity of Butyric Acid Photoreforming over Au/TiO₂ and Pt/TiO₂ by UV and Visible Radiation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, 624, 118321, doi:10.1016/j.apcata.2021.118321.
228. Guillard, C. Photocatalytic Degradation of Butanoic Acid: Influence of Its Ionisation State on the Degradation Pathway: Comparison with O₃/UV Process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, 135, 65–75, doi:10.1016/S1010-6030(00)00275-6.
229. Scandura, G.; Sajjad, M.; Singh, N.; Palmisano, G.; Rodríguez, J. On the Selectivity of Butyric Acid Photoreforming over Au/TiO₂ and Pt/TiO₂ by UV and Visible Radiation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, 624, 1–19, doi:10.1016/j.apcata.2021.118321.
230. Ramis, G.; Bahadori, E.; Rossetti, I. Design of Efficient Photocatalytic Processes for the Production of Hydrogen from Biomass Derived Substrates. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46, 12105–12116, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.02.192.
231. Abdouli, I.; Dappozze, F.; Eternot, M.; Essayem, N.; Guillard, C. Hydrothermal Process Assisted by Photocatalysis: Towards a Novel Hybrid Mechanism Driven Glucose Valorization to Levulinic Acid, Ethylene and Hydrogen. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, 305, 121051, doi:10.1016/j.apcatb.2021.121051.
232. Malekshahi Byranvand, M.; Kharat, A.N.; Fatholahi, L.; Beiranvand, Z.M. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. [https://Doi.Org/10.1016/j.Progsolidstchem.2004.08.001A](https://doi.org/10.1016/j.Progsolidstchem.2004.08.001A). *Journal of Nanostructures.* **2013**, 3, 1–9.
233. Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R. Ball Milling – A Green and Sustainable Technique

- for the Preparation of Titanium Based Materials from Ilmenite. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2022**, *5*, 100236, doi:10.1016/j.crgsc.2021.100236.
234. Singh, M.; Chiang, C.H.; Boopathi, K.M.; Hanmandlu, C.; Li, G.; Wu, C.G.; Lin, H.C.; Chu, C.W. A Novel Ball Milling Technique for Room Temperature Processing of TiO₂ Nanoparticles Employed as the Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells and Modules. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 7114–7122, doi:10.1039/c8ta00303c.
235. Anuradha, T. V.; Ranganathan, S. Nanocrystalline TiO₂ by Three Different Synthetic Approaches: A Comparison. *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 263–269, doi:10.1007/s12034-007-0046-1.
236. Chen, Y.; Hwang, T.; Marsh, M.; Williams, J.S. Mechanically Activated Carbothermic Reduction of Ilmenite. *Met. Mater. Trans. A Phys. Met. Mater. Sci.* **1997**, *28*, 1115–1121, doi:https://doi.org/10.1007/s11661-997-0277-1.
237. Salari, M.; Rezaee, M.; Koie, S.M.M.; Aboutalebi, S.H. Effect of Milling Time of Mechanochemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles. *Int. J. Mod. Phys. B* **2008**, *22*, 2955–2961, doi:10.1142/S0217979208047808.
238. Ullattil, S.G.; Periyat, P. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Chapter 9: Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. In *Sol-Gel Mater. Energy Environ. Electron. Appl.*; **2017**; pp. 271–283.
239. Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A. Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel – Sol Method 3. Formation Process and Size Control. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 43–52.
240. Golobostanfard, M.R.; Abdizadeh, H. Effect of Mixed Solvent on Structural, Morphological, and Optoelectrical Properties of Spin-Coated TiO₂ Thin Films. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5843–5851.
241. Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.P. Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in Aqueous Nitric Acid. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 6689–6695.
242. Kumar, A.; Pandey, G. Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review. *Am. J. Nano Res. Appl.* **2018**, *6*, 1–10.
243. Zhang, Q.; Gao, L. Preparation of Oxide Nanocrystals with Tunable Morphologies by the Moderate Hydrothermal Method: Insights from Rutile TiO₂. *Langmuir* **2003**, *19*, 967–971.
244. Yang, S.; Gao, L. Low Temperature Synthesis of Crystalline TiO₂ Nanorods: Mass Production Assisted by Surfactant. *Chem. Lett.* **2005**, *43*, 964–964.
245. Yang, S.; Gao, L. A Facile and One Pot Synthesis of High Aspect Ration Anatase Nanorods Based on Aqueous Solution. *Chem. Lett.* **2005**, *43*, 972–973.
246. Yang, H.; Yang, B.; Chen, W.; Yang, J. Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts* **2022**, *12*, doi:10.3390/catal12101263.
247. Priyanto, S.; Mansoori, G.A.; Suwono, A. Measurement of Property Relationships of Nano-Structure Micelles and Coacervates of Asphaltene in a Pure Solvent. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 6933–6939, doi:10.1016/S0009-2509(01)00337-2.
