

## Chapitre 4 Synthèse d'oxydes mixtes à faibles teneurs en étain : application à la photocatalyse

Ce chapitre s'intéresse à la question suivante. En l'absence d'étain, le dioxyde de titane cristallise sous forme anatase. Avec une quantité d'étain suffisante (d'au moins 20% dans la solution réactive), une solution solide de structure analogue au rutile est obtenue. Mais entre les deux, que se passe-t-il ?

### 4.1 Synthèse et caractérisation des particules

#### 4.1.1 Mode opératoire

La démarche expérimentale pour la synthèse de particules mixtes à faible teneur en étain est identique à celle présentée dans le chapitre 3 : Les poudres commerciales  $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich 14023-1KG, CAS 13825-74-6) et  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich 244678-1KG, 98%, CAS 10026-06-9) sont dissoutes dans l'eau distillée acidifiée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, CAS 7664-93-9) de manière à avoir une concentration totale en métal de  $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$  et une concentration apparente en sulfate de  $2 \text{ mol.l}^{-1}$ . La fraction d'étain introduite en solution est noté  $X_{\text{Sn}} = [\text{Sn(IV)}]/([\text{Ti(IV)}]+[\text{Sn(IV)}])$  et varie de 0 à 0,25. Les solutions limpides sont placées dans des tubes en téflon et chauffées au four à micro-ondes (Synthos 3000, Anton Paar) sans agitation. Le chauffage atteint une température de consigne de  $120^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}$  par minute, le chauffage est ensuite maintenu à  $120^\circ\text{C}$  pendant une heure avant un refroidissement à température ambiante d'environ  $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dans tous les cas, un précipité blanc est obtenu et celui-ci est lavé à l'eau distillée par centrifugations successives avant d'être lyophilisé.

Les poudres obtenus sont caractérisées par diffractions des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 utilisant la radiation  $\text{K}\alpha_1$  du cobalt,  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ . La surface spécifique des particules obtenues par adsorption d'azote à  $77 \text{ K}$  à l'aide d'un appareil ASAP2000 Micromeritics.

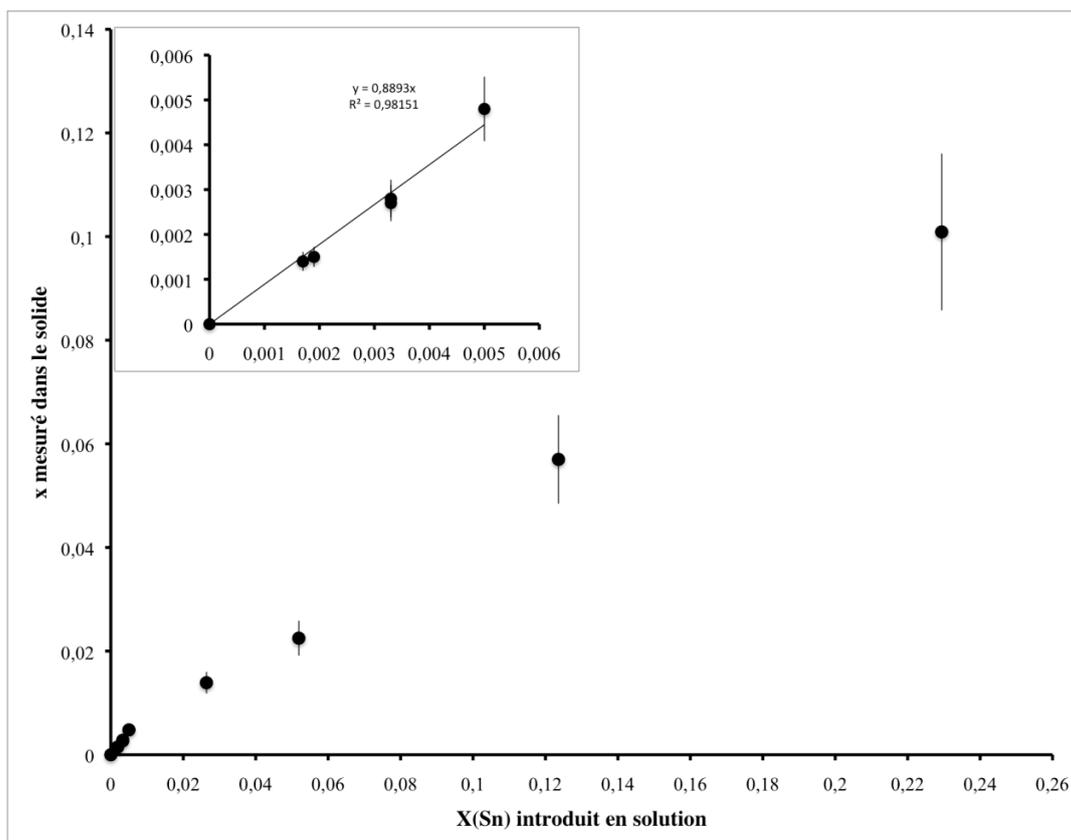
La nanostructure des particules a été étudiée par Microscopie Electronique en Transmission à l'aide d'un FEI TECNAI 20FST.

Enfin, la proportion  $x$  d'étain dans les particules mixtes  $Ti_{1-x}Sn_xO_2$  synthétisées est déterminée suivant la même procédure qu'au chapitre 3 : Les particules (0,5 g) sont dissoutes dans l'aide sulfurique concentré ( $10 \text{ mol.l}^{-1}$ ) à chaud et sous agitation. La quantité de Ti(IV) est mesurée par spectroscopie UV-Vis (Jasco V550) après réaction avec  $H_2O_2$  et reprise dans l'acide sulfurique dilué, tandis que la quantité de Sn(IV) est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique (Solaar S2, ThermoElectron) après dilution dans l'acide chlorhydrique.

#### 4.1.2 Résultats des synthèses

##### 4.1.2.1 Proportion d'étain obtenue dans les particules

La figure 4-01 représente la proportion moyenne, notée  $x$ , d'étain dans les particules mixtes  $Ti_{1-x}Sn_xO_2$  tracée en fonction de la proportion introduite  $X_{Sn}$  introduite dans la solution de départ :



**Figure 4-01.**

Ratio  $x$  obtenu dans le solide en fonction de la proportion d'étain en solution avant thermohydrolyse

Cette figure montre qu'à faible teneur en solution ( $X_{Sn} < 0,005$ ) la loi  $x = 0,89X_{Sn}$  obtenue est proche de la loi  $x = X_{Sn}$  pour laquelle il y a coprécipitation quantitative des deux éléments. Mais la pente de la fonction  $x = f(X_{Sn})$  diminue avec l'augmentation de  $X_{Sn}$  : une nouvelle loi est obtenue pour  $0,005 < X_{Sn} < 0,23$  avec l'équation  $x = 0,0021 + 0,43X_{Sn}$ . La loi de coprécipitation quantitative  $x = X_{Sn}$  a été obtenue dans une précédente étude[73] à des proportions d'étain en solution plus importante, mais le mode d'obtention des particules consistait à précipiter un amorphe suivi d'une étape de cristallisation.

En résumé, dans nos conditions de synthèse, il y a coprécipitation quantitative de l'étain avec le titane dans les cas où la proportion d'étain en solution est inférieure à  $X_{Sn} = 0,005$  mais cet effet s'estompe lorsque cette proportion augmente, ce qui rejoint les résultats décrits dans l'étude générale sur la coprécipitation du chapitre précédent.

Dans la suite de ce chapitre, la composition des particules est décrite par la proportion  $x$  mesurée dans le solide.