248. Sui, X.; Chu, Y.; Xing, S.; Yu, M.; Liu, C. Self-Organization of Spherical PANI/TiO₂

- Nanocomposites in Reverse Micelles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *251*, 103–107, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.08.015.
249. Zhang, D. Formation of Crystalline Nanosized Titania in Reverse Micelles at Room Temperature. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3677–3680.
250. Keswani, R.K.; Ghodke, H.; Sarkar, D. Room Temperature Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles of Different Phases in Water in Oil Microemulsion. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *369*, 75–81.
251. Liu, S.; Huang, K. Straightforward Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanowire Arrays in AAM on Aluminum Substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 125–131, doi:10.1016/j.solmat.2004.04.011.
252. Lei, Y.; Zhang, L.D.; Fan, J.C. Fabrication, Characterization and Raman Study of TiO₂ Nanowire Arrays Prepared by Anodic Oxidative Hydrolysis of TiCl₃. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 231–236, doi:10.1016/S0009-2614(01)00263-9.
253. Wu, J.M.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Osaka, A. Porous Titania Films Prepared from Interactions of Titanium with Hydrogen Peroxide Solution. *Scr. Mater.* **2002**, *46*, 101–106, doi:10.1016/S1359-6462(01)01207-6.
254. Zwilling, V.; Aucouturier, M.; Darque-Ceretti, E. Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media. An Electrochemical Approach. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 921–929, doi:10.1016/S0013-4686(99)00283-2.
255. Arami, H.; Mazloumi, M.; Khalifehzadeh, R.; Sadrnezhad, S.K. Sonochemical Preparation of TiO₂ Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4559–4561, doi:10.1016/j.matlet.2007.02.051.
256. Hart, J.N.; Cervini, R.; Cheng, Y.B.; Simon, G.P.; Spiccia, L. Formation of Anatase TiO₂ by Microwave Processing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *84*, 135–143, doi:10.1016/j.solmat.2004.02.041.
257. Cui, L.; Hui, K.N.; Hui, K.S.; Lee, S.K.; Zhou, W.; Wan, Z.P.; Thuc, C.N.H. Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanotubes. *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 175–178, doi:10.1016/j.matlet.2012.02.004.
258. Sanchez-Martinez, A.; Ceballos-Sanchez, O.; Koop-Santa, C.; López-Mena, E.R.; Orozco-Guareño, E.; García-Guaderrama, M. N-Doped TiO₂ Nanoparticles Obtained by a Facile Coprecipitation Method at Low Temperature. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 5273–5283, doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.140.
259. Byun, D.; Jin, Y.; Kim, B.; Kee Lee, J.; Park, D. Photocatalytic TiO₂ Deposition by Chemical Vapor Deposition. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *73*, 199–206, doi:10.1016/S0304-3894(99)00179-X.
260. Jung, S.C.; Kim, B.H.; Kim, S.J.; Imaishi, N.; Cho, Y.I. Characterization of a TiO₂ Photocatalyst Film Deposited by CVD and Its Photocatalytic Activity. *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 137–141, doi:10.1002/cvde.200406321.
261. Bhosale, C.H.; Shinde, P.S. Properties of Chemical Vapour Deposited Nanocrystalline TiO₂ Films and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 83–88.
262. Bedikyan, L.; Zakhariev, S. Titanium Dioxide Thin Films; Preparation and Optical

- Properties. *J. Chem. Technol. Met.* **2013**, *48*, 555–558.
263. Zhang, F.; Jin, S. Surface Characterization of Titanium Oxide Films Synthesized by Ion Beam Enhanced Deposition. *Thin Solid Films* **1997**, *310*, 29–33.
264. Konstantinidis, S.; Dauchot, J.P.; Hecq, M. Titanium Oxide Thin Films Deposited by High-Power Impulse Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1182–1186, doi:10.1016/j.tsf.2006.07.089.
265. Takahashi, M.; Tsukigi, K.; Dorjpalam, E.; Tokuda, Y.; Yoko, T. Effective Photogeneration in TiO₂/VO₂/TiO₂ Multilayer Film Electrodes Prepared by a Sputtering Method. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13455–13458, doi:10.1021/jp036493m.
266. Takeda, S.; Suzuki, S.; Odaka, H.; Hosono, H. Photocatalytic TiO₂ Thin Film Deposited onto Glass by DC Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2001**, *392*, 338–344, doi:10.1016/S0040-6090(01)01054-9.
267. Kitamura, Y.; Okinaka, N. Combustion Synthesis of TiO₂ Nanoparticles as Photocatalyst. *Powder Technol.* **2007**, *176*, 93–98.
268. Nersisyan, H.H.; Won, H.I.; Won, C.W.; Kim, J.B.; Park, S.M.; Kim, J.H. Combustion Synthesis of Porous Titanium Microspheres. *Mater. chemistry Phys.* **2013**, *141*, 283–288.
269. Pratsinis, S.E. Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 197–219.
270. Park, G.D.; Choi, S.H.; Kang, Y.C. Electrochemical Properties of Ultrafine TiO₂-Doped MoO₃ Nanoplates Prepared by One-Pot Flame Spray Pyrolysis. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17382.
271. Van Erven, J.; Munao, D.; Fu, Z.; Trzeciak, T.; Janssen, R.; Kelder, E.; Marijnissen, J.C.M. The Improvement and Upscaling of a Laser Chemical Vapor Pyrolysis Reactor. *KONA Powder Part. J.* **2009**, *27*, 157–173.
272. Nanomakers Available online: <https://www.nanomakers.fr/>.
273. Cannon, W.R.; Danforth, S.C.; Flint, J.H.; Haggerty, J.S.; Marra, R.A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65*, 324–330.
274. Cauchetier, M.; Haggerty, J.S. Laser Synthesis of Ultrafine Powders. *Ceram. Int.* **1987**, *13*, 13–17.
275. Figgemeier, E.; W. Kylberg, E. Constable, M. Scarisoreanu, R. Alexandrescu, I. Morjan, I.; Soare, R.; Birjega; Popovici, E.; Fleaca, C.; Gavrilă-Florescu, L.; Prodan, G. Titanium Dioxide Nanoparticles Prepared by Laser Pyrolysis: Synthesis and Photocatalytic Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 1037–1041.
276. Leconte, Y.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Morales, M.P.; Costo, R.; Rodríguez, I.; Bonville, P.; Bouchet-Fabre, B.; Herlin-Boime, N. Continuous Production of Water Dispersible Carbon-Iron Nanocomposites by Laser Pyrolysis: Application as MRI Contrasts. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 511–518.
277. Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Dumitrache, F.; Birjega, R.; Fleaca, C.; Morjan, I.; Scarisoreanu, M.; Luculescu, C.R.; Dutu, E.; Kuncser, V.; Filoti, G.; Vasile, E.; Ciupina, V. Laser Processing Issues of Nanosized Intermetallic Fe–Sn and Metallic Sn Particles. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9421–9426.

278. De Castro, V.; Benito, G.; Hurst, S.; Serna, C.J.; Morales, M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S. One Step Production of Magnetic Nanoparticle Films by Laser Pyrolysis inside a Chemical Vapour Deposition Reactor. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7677-7682.
279. Boulanger, L.; Andriot, B.; Cauchetier, M.; Willaime, F. Concentric Shelled and Plate-like Graphitic Boron Nitride Nanoparticles Produced by CO₂ Laser Pyrolysis. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 227-232.
280. Govender, M.; Shikwambana, L.; Mwakikunga, B.W.; Sideras-Haddad, E.; Erasmus, R.M.; Forbes, A. Formation of Tungsten Oxide Nanostructures by Laser Pyrolysis: Stars, Fibres and Spheres. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 166.
281. Casey, J.D.; Haggerty, J.S. Laser Induced Vapour-Phase Synthesis of Titanium Dioxide. *J. Mater. Sci.* **1987**, *2*, 1324-47.
282. Curcio, F.; Musci, M.; Notaro, N.; Michele, G.D. Synthesis of Ultrafine TiO₂ Powders by a CW CO₂ Laser. *Appl. Surf. Sci.* **1990**, *46*, 225-229.
283. Alexandrescu, R. TiO₂ Nanosized Powders by TiCl₄ Laser Pyrolysis. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 537-545.
284. Bouhadoun, S.; Guillard, C.; Dappozze, F.; Singh, S.; Amans, D.; Bouclé, J.; Herlin-Boime, N. One Step Synthesis of N-Doped and Au-Loaded TiO₂ Nanoparticles by Laser Pyrolysis: Application in Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174-175*, 367-375.
285. Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Scarisoreanu, M.; Birjega, R.; Popovici, E.; Soare, I.; Gavrila-Florescu, L.; Voicu, I.; Sandu, I.; Dumitrache, F.; Prodan, G.; Vasile, E.; Figgemeier, E. Structural Investigations on TiO₂ and Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Laser Pyrolysis. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8438-8445, doi:10.1016/j.tsf.2007.03.106.
286. Scarisoreanu, M.; Ilie, A.G.; Goncarenco, E.; Banici, A.M.; Morjan, I.P.; Dutu, E.; Tanasa, E.; Fort, I.; Stan, M.; Mihailescu, C.N.; Fleaca, C. Ag, Au and Pt Decorated TiO₂ Biocompatible Nanospheres for UV & Vis Photocatalytic Water Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, doi:10.1016/j.apsusc.2019.145217.