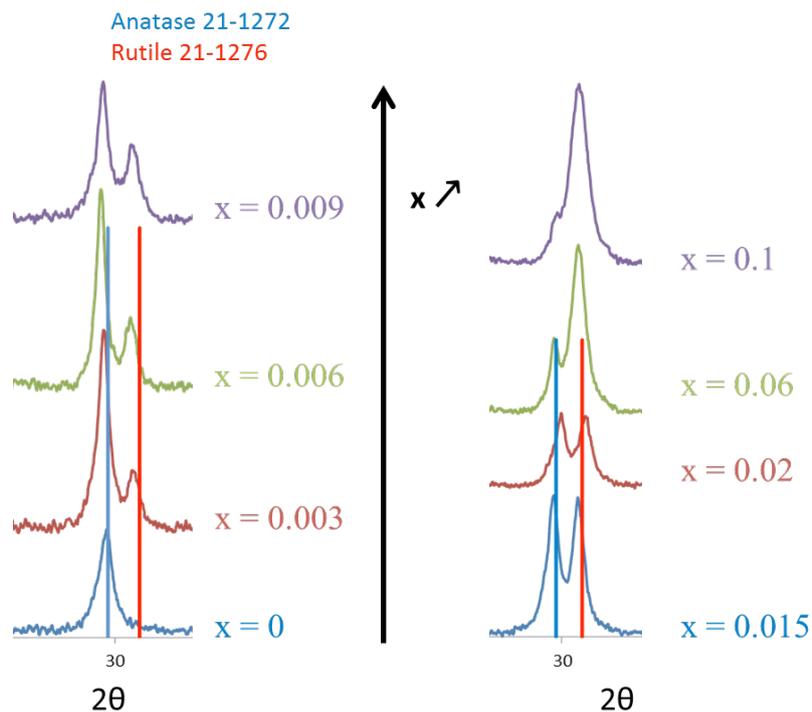
#### 4.1.2.2 Caractérisations des particules

La caractérisation des particules par DRX est montrée sur les figures 4-02 et 4-03 ci-dessous. Pour  $x = 0$ , seule la forme anatase du dioxyde de titane est obtenue, tandis que la forme rutile apparaît dès lors que  $x > 0$ . On peut trouver dans la littérature une relation exprimant la fraction de rutile obtenue dans les poudres en fonction de données issues de la DRX[74] :

$$X_R = \frac{I_R(110)}{0,884 \times I_A(101) + I_R(110)} \quad (4.1)$$

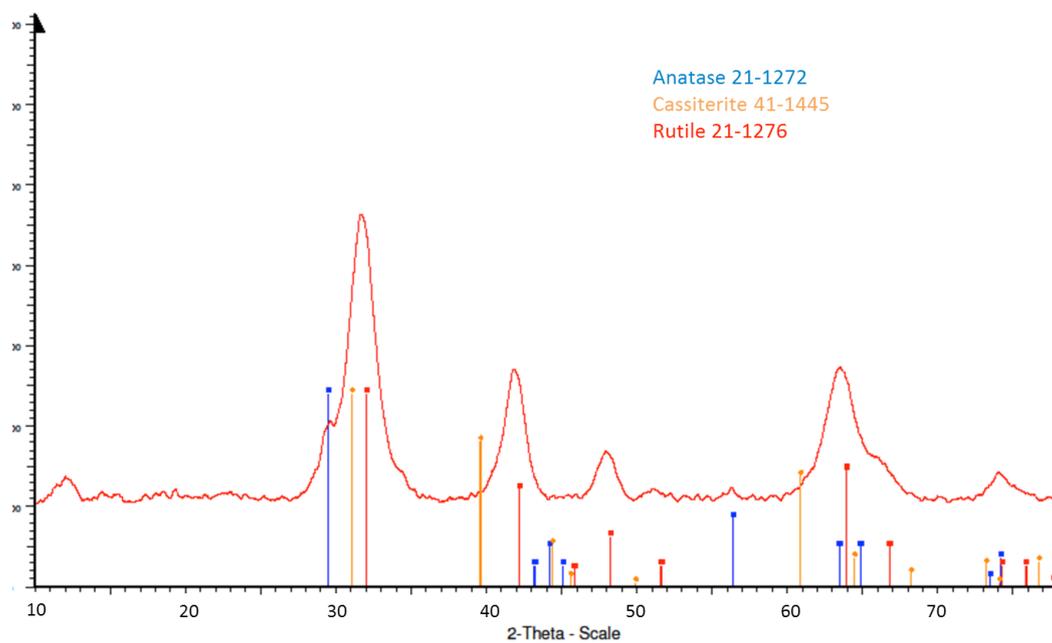
$I_R$  étant l'intensité intégrée du pic (110) de la phase rutile, et  $I_A$  l'intensité intégrée du pic (101) de la phase anatase, après une opération de déconvolution du diffractogramme obtenu.

La proportion de rutile au sein des particules est ainsi tracée en fonction de la composition  $x$  de ces dernières sur la figure 4-04.



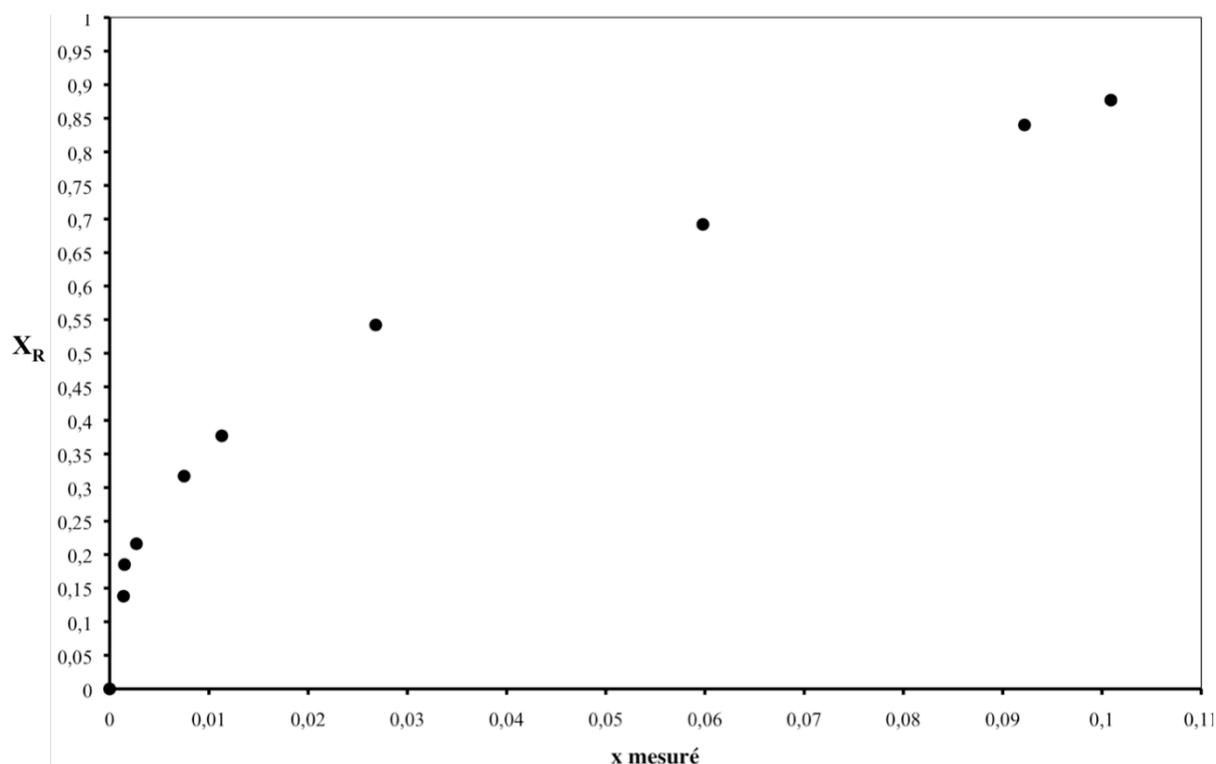
**Figure 4-02.**

Evolution des diffractogrammes en fonction de la composition  $x$  des solides



**Figure 4-03.**

Diffractogramme complet du solide de composition  $x = 0,1$  mettant en évidence l'absence de la phase cassitérite.



**Figure 4-04.**

Proportion de rutile  $X_R$  obtenue dans le solide en fonction de la composition  $x$  mesurée

Une augmentation de la proportion de rutile est observée avec l'augmentation de la composition en étain dans le solide suivant deux régimes : Pour  $x < 0,005$  la variation est quasiment linéaire avec une pente d'environ 90, l'extrapolation de ce régime aboutit à l'obtention d'une proportion théorique de rutile de 1 pour une composition en étain de 0,011 alors que de l'anatase est toujours observée à  $x = 0,1$  (cf. figure 4-02). En revanche, pour  $x > 0,025$  la pente calculée par interpolation est seulement de 4,5. Ces résultats issus des caractérisations par DRX sont en cohérence avec l'hypothèse selon laquelle l'incorporation de Sn(IV) dans la solution solide induit la formation contrôlée de la phase rutile. Il est ainsi possible d'établir un modèle simple impliquant l'existence d'une quantité minimale d'étain  $x_{\min,R}$  par particule de rutile tandis que les particules d'anatase ne sont pas censées contenir d'étain. La relation linéaire obtenue aux très faibles compositions en étain peut ainsi s'expliquer par la variation de la proportion de particules d'anatase sans étain par rapport aux particules de rutile qui contiennent la composition minimale d'étain nécessaire à leur formation. L'extrapolation de cette loi obtenue aux très faibles compositions à  $X_R = 1$  donne en réalité la valeur de cette composition minimale en étain dans les particules de rutile, en l'occurrence  $x_{\min,R} = 0,011$  (1,1 mol% d'étain).

Lors de l'augmentation de la proportion d'étain dans le solide ( $0,005 < x < 0,011$ ), on peut penser que les particules de rutile incorporent plus d'étain que la teneur minimale  $x_{\min,R}$  nécessaire puisque les solutions solides Ti-Sn contenant une répartition aléatoire des atomes d'étain se forment facilement. Du fait des très faibles teneurs en étain et des petites tailles des cristallites, il n'est pas raisonnable de déduire la quantité d'étain dans les grains de rutile à partir de paramètres de maille mesurés, l'EDX n'est par ailleurs pas non plus une méthode exploitable en raison des trop faibles teneurs impliquées. Toutefois, l'interprétation proposée ici paraît la plus simple et la plus cohérente avec la stratégie utilisée. Il est, par ailleurs, intéressant de comparer les résultats obtenus par thermohydrolyse avec ceux de Zhao et al.[75] qui consistent en une cristallisation hydrothermale d'un amorphe issu d'une coprécipitation : ces auteurs trouvent une composition minimale en étain de 4% pour l'obtention de rutile, un mélange anatase-rutile est obtenu pour  $0,04 < x < 0,06$  et l'obtention de la phase rutile seule quand  $x > 0,06$ . Nous obtenons de notre côté une composition voisine de  $x = 0,11$  mol% au-delà de laquelle seule la phase rutile cristallise. Il n'est pas surprenant d'obtenir deux comportements différents pour la coprécipitation du titane et de l'étain avec de telles différences dans les systèmes chimiques et les conditions opératoires choisies, mais dans les deux études, des phases mixtes anatase-rutile sont obtenues avec des compositions en étain similaires ( $< 10$  mol%). Il apparaît néanmoins clairement que la précipitation homogène par thermohydrolyse permet un contrôle plus fin et plus précis de la proportion anatase-rutile via le contrôle de la teneur d'étain, que dans les conditions de précipitations plus brusques utilisées par Zhao et al. [75]

Tous ces résultats montrent ainsi que des nanoparticules de dioxyde de titane peuvent être produites par synthèse « one-pot » avec des mélanges anatase-rutile de proportion contrôlable par la simple introduction d'une quantité définie de Sn(IV) dans le système chimique.

Toutes les surfaces spécifiques des poudres synthétisées sont rassemblées dans le tableau 4-01 ci-dessous. Les valeurs sont comprises entre 150 et 200 m<sup>2</sup>/g ce qui correspond à la surface de particules sphériques d'environ 7 à 10 nm.

Le diamètre moyen des particules indiqué est un équivalent dans le cas de particules sphériques individualisées, ce qui ne correspond pas à la réalité de nos échantillons mais sert de point de référence.

$X_{Sn}$ introduit	Composition x du solide	$S_{spécifique}$ ( $m^2/g$ )	$D_{BET}$ (nm)
0	0	197	7,81
0,0017	0,0014	201	7,65
0,0019	0,0015	180	8,55
0,0033	0,0028	171	9,00
0,0033	0,0027	150	10,26
0,0050	0,0048	188	8,18
0,0264	0,0139	145	10,61
0,0519	0,0225	163	9,44

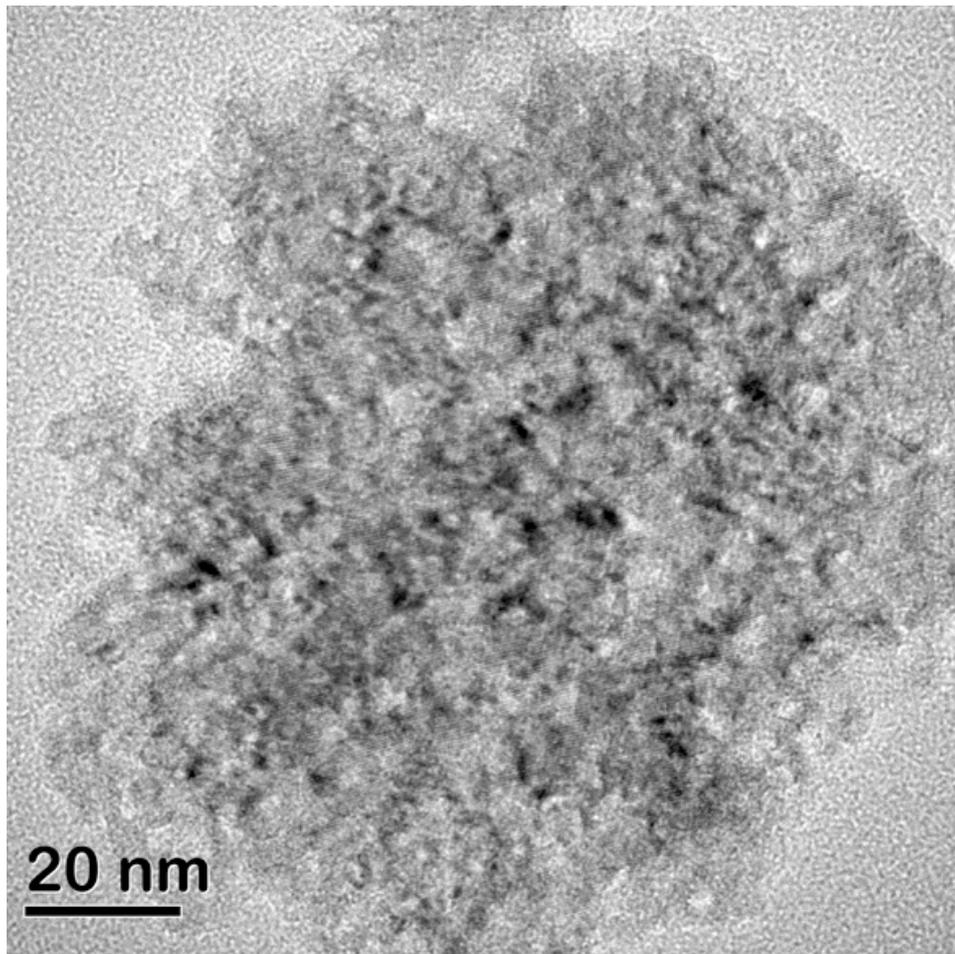
**Tableau 4-01.**

Calcul de la taille moyenne des particules synthétisées d'après les mesures BET

#### 4.1.2.3 Etude de la nanostructure des particules mixtes anatase-rutile

L'objet de ce paragraphe est d'étudier la distribution spatiale des phases anatases et rutile ainsi que le type d'interfaces entre elles par Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM). L'échantillon de composition  $x = 0,0225$  pour lequel une proportion de phase rutile d'environ 50% a été obtenue, a été choisie comme étant représentatif des nanocomposites mixtes obtenus, permettant ainsi de faciliter l'étude par rapport à des poudres présentant un ratio anatase-rutile moins équilibré.

La figure 4-05 montre un agglomérat de nanocristallites d'environ 2-5 nm. Ces cristallites sont plus petits que la taille attendue d'après la mesure des surfaces spécifiques mais ces particules apparaissent très agglomérées et semblent par conséquent partager plusieurs faces, la surface libre est donc plus réduite que pour des particules isolées. De plus, le centre de l'agglomérat pourrait être moins poreux qu'en surface. Le même type d'objets avait été obtenu pour les conditions de thermohydrolyse à plus forte teneur en étain ne donnant que la phase rutile.