287. Scarisoreanu, M.; Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Birjega, R.; Luculescu, C.; Popovici, E.; Dutu, E.; Vasile, E.; Danciu, V.; Herlin-Boime, N. Structural Evolution and Optical Properties of C-Coated TiO₂ Nanoparticles Prepared by Laser Pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *278*, 295-300, doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.052.
288. Maskrot, H.; Leconte, Y.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C.; Guelou, E.; Pinard, L.; Valange, S.; Barrault, J.; Gervais, M. Synthesis of Nanostructured Catalysts by Laser Pyrolysis. *Catal. Today* **2006**, *116*, 6-11, doi:10.1016/j.cattod.2006.04.006.
289. Manuel, A.; Romero, J. Nanoparticules à Base d'Oxyde de Titane Pour La Photocatalyse. *Thèse de Doctorat.* **2013**.
290. Belchi, R.; Habert, A.; Foy, E.; Gheno, A.; Vedraïne, S.; Antony, R.; Ratier, B.; Bouclé, J.; Herlin-Boime, N. One-Step Synthesis of TiO₂/Graphene Nanocomposites by Laser Pyrolysis with Well-Controlled Properties and Application in Perovskite Solar Cells. *ACS Omega* **2019**, *4*, 11906-11913, doi:10.1021/acsomega.9b01352.
291. Belchi, R. Architectures à Base de Nanostructures de Carbone et TiO₂ Pour Le Photovoltaïque. *Thèse de Doctorat.* **2019**.
292. Wang, J.; Lin, Y.; Pinault, M.; Filoramo, A.; Fabert, M.; Ratier, B.; Bouclé, J.; Herlin-Boime,

- N. Single-Step Preparation of TiO₂/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 51–56, doi:10.1021/am507179c.
293. Chiang, K.; Amal, R.; Tran, T. Photocatalytic Degradation of Cyanide Using Titanium Dioxide Modified with Copper Oxide. *Adv. Environ. Res.* **2002**, *6*, 471–485, doi:10.1016/S1093-0191(01)00074-0.
294. Wang, Z.; Brouri, D.; Casale, S.; Delannoy, L.; Louis, C. Exploration of the Preparation of Cu/TiO₂ Catalysts by Deposition-Precipitation with Urea for Selective Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons. *J. Catal.* **2016**, *340*, 95–106, doi:10.1016/j.jcat.2016.05.011.
295. Sadanandam, G.; Luo, X.; Chen, X.; Bao, Y.; Homewood, K.P.; Gao, Y. Cu Oxide Quantum Dots Loaded TiO₂ Nanosheet Photocatalyst for Highly Efficient and Robust Hydrogen Generation. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148687, doi:10.1016/j.apsusc.2020.148687.
296. Shtyka, O.; Ciesielski, R.; Kedziora, A.; Maniukiewicz, W.; Dubkov, S.; Gromov, D.; Maniecki, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ Over Me (Pt, Pd, Ni, Cu)/TiO₂ Catalysts. *Top. Catal.* **2020**, *63*, 113–120, doi:10.1007/s11244-020-01241-y.
297. Obregón, S.; Muñoz-Batista, M.J.; Fernández-García, M.; Kubacka, A.; Colón, G. Cu-TiO₂ Systems for the Photocatalytic H₂ Production: Influence of Structural and Surface Support Features. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 468–478, doi:10.1016/j.apcatb.2015.05.043.
298. Sahu, M.; Biswas, P. Single-Step Processing of Copper-Doped Titania Nanomaterials in a Flame Aerosol Reactor. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 1–14, doi:10.1186/1556-276X-6-441.
299. Bernareggi, M.; Dozzi, M.V.; Bettini, L.G.; Ferretti, A.M.; Chiarello, G.L.; Selli, E. Flame-Made Cu/TiO₂ and Cu-Pt/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production. *Catalysts* **2017**, *7*, doi:10.3390/catal7100301.
300. Hai, Z.; El Kolli, N.; Chen, J.; Remita, H. Radiolytic Synthesis of Au-Cu Bimetallic Nanoparticles Supported on TiO₂: Application in Photocatalysis. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5279–5286, doi:10.1039/c4nj00883a.
301. Wang, K.; Bielan, Z.; Endo-Kimura, M.; Janczarek, M.; Zhang, D.; Kowalski, D.; Zielińska-Jurek, A.; Markowska-Szczupak, A.; Ohtani, B.; Kowalska, E. On the Mechanism of Photocatalytic Reactions on Cu_xO@TiO₂core-Shell Photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10135–10145, doi:10.1039/d0ta12472a.