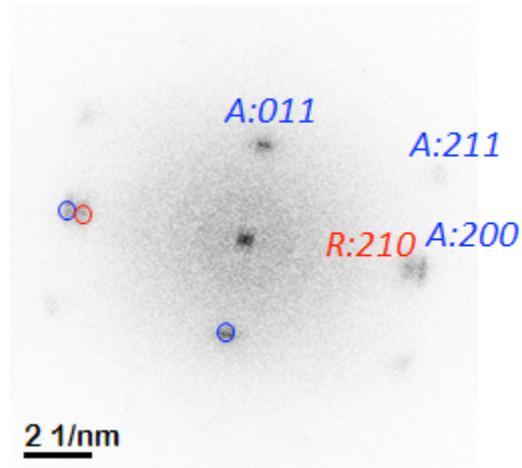


**Figure 4-05.**

Image MET d'un agglomérat de nanoparticules ( $x = 0,0225$  ;  $X_R = 0,5$ )

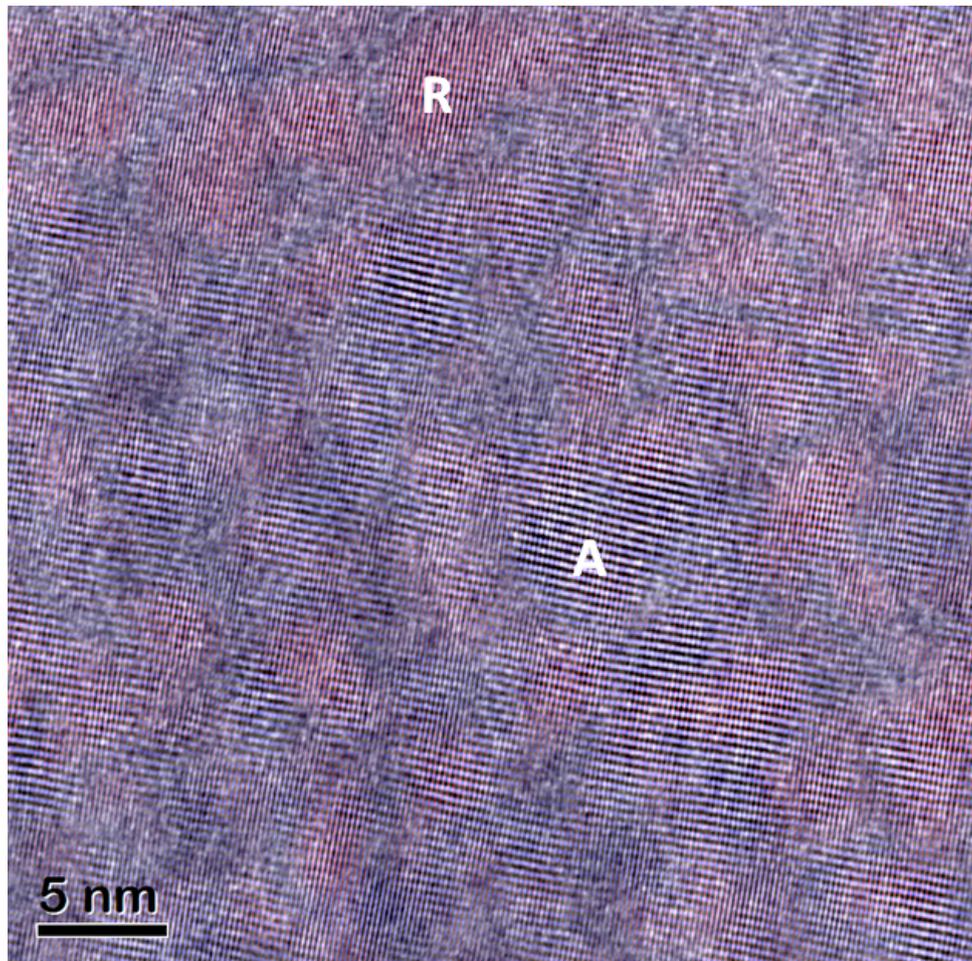
Une transformée de Fourier rapide, présentée sur la figure 4-06, montre une superposition orientée des motifs de diffraction de l'anatase et du rutile : les plans  $\{2\ 0\ 0\}$  de l'anatase et  $\{2\ 1\ 0\}$  du rutile apparaissent parallèles et présentent une distance inter-réticulaire de 1,89 Å et 2,05 Å respectivement.

En effectuant une transformée de Fourier inverse (figure 4-07), construite à l'aide des spots correspondant aux plans  $\{2\ 0\ 0\}$  et  $\{0\ 1\ 1\}$  de l'anatase (en bleu sur la figure 4-06) et au plan  $\{2\ 1\ 0\}$  du rutile (en rouge sur la figure 4-06), il est ainsi possible d'établir un cliché colorisé sur lequel chaque cristallite peut être identifié comme étant de forme anatase ou rutile.



**Figure 4-06.**

Transformée de Fourier de l'image obtenue en MET à haute résolution



**Figure 4-07.**

Image obtenue par MET à haute résolution, et colorisée par une opération de transformée de Fourier inverse. Les cristallites d'anatase (A) sont en bleu, les cristallites de rutile (R) en rouge.

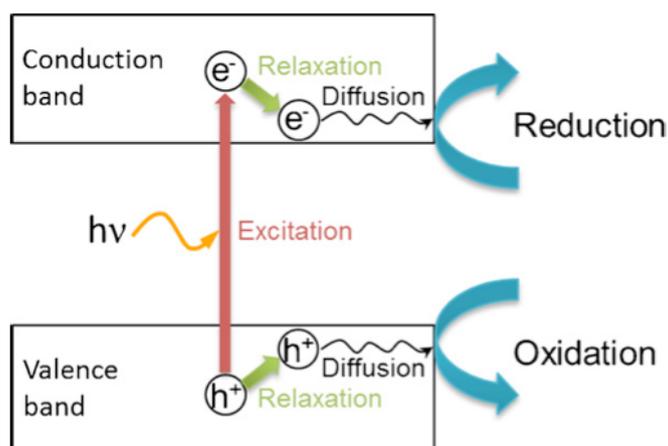
L'étude microscopique de la poudre obtenue montre ainsi l'obtention de cristallites d'anatase et de rutile interconnectés et orientés. Les particules présentées dans ce paragraphe ne sont pas simplement des nanoparticules agglomérées mais des nanocomposites anatase-rutile poreux avec des interfaces visibles et bien définies entre ces deux phases. Par ailleurs, le parallélisme observé des plans {200} de l'anatase et {210} du rutile révèle qu'il existe une relation d'épitaixie entre ces deux phases ; l'une des deux a pu orienter la croissance de l'autre.

La formation de nanocomposites poreux anatase-rutile dont le taux de rutile est parfaitement contrôlé par la quantité d'étain introduite nous a incités à évaluer leurs performances photocatalytiques pour les raisons que nous développons à présent.

## **4.2 Introduction bibliographique à la photocatalyse.**

### **4.2.1 Principe de la photocatalyse**

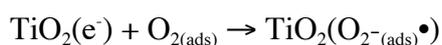
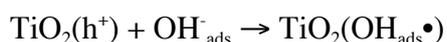
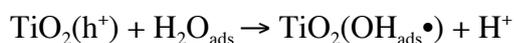
La photocatalyse est une méthode efficace de dépollution de l'air et de l'eau qui permet notamment la dégradation d'un polluant organique après adsorption de celui-ci à la surface d'un matériau. Le principe de la photocatalyse repose sur la génération d'une paire électron-trou concomitante à l'irradiation du matériau. Ce dernier doit être un semi-conducteur et la création de la paire électron-trou n'est effective que si l'énergie de l'irradiation est supérieure à celle du band-gap du matériau. Lorsque cette paire est créée, le trou est formé au niveau de la bande de valence et l'électron est porté au niveau de la bande de conduction. Ces porteurs de charges peuvent ou bien se recombiner ou bien migrer en surface et réagir avec des espèces adsorbées telles que  $H_2O$ ,  $OH^-$  ou encore  $O_2$  pour former des espèces radicalaires à fort potentiel d'oxydation. La figure 4-08 ci-dessous illustre le processus de photocatalyse:



**Figure 4-08.**

Mécanisme général de la photocatalyse lors de l'irradiation d'un matériau semi-conducteur [76]

Ces espèces formées réagissent ensuite avec le polluant organique adsorbé (noté R) suivant le mécanisme ci-dessous [77] :



Le choix du dioxyde de titane comme matériau photocatalytique présente plusieurs avantages. Outre son caractère semi-conducteur, celui-ci est peu toxique, il est biologiquement et chimiquement inerte, stable sur une longue période et est produit industriellement à un faible coût [78].

La forme anatase de l'oxyde de titane est réputée présenter une meilleure activité photocatalytique que les phases rutile et brookite du fait notamment d'une recombinaison

moins rapide des porteurs de charge, de leur mobilité plus importante ainsi que d'une densité de groupements hydroxyls plus importante en surface de particules d'anatase [79] .

L'étude cinétique de la décomposition du polluant repose souvent sur l'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood selon lequel la vitesse de la réaction catalytique en surface du matériau est proportionnelle à la surface couverte par le substrat. Mais selon Grabowska et al.[78] la fiabilité de ce modèle peut être faussée par plusieurs facteurs et notamment le fait que la saturation de la surface du catalyseur entraîne une diminution de la vitesse de catalyse, ou encore le fait que cette vitesse peut être affectée par l'accumulation de composés intermédiaires en surface du catalyseur. Grabowska et al.[78] citent par ailleurs des phénomènes probables qui ne sont pas pris en compte dans l'utilisation de ce modèle : la modification des équilibres d'adsorption/désorption lors de l'irradiation, l'influence du flux de photons sur la réaction catalytique, la diffusion possible de OH• en solution aboutissant à une catalyse en solution, ou encore la « modification » de la surface par l'irradiation aboutissant par exemple à une désagrégation des particules qui entraînerait une augmentation des hydroxyls de surface.

En dépit de ces limitations, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est utilisé dans plusieurs travaux [80–82] afin de décrire la cinétique de dégradation d'un polluant organique par TiO<sub>2</sub> sous irradiation. Certaines études utilisent même une loi cinétique de pseudo premier ordre qui est un cas particulier du modèle de Langmuir Hinshelwood quand on suppose que Kc est très inférieur à 1. Cette hypothèse conduit à la relation suivante :

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (4.2)$$

r : vitesse de la réaction catalytique

c : concentration du polluant organique

K : constante de l'équilibre d'adsorption du polluant

k : constante de vitesse de la réaction catalytique

L'obtention d'une droite lorsque 1/r est tracé en fonction de 1/c est en cohérence avec une cinétique de premier ordre. Cette dépendance linéaire est obtenue par Zhao et al. [83] qui déterminent et comparent l'activité catalytique de leurs particules indépendamment de l'adsorption avant irradiation et de la concentration du polluant (le phénol) en solution.

## **4.2.2 Optimisation de l'activité photocatalytique d'un matériau**

Il existe différentes stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique d'un matériau. Dans le cas de l'utilisation du rayonnement solaire, une stratégie consiste à améliorer son absorption et donc a priori son activité dans le visible grâce à un dopage cationique ou anionique. Le dopage introduit des niveaux d'énergie supplémentaires permettant la réduction du band gap et peut avoir des bénéfices supplémentaires comme la limitation de la recombinaison des porteurs de charge [78].

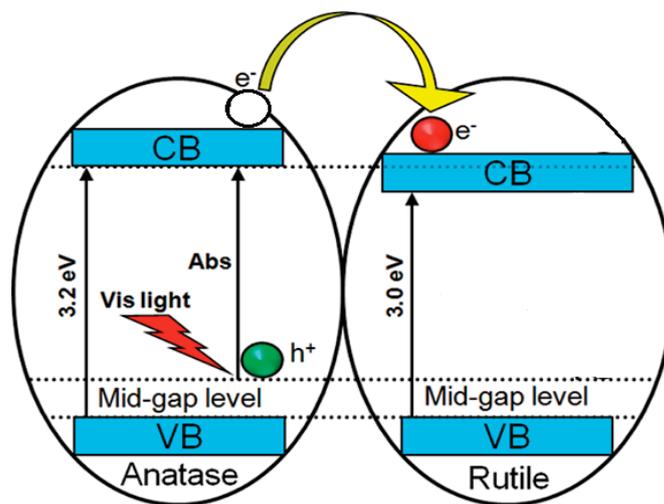
D'autres voies d'amélioration de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane consistent en une déposition d'un métal (Ag, Au, Pt, Pd) en surface des particules: cette stratégie crée un piège à électron en surface, favorisant les réactions photocatalytiques contre la recombinaison des porteurs de charge [84].

Il est également possible d'améliorer l'activité photocatalytique par couplage du  $\text{TiO}_2$  avec un autre semi-conducteur. Dans ce cas on cherche à séparer l'électron et le trou sur deux matériaux différents, ce qui empêche la recombinaison. Il en existe plusieurs exemples parmi lesquelles  $\text{ZnO/TiO}_2$  [85,86];  $\text{CdS/TiO}_2$  [87,88];  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  [89,90] ou encore  $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$  [91,92].

En plus de la modification chimique du matériau, il est également possible d'améliorer les performances photocatalytiques par le contrôle de la nano architecture et de la morphologie des particules [76]. En effet, les structures tridimensionnelles sont généralement des structures poreuses avec d'importants rapports surface/volume, permettant l'adsorption de composés (notamment organiques).

Toutes ces stratégies peuvent par ailleurs être combinées pour améliorer l'activité photocatalytique du matériau. Parmi les combinaisons possibles, la création d'interfaces à l'échelle nanométrique entre la phase anatase et la phase rutile paraît judicieuse [93,94] : d'une part, le P25 (Degussa®) dont la structure est constituée à 20% de rutile et 80% d'anatase [78] montre que d'excellentes propriétés peuvent être attendues, et d'autre part, ce type de matériau peut être obtenu par des procédés simples et efficaces. L'efficacité de ce type de structure pour la photocatalyse est illustrée par la figure 4-09 ci-dessous. Lors de l'irradiation du matériau induisant la création de la paire électron-trou, un transfert électronique se produit de la bande de conduction de la phase anatase vers celle de la phase rutile, située à un niveau d'énergie légèrement inférieur, tandis que le trou n'a pas tendance à

migrer sur le rutile dont le niveau de la BV n'est pas supérieur à celle de l'anatase. La recombinaison des porteurs de charge est ainsi limitée et l'activité photocatalytique du matériau s'en trouve améliorée.



**Figure 4-09.**

Transfert électronique au niveau de l'interface anatase-rutile

#### 4.2.3 Méthodes de synthèses existantes des interfaces anatase/rutile.

La précipitation homogène par thermohydrolyse de précurseurs de Ti(IV) en solution aqueuse acide est un moyen simple d'obtenir des particules de TiO<sub>2</sub> mais la proportion anatase-rutile dans le solide obtenu est difficile à contrôler et reste très sensible aux conditions physico-chimiques [19,95]. Les particules de dioxyde de titane produites par thermohydrolyse ont une taille généralement inférieure au micron et se présentent sous forme de sous-unités nanocristallines agglomérées.

La méthode que nous avons développée permet de créer ces interfaces anatase-rutile par thermohydrolyse « one-pot » comme cela est démontré en début de chapitre. La stratégie consiste à se placer dans les conditions physico-chimiques où Ti(IV) seul précipite en TiO<sub>2</sub> anatase et à ajouter de faibles quantités de Sn(IV) (0-10 mol%) qui va induire la cristallisation du rutile lors de la copréciptation de ce dernier avec le titane.

Il est vrai qu'une variante de cette stratégie a été précédemment utilisée par Fresno et al. par copréciptation de ces deux éléments sous forme d'amorphe, via le bulk d'une part [96,97] ou par micelles inverses d'autre part [98]. Dans les deux cas, l'amorphe ainsi obtenu subit un

traitement thermique et les poudres obtenues présentent de bonnes performances photocatalytiques. Toutefois l'inconvénient principal de ce mode opératoire est le recuit à l'air qui, bien qu'améliorant la cristallinité du produit, peut être préjudiciable pour la surface spécifique et l'homogénéité des produits, rendant ainsi hasardeuse toute optimisation des résultats de synthèse. Ces auteurs montrent comme nous des composites avec une répartition homogène des phases anatase et rutile à une échelle nanométrique plus grande que la nôtre du fait d'un traitement thermique aboutissant à des nanocristallites de plus grande taille. Les composites produits par ces auteurs ne montrent toutefois pas de relation d'épitaxie visible sur leur étude microscopique (HRTEM).