302. Melhem, H.; Simon, P.; Wang, J.; Di Bin, C.; Ratier, B.; Leconte, Y.; Herlin-Boime, N.; Makowska-Janusik, M.; Kassiba, A.; Bouclé, J. Direct Photocurrent Generation from Nitrogen Doped TiO₂ Electrodes in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Towards Optically-Active Metal Oxides for Photovoltaic Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *117*, 624–631.
303. Pignon, B.; Maskrot, H.; Ferreol, V.G.; Leconte, Y.; Coste, S.; Gervais, M.; Pouget, T.; Reynaud, C.; Tranchant, J.F.; Herlin-Boime, N. Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles - Application to UV Attenuation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 883–889, doi:10.1002/ejic.200700990.
304. Mehrabadi, B.A.T.; Eskandari, S.; Khan, U.; White, R.D.; Regalbuto, J.R. *A Review of*

- Preparation Methods for Supported Metal Catalysts*; **2017**; Vol. 61; ISBN 9780128120781.
305. Schubert, J.S.; Popovic, J.; Haselmann, G.M.; Nandan, S.P.; Wang, J.; Giesriegl, A.; Cherevan, A.S.; Eder, D. Immobilization of Co, Mn, Ni and Fe Oxide Co-Catalysts on TiO₂ for Photocatalytic Water Splitting Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18568–18579, doi:10.1039/c9ta05637h.
306. Spurr, R.A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 760–762, doi:10.1021/ac60125a006.
307. Klug, H.P.; Alexander, L.E. X-Ray Diffraction Procedures. *Wiley* **1974**.
308. Kernazhitsky, L.A.; Shymanovska, V.; Gavrillko, T.; Naumov, V.; Fedorenko, L.; Kshnyakin, V.; Baran, J. Laser-Excited Excitonic Luminescence of Nanocrystalline TiO₂ Powder. *Ukr. J. Phys.* **2014**, *59*, 246–253.
309. Obregón, S.; Kubacka, A.; Fernández-García, M.; Colón, G. High-Performance Er³⁺-TiO₂ System: Dual up-Conversion and Electronic Role of the Lanthanide. *J. Catal.* **2013**, *299*, 298–306, doi:10.1016/j.jcat.2012.12.021.
310. Choudhury, B.; Choudhury, A. Local Structure Modification and Phase Transformation of TiO₂ Nanoparticles Initiated by Oxygen Defects, Grain Size, and Annealing Temperature. *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 1–9, doi:10.1186/2228-5326-3-55.
311. Navas, J.; Sánchez-Coronilla, A.; Aguilar, T.; Hernández, N.C.; De Los Santos, D.M.; Sánchez-Márquez, J.; Zorrilla, D.; Fernández-Lorenzo, C.; Alcántara, R.; Martín-Calleja, J. Experimental and Theoretical Study of the Electronic Properties of Cu-Doped Anatase TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3835–3845, doi:10.1039/c3cp54273d.
312. Valero, J.M.; Obregón, S.; Colón, G. Active Site Considerations on the Photocatalytic H₂ Evolution Performance of Cu-Doped TiO₂ Obtained by Different Doping Methods. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3320–3329, doi:10.1021/cs500865y.
313. Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6814–6817, doi:10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
314. Bouhadoun, S. Synthèse de Nanoparticules de Dioxyde de Titane Par Pyrolyse Laser et Leur Application En Photocatalyse. *Thèse de Doctorat.* **2015**.
315. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898, doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
316. Chen, W.T.; Jovic, V.; Sun-Waterhouse, D.; Idriss, H.; Waterhouse, G.I.N. The Role of CuO in Promoting Photocatalytic Hydrogen Production over TiO₂. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15036–15048, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.101.
317. Krýsa, J.; Waldner, G.; Měšťánková, H.; Jirkovský, J.; Grabner, G. Photocatalytic Degradation of Model Organic Pollutants on an Immobilized Particulate TiO₂ Layer. Roles of Adsorption Processes and Mechanistic Complexity. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *64*, 290–301, doi:10.1016/j.apcatb.2005.11.007.
318. Chen, C.S.; Chen, T.C.; Chen, C.C.; Lai, Y.T.; You, J.H.; Chou, T.M.; Chen, C.H.; Lee, J.F. Effect of Ti³⁺ on TiO₂-Supported Cu Catalysts Used for CO Oxidation. *Langmuir* **2012**, *28*, 9996–10006, doi:10.1021/la301684h.

319. Chary, K.V.R.; Reddy, K.R.; Kumar, C.P.; Naresh, D.; Rao, V.V.; Mestl, G. Characterization and Reactivity of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Nb₂O₅-TiO₂. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *223*, 363–369, doi:10.1016/j.molcata.2004.01.029.