On notera aussi que Zhao et al. [75] ont obtenu des particules mixtes  $Ti_{1-x}Sn_xO_2$  par coprécipitation de Sn(IV) et Ti(IV) à partir de précurseurs de type peroxy suivie d'un traitement hydrothermal. Leurs travaux montrent une meilleure dégradation du phénol par les particules dopées par rapport aux non dopées, mais cette amélioration ne semble pas due à des interfaces anatase-rutile. Ces auteurs attribuent l'amélioration des performances à une surface spécifique élevée, et à une meilleure cristallinité.

En conclusion, notre méthode nous semble simple, souple et originale pour piloter la formation d'interfaces anatase-rutile propices à une bonne activité photocatalytique. Nous avons alors cherché à l'évaluer.

### **4.3 Activité photocatalytique des composites**

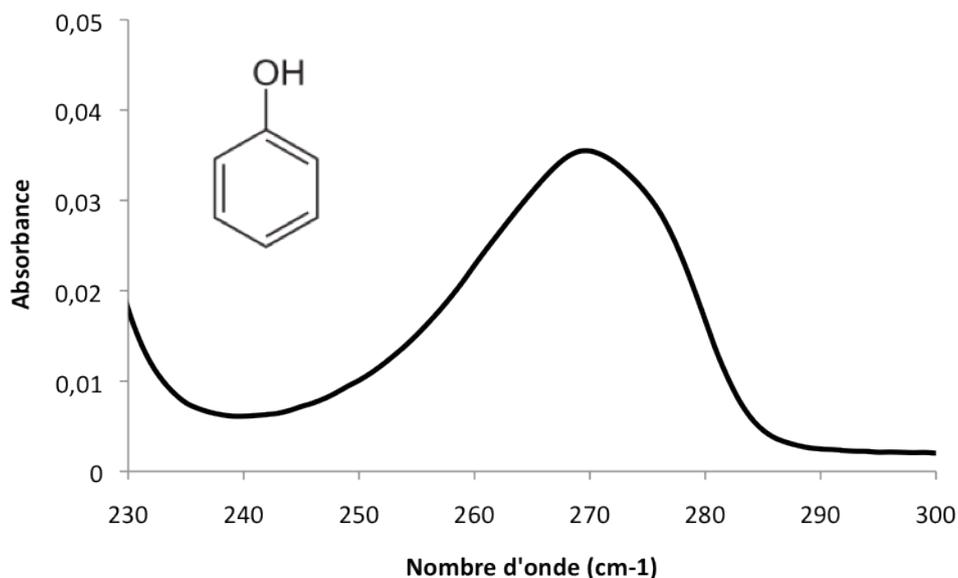
Il est connu que l'évaluation de l'activité photocatalytique de particules est sensible au choix du système chimique et du type de photoréacteur. De façon pragmatique, nous avons commencé par un test simple puis grâce à une collaboration avons pu obtenir des résultats dans des conditions plus normalisées.

#### **4.3.1 Tests en phase liquide**

##### ***4.3.1.1 Mode opératoire des tests photocatalytiques***

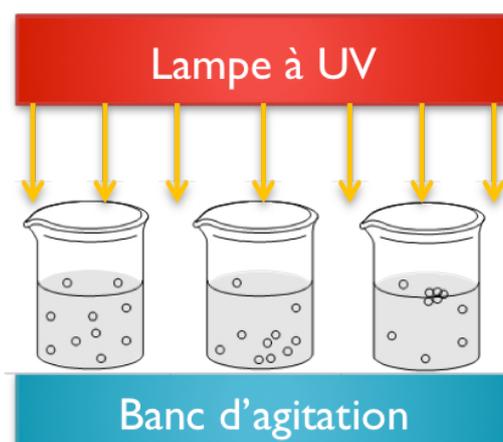
Nous avons testé la photodégradation d'un composé organique : le phénol. Sa cinétique de photodégradation a été déterminée de la façon suivante : 20 mg de particules sont dispersées dans 50 ml d'une solution aqueuse de phénol à  $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$  préparée à partir du produit commercial Sigma Aldrich, 328111,  $\geq 99\%$ . La suspension est laissée une nuit, et le pH est

stabilisé aux alentours de 7 afin d'évaluer la dépollution d'eaux a priori plutôt neutres. Les suspensions ainsi préparées sont irradiées à l'aide d'une lampe à UV ( $\lambda = 365$  nm) placée juste au-dessus des béchers (cf. figure 4.11). Des prélèvements sont ensuite régulièrement effectués : ceux-ci sont centrifugés et la quantité de phénol restant dans le surnageant est mesurée à l'aide de la hauteur de son pic d'adsorption (cf. figure 4.10). Dans tous les cas, une suspension de référence préparée avec du P25 est également testée.



**Figure 4-10.**

Spectre UV Vis du phénol



**Figure 4-11.**

Schéma du montage utilisé pour les réactions de photocatalyse

### 4.3.1.2 Résultats des tests photocatalytiques

#### 4.3.1.2.1 Optimisation du taux de phase rutile

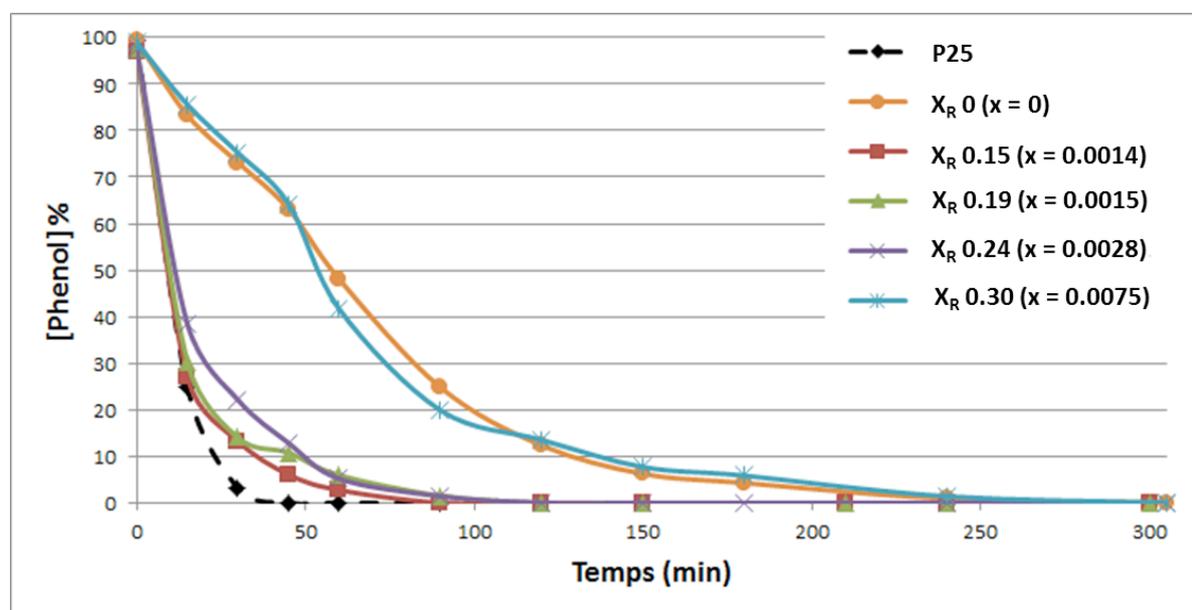
Les caractéristiques des particules testées dans ce paragraphe sont rassemblées dans le tableau 4-02 suivant :

<i>Composition <math>x(\text{Sn})</math></i>	<i>Composition en rutile <math>X_R</math></i>
0	0
0,0014	0,15
0,0015	0,19
0,0028	0,24
0,0075	0,30