320. Montanari, B.; Vaccari, A.; Gazzano, M.; Käbner, P.; Papp, H.; Pasel, J.; Dziembaj, R.; Makowski, W.; Lojewski, T. Characterization and Activity of Novel Copper-Containing Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Appl. Catal. B Environ.* **1997**, *13*, 205–217, doi:10.1016/S0926-3373(96)00106-3.
321. Crivello, M.; Pérez, C.; Herrero, E.; Ghione, G.; Casuscelli, S.; Rodríguez-Castellón, E. Characterization of Al-Cu and Al-Cu-Mg Mixed Oxides and Their Catalytic Activity in Dehydrogenation of 2-Octanol. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 215–222, doi:10.1016/j.cattod.2005.07.168.
322. Praliaud, H.; Mikhailenko, S.; Chajar, Z.; Primet, M. Surface and Bulk Properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ Solids during Redox Treatments. Correlation with the Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons. *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *16*, 359–374, doi:10.1016/S0926-3373(97)00093-3.
323. Lenglet, M.; Kartouni, K.; Delahaye, D. Characterization of Copper Oxidation by Linear Potential Sweep Voltammetry and UV-Visible-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 697–702, doi:10.1007/BF01034048.
324. Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Kapoor, M.P.; Osaki, T.; Ohashi, F. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *J. Catal.* **2000**, *194*, 373–384, doi:10.1006/jcat.2000.2940.
325. Alomair, N.A.; Al-Aqeel, N.S.; Alabbad, S.S.; Kochkar, H.; Berhault, G.; Younas, M.; Jomni, F.; Hamdi, R.; Ercan, I. The Role of the Ferroelectric Polarization in the Enhancement of the Photocatalytic Response of Copper-Doped Graphene Oxide-TiO₂ Nanotubes through the Addition of Strontium. *ACS Omega* **2023**, *8*, 8303–8319, doi:10.1021/acsomega.2c06717.
326. Li, Z.; Liu, J.; Wang, D.; Gao, Y.; Shen, J. Cu₂O/Cu/TiO₂ Nanotube Ohmic Heterojunction Arrays with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6431–6437, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.075.
327. Qiu, X.; Miyauchi, M.; Sunada, K.; Minoshima, M.; Liu, M.; Lu, Y.; Li, D.; Yoshiki Shimodaira; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; Hashimoto, K. Hybrid Cu_xO/TiO₂ Nanocomposites As Risk-Reduction Materials in Indoor. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1609–1618.
328. Liu, Z.; Zhou, C. Improved Photocatalytic Activity of Nano CuO-Incorporated TiO₂ Granules Prepared by Spray Drying. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2015**, *25*, 334–341, doi:10.1016/j.pnsc.2015.07.005.
329. Pham, T.D.; Lee, B.K. Disinfection of Staphylococcus Aureus in Indoor Aerosols Using Cu-TiO₂ Deposited on Glass Fiber under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, *307–308*, 16–22, doi:10.1016/j.jphotochem.2015.04.002.
330. Araña, J.; Garriga I Cabo, C.; Doña-Rodríguez, J.M.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J. FTIR Study of Formic Acid Interaction with TiO₂ and TiO₂ Doped with Pd and Cu in Photocatalytic Processes. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *239*, 60–71, doi:10.1016/j.apsusc.2004.04.039.

331. Liu, D.; Fernández, Y.; Ola, O.; MacKintosh, S.; Maroto-Valer, M.; Parlett, C.M.A.; Lee, A.F.; Wu, J.C.S. On the Impact of Cu Dispersion on CO₂ Photoreduction over Cu/TiO₂. *Catal. Commun.* **2012**, *25*, 78–82, doi:10.1016/j.catcom.2012.03.025.
332. Imizcoz, M.; Puga, A. V. Optimising Hydrogen Production: Via Solar Acetic Acid Photoreforming on Cu/TiO₂. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1098–1102, doi:10.1039/c8cy02349b.
333. Wang, Z.; Teramura, K.; Shishido, T.; Tanaka, T. Characterization of Cu Nanoparticles on TiO₂ Photocatalysts Fabricated by Electroless Plating Method. *Top. Catal.* **2014**, *57*, 975–983, doi:10.1007/s11244-014-0260-1.
334. Polliotto, V.; Livraghi, S.; Krukowska, A.; Dozzi, V.M.; Zaleska Medynska, A.; Selli, E.; Giamello, E. Copper Modified TiO₂ and ZrTiO₄: Cu Oxidation State Evolution during Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 27745–27756.
335. Jung, M.; Scott, J.; Ng, Y.H.; Jiang, Y.; Amal, R. Impact of Cu Oxidation State on Photocatalytic H₂ Production by Cu/TiO₂. *Proc. 2014 Int. Conf. Nanosci. Nanotechnology, ICONN 2014* **2014**, 4–6, doi:10.1109/ICONN.2014.6965246.
336. Nie, J.; Patrocinio, A.O.T.; Hamid, S.; Sieland, F.; Sann, J.; Xia, S.; Bahnemann, D.W.; Schneider, J. New Insights into the Plasmonic Enhancement for Photocatalytic H₂ Production by Cu–TiO₂ upon Visible Light Illumination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5264–5273.
337. Yu, J.; Hai, Y.; Jaroniec, M. Photocatalytic Hydrogen Production over CuO-Modified Titania. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *357*, 223–228, doi:10.1016/j.jcis.2011.01.101.
338. Li, L.; Xu, L.; Shi, W.; Guan, J. Facile Preparation and Size-Dependent Photocatalytic Activity of Cu₂O Nanocrystals Modified Titania for Hydrogen Evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 816–822, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.10.064.
339. Karpiel, J.; Lonchambon, P.; Florea, I.; Dragoe, D.; Guillard, C.; Herlin-Boime, N. One-Step Synthesis of Cu_xO_y/TiO₂ Photocatalysts by Laser Pyrolysis for Selective Ethylene Production from Propionic Acid Degradation. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 792.
340. Xiong, L. Bin; Li, J.L.; Yang, B.; Yu, Y. Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. *J. Nanomater.* **2012**, doi:10.1155/2012/831524.
341. Xiao-Quan, C.; Huan-Bin, L.; Guo-Bang, G. Preparation of Nanometer Crystalline TiO₂ with High Photo-Catalytic Activity by Pyrolysis of Titanyl Organic Compounds and Photo-Catalytic Mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *91*, 317–324, doi:10.1016/j.matchemphys.2004.11.030.
342. Chen, W.T.; Dong, Y.; Yadav, P.; Aughterson, R.D.; Sun-Waterhouse, D.; Waterhouse, G.I.N. Effect of Alcohol Sacrificial Agent on the Performance of Cu/TiO₂ Photocatalysts for UV-Driven Hydrogen Production. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *602*, 117703, doi:10.1016/j.apcata.2020.117703.
343. Sui, Y.; Fu, W.; Yang, H.; Zeng, Y.; Zhang, Y.; Zhao, Q.; Li, Y.; Zhou, X.; Leng, Y.; Li, M.; Zou, G. Low Temperature Synthesis of Cu₂O Crystals: Shape Evolution and Growth Mechanism. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 99–108, doi:10.1021/cg900437x.
344. Elzinga, E.; Reeder, R. X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Cu²⁺ and Zn²⁺ Adsorption

- Complexes at the Calcite Surface: Implications for Site-Specific Metal Incorporation Preferences during Calcite Crystal Growth. *Geochim Cosmochim Acta* **2002**, *66*, :3943-54.
345. Perkas, N.; Gunawan, P.; Amirian, G.; Wang, Z.; Zhong, Z.; Gedanken, A. The Sonochemical Approach Improves the CuO-ZnO/TiO₂ Catalyst for WGS Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7521–7530, doi:10.1039/c3cp55307h.
346. Zhu, H.; Wu, Y.; Zhao, X.; Wan, H.; Yang, L.; Hong, J.; Yu, Q.; Dong, L.; Chen, Y.; Jian, C.; Wei, J.; Xu, P. Influence of Impregnation Times on the Dispersion of CuO on Anatase. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *243*, 24–30, doi:10.1016/j.molcata.2005.08.021.
347. Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Martra, G.; Gargano, M.; Ravasio, N.; Carrozzini, B. Preparation, Characterization, and Activity of Cu/TiO₂ Catalysts. **1997**, *165* (2), 129–139.
348. Coloma, F.; Marquez, F.; Rochester, C.H.; Anderson, J.A. Determination of the Nature and Reactivity of Copper Sites in Cu-TiO₂ Catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5320–5327, doi:10.1039/b005331g.
349. Aguilar, T.; Navas, J.; Alcántara, R.; Fernández-Lorenzo, C.; Gallardo, J.J.; Blanco, G.; Martín-Calleja, J. A Route for the Synthesis of Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles with a Very Low Band Gap. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *571*, 49–53, doi:10.1016/j.cplett.2013.04.007.
350. Abdouli, I.; Dappozze, F.; Eternot, M.; Guillard, C.; Essayem, N. TiO₂ Catalyzed Dihydroxyacetone (DHA) Conversion in Water: Evidence That This Model Reaction Probes Basicity in Addition to Acidity. *Molecules* **2022**, *27*, 8172.
351. Slamet, N.H.W.; Purnama, E.; Kosela, S.; Gunlazuardi, J. Photocatalytic Reduction of CO₂ on Copper-Doped Titania Catalysts Prepared by Improved-Impregnation Method. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 313–319.