**Tableau 4-02.**

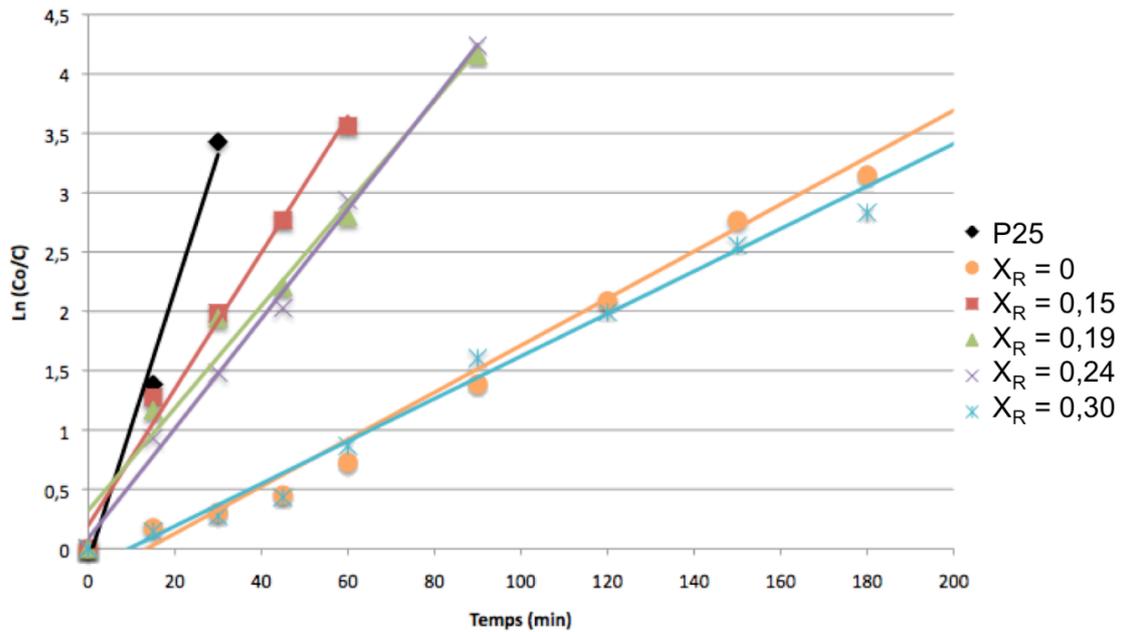
Caractéristiques des poudres utilisées

Les résultats de ces tests sont montrés sur la figure 4.12 ci-dessous. Ils montrent qu'il existe une composition optimale  $x$  en étain dans le solide d'environ 0,0014-0,0015 et correspondant à une teneur en rutile  $X_R = 0,15-0,19$ . L'étude de la loi cinétique est illustrée par la figure 4-13 ci-après et les données cinétiques qui en résultent sont rassemblées dans le tableau 4-03.



**Figure 4-12.**

Cinétique de photodégradation du phénol par des échantillons contenant 0 à 30% de rutile. Le P25 sert ici d'échantillon de référence.



**Figure 4-13.**

Tracé de  $\ln(C_0/C) = f(t)$  pour les matériaux testés à la figure 4-12.

En faisant l'hypothèse d'une cinétique de dégradation du phénol du premier ordre, on doit vérifier :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (4.3)$$

$C_0$  étant la concentration initiale en phénol, cette relation est tracée sur la figure 4.13 ci-dessus pour chaque matériau dont l'activité est montrée sur la figure 4.12. L'hypothèse d'une cinétique de pseudo-premier ordre apparaît validée du fait de l'obtention de tendances linéaires. Les données cinétiques issues de ce modèle sont rassemblées dans le tableau 4-03 ci-dessous :

<i>Echantillon testé</i>	<i>k<sub>app</sub></i>	<i>Comparaison avec P25</i>
P25	0,1143	/
Anatase pure	0,0198	0,17
Rutile 15%	0,0574	0,50
Rutile 19%	0,0431	0,38
Rutile 24%	0,0462	0,40
Rutile 30%	0,0179	0,16

**Tableau 4-03.**

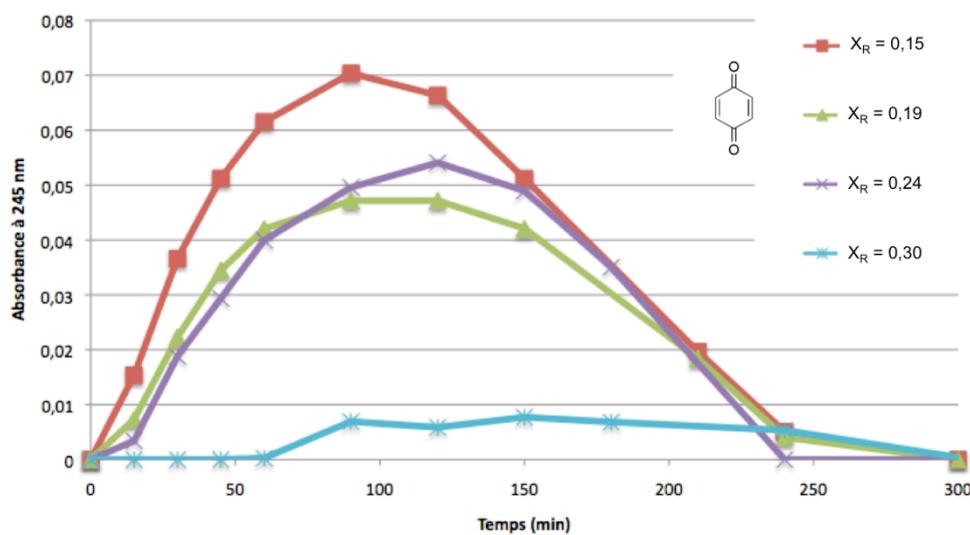
Constantes cinétiques apparentes de dégradation du phénol, déterminées pour chaque échantillon de particules

La composition optimale est obtenue avec 15% de rutile dans les particules, et elle fournit une activité catalytique environ 3 fois plus active que la phase anatase pure, mais néanmoins moitié moins active que le P25. Il est par ailleurs intéressant de constater que la composition anatase-rutile optimale est proche de celle du P25. La composition en étain des poudres les plus actives est très faible ce qui permet d'attribuer la principale cause de cette variation d'activité à la présence des interfaces anatase-rutile générées par la coprécipitation de l'étain plutôt qu'à une modification des propriétés électroniques du  $\text{TiO}_2$  issue d'un dopage avec l'étain.

De fait, le produit présentant la meilleure activité photocatalytique est très similaire à l'un de ceux obtenus dans les travaux de Fresno et al. [98] en terme de rapport anatase-rutile, tandis que la quantité d'étain est plus élevée dans leur étude.

#### *4.3.1.2.2 Produits intermédiaires issus de la dégradation du phénol*

La photodégradation du phénol par les particules testées produit des intermédiaires réactionnels visibles par spectroscopie UV. En effet, au cours des tests catalytiques, le suivi de la composition du surnageant indique non seulement une diminution de l'intensité du pic à 270 nm (correspondant au phénol) mais aussi l'apparition d'un pic à 248 nm. Celui-ci augmente au cours des tests jusqu'à l'obtention d'un maximum avant de diminuer et de disparaître totalement (cf figure 4-14 ci-dessous) et correspond vraisemblablement à la p-benzoquinone [99].



**Figure 4-14.**

Evolution au cours des tests catalytiques de l'absorbance des surnageants à 245 nm, ce pic étant attribué à la présence de la p-benzoquinone

La figure 4-17 montre une apparition vraisemblable et rapide de p-benzoquinone au cours des tests photocatalytiques. La formation de ce produit de dégradation pourrait expliquer par conséquent la rapide dégradation du phénol observée précédemment. Les tests en phase gazeuse présentés dans le paragraphe suivant ont pour but notamment, de regarder la minéralisation d'un autre polluant organique (l'acétone) par les mêmes échantillons de nanoparticules.

### 4.3.2 Tests en phase gazeuse

#### 4.3.2.1 Introduction

Les manipulations présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par Sylvie Lacombe et Mickael Le Behec à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (UMR 5254, Pau).

Quatre échantillons de poudre de TiO<sub>2</sub> dont le ratio anatase/rutile diffère ont été testés en phase gazeuse pour la minéralisation de l'acétone afin de quantifier leur activité photocatalytique. Le montage choisi est une circulation d'air en boucle dans laquelle est injecté un polluant (acétone). Cet air passe de nombreuses fois à la surface de l'échantillon et la diminution de la concentration en acétone de même que l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> sont enregistrés au cours du temps.