352. Luna, A.L.; Valenzuela, M.A.; Colbeau-Justin, C.; Vázquez, P.; Rodriguez, J.L.; Avendaño, J.R.; Alfaro, S.; Tirado, S.; Garduño, A.; De La Rosa, J.M. Photocatalytic Degradation of Gallic Acid over CuO-TiO₂ Composites under UV/Vis LEDs Irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 140–148, doi:10.1016/j.apcata.2015.10.044.
353. Stafford, U.; Gray, K.A.; Kamat, P. V.; Varma, A. An in Situ Diffuse Reflectance FTIR Investigation of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol on a TiO₂ Powder Surface. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 55–61, doi:10.1016/0009-2614(93)85166-L.
354. Ahmed, A.Y.; Kandiel, T.A.; Oekermann, T.; Bahnemann, D. Photocatalytic Activities of Different Well-Defined Single Crystal TiO₂ Surfaces: Anatase versus Rutile. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2461–2465, doi:10.1021/jz201156b.
355. Su, C.; Hong, B.Y.; Tseng, C.M. Sol-Gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide. *Catal. Today* **2004**, *96*, 119–126, doi:10.1016/j.cattod.2004.06.132.
356. Zhao, W.N.; Zhu, S.C.; Li, Y.F.; Liu, Z.P. Three-Phase Junction for Modulating Electron-Hole Migration in Anatase-Rutile Photocatalysts. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3483–3494, doi:10.1039/c5sc00621j.
357. Naldoni, A.; D'Arienzo, M.; Altomare, M.; Marelli, M.; Scotti, R.; Morazzoni, F.; Selli, E.; Dal Santo, V. Pt and Au/TiO₂ Photocatalysts for Methanol Reforming: Role of Metal Nanoparticles in Tuning Charge Trapping Properties and Photoefficiency. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *130–131*, 239–248, doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.006.

358. Devi, L.G.; Kavitha, R. A Review on Plasmonic Metal-TiO₂ Composite for Generation, Trapping, Storing and Dynamic Vectorial Transfer of Photogenerated Electrons across the Schottky Junction in a Photocatalytic System. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *360*, 601–622, doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.016.
359. Lide, D.R.R.; Haynes, W.M.M.; Baysinger, G.; Berger, L.I.; Roth, D.L.; Zwillinger, D.; Frenkel, M.; Goldberg, R.N. *CRC Handbook of Chemistry and Physics; Internet, V.*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005;
360. Scandura, G.; Rodríguez, J.; Palmisano, G. Hydrogen and Propane Production From Butyric Acid Photoreforming Over Pt-TiO₂. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–6, doi:10.3389/fchem.2019.00563.
361. Chiarello, G.L.; Aguirre, M.H.; Selli, E. Hydrogen Production by Photocatalytic Steam Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO₂. *J. Catal.* **2010**, *273*, 182–190.
362. Chiarello, G.L.; Di Paola, A.; Palmisano, L.; Selli, E. Effect of Titanium Dioxide Crystalline Structure on the Photocatalytic Production of Hydrogen. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 355–360.
363. Xu, S.; Darren Delai, S. Significant Improvement of Photocatalytic Hydrogen Generation Rate over TiO₂ with Deposited CuO. *Int J Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 6096–6104.
364. Gombac, V.; Sordelli, L.; Montini, T.; Delgado, J.J.; Adamski, A.; Adami, G.; Cargnello, M.; Bernal, S.; Fornasiero, P. CuO_x-TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *114*, 3916–3925.
365. Bideau, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Rachimoellah, M. Photo-Oxidation of Formic Acid by Oxygen in the Presence of Titanium Dioxide and Dissolved Copper Ions: Oxygen Transfer and Reaction Kinetics. *Chem. Eng. Commun.* **1990**, *93*, 167–179.
366. Bideau, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Kazouan, H. The Photo-Oxidation of Acetic Acid by Oxygen in the Presence of Titanium Dioxide and Dissolved Copper Ions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1991**, *61*, 269–280.
367. Bideau, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Kazouan, H. The Photo-Oxidation of Propionic Acid by Oxygen in the Presence of TiO₂ and Dissolved Copper Ions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1992**, *67*, 337–348.
368. Fan, Y.; Qin, X.; Zhai, Y.; Huang, Z.; Wu, Z.; Tan, M.; Deng, J.; Zhu, Y.; Li, H. Decarboxylation of Lauric Acids to Long-Chain Alkenes via Novel Biochar-Based Photocatalysis under Ambient Conditions. *Biomass and Bioenergy* **2022**, *167*, 106649, doi:10.1016/j.biombioe.2022.106649.
369. Ma, T.; Chen, X.; Zhai, X.; Bai, Y. Thermogravimetric and Infrared Spectroscopic Characteristics of Different Pre-Oxidized Lignites. **2019**, 32476–32489, doi:10.1039/c9ra05993h.