Les paramètres expérimentaux sont maintenus constants d'un test à l'autre : température, hygrométrie, débit de circulation d'air, concentration initiale en acétone, intensité lumineuse. D'autres paramètres affectant l'activité doivent être pris en compte : masse de produit photocatalytique, porosité, capacité d'adsorption, phase cristalline, surface utile (accessible au polluant et à la lumière)...

Les résultats sont présentés après soustraction des fuites et pondérés par la masse de  $\text{TiO}_2$ . A partir des cinétiques observées (ordre apparent zéro), des constantes de vitesse apparentes expérimentales sont obtenues :  $k_{\text{acétone}}$  en  $\text{ppmV acétone oxydé} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  et  $k_{\text{CO}_2}$  en  $\text{ppmV} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### 4.3.2.2 Mode opératoire des tests

##### 4.3.2.2.1 Préparation des lames

Les lames en verre sont lavées à l'eau savonneuse puis dégraissées à l'isopropanol. Par chaque échantillon, une suspension de particules à  $20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  est préparée et passée aux ultrasons pendant 30 secondes. La lame étant posée dans une boîte de Pétri, la suspension est déposée à l'aide d'une pipette Pasteur jusqu'à recouvrement total de cette lame qui est ensuite laissée à sécher. L'opération de dépôt de particules est répétée jusqu'à obtention d'une masse de particules déposées d'environ 15 mg. Les caractéristiques des échantillons testés sont rassemblées dans le tableau 4-04 ci-dessous :

<i>Composition en rutile <math>X_R</math></i>	<i>Masse déposée (mg)</i>
0,20	15
0	10,8
0,15	13
0,30	15,2

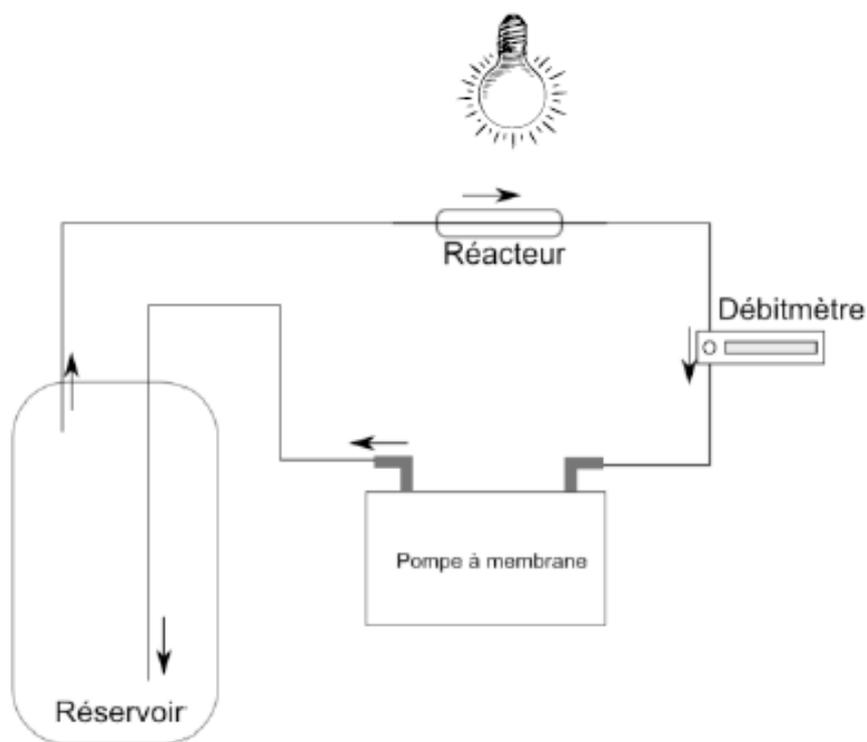
**Tableau 4-04.**

Composition des lames testées en phase gazeuse.

##### 4.3.2.2.2 Description du montage utilisé

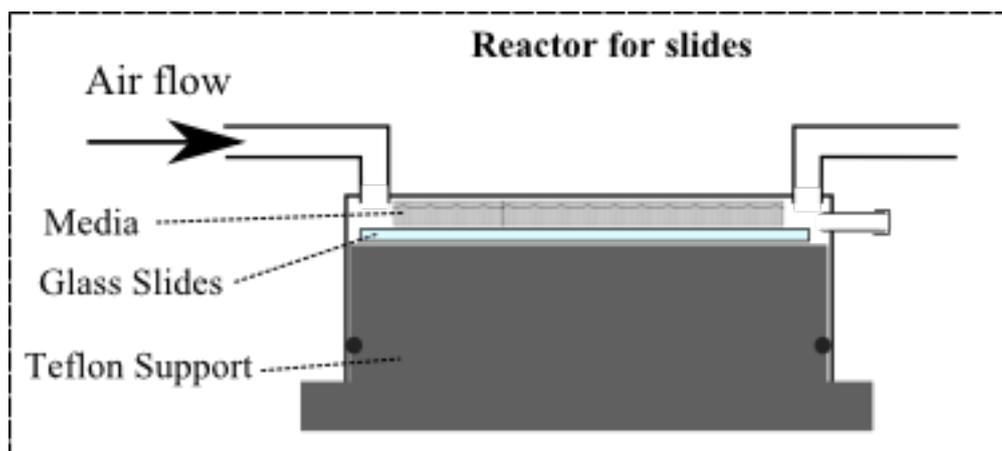
Le montage expérimental (figure 4-15) se compose d'un réacteur, d'un réservoir, d'une pompe, d'une source lumineuse et d'un analyseur GC-FID-Méthaniseur. Le média est introduit dans le réacteur (figure 4-16). Le circuit est conditionné en air synthétique sec sans  $\text{CO}_2$  (ce qui nous permet de déterminer la quantité de  $\text{CO}_2$  formée au cours de l'analyse).

L'hygrométrie est ajustée à 15% par injection de 25  $\mu\text{L}$  d'eau dans le réservoir (18L). L'acétone est introduite de la même façon par injection dans le réservoir (2,6  $\mu\text{L}$  soit 50 ppmV). La vitesse de l'air est ajustée par un débitmètre à 3,3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , la pression est contrôlée par un manomètre, la température et l'hygrométrie sont enregistrées par une sonde Testo calibrée. Après injection du polluant, sa concentration ainsi que celle du  $\text{CO}_2$  sont suivies par analyse GC au cours du temps, en présence ou en absence de lumière. En comparant ces deux analyses, il est possible de déterminer les proportions dues aux fuites du montage (impossibles à éliminer totalement) et celles dues à la minéralisation photo-catalytique.



**Figure 4-15.**

Schéma global du montage : boucle photo-catalytique contenant une pompe, un débitmètre, un réservoir, un réacteur et une source lumineuse.



**Figure 4-16.**

Schéma du réacteur photo-catalytique connecté à la boucle d'air.

Le réacteur a été spécialement dessiné pour des produits photo-catalytiques déposés sur lame de verre. Il se compose de deux parties : la première est un cylindre de téflon de 10 cm de diamètre dans lequel une tranchee de 3 cm de large sur 1,2 cm de profond est creusée. La deuxième partie est un couvercle en verre sur lequel sont connectées une entrée et une sortie d'air, reliées au reste du circuit. Une troisième connexion fermée par un septum peut être utilisée pour injecter un produit directement sur l'échantillon. Le couvercle en verre est placé sur le support en téflon et peut être ajusté de façon à contraindre le flux d'air contre l'échantillon. La section de la tranchee étant de 30 x 1,2 cm, le flux d'air passe donc sur l'échantillon à une vitesse d'environ  $0.15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  lorsque le débit mètre est réglé à  $3,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La source lumineuse composée de 4 tubes fluorescents est placée juste au-dessus du couvercle et délivre une intensité lumineuse d'environ  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'UVA avec un maximum d'émission à 366 nm. L'intensité lumineuse passant au travers du couvercle est de l'ordre de  $3,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'UVA. Ce réacteur n'est pas régulé en température.

#### 4.3.2.2.3 Etapes des tests photo-catalytiques

Le protocole expérimental se décompose de 3 étapes :

##### 4.3.2.2.3.1 Test d'émission en absence de polluant

Le montage est conditionné en air synthétique (sans  $\text{CO}_2$ ). L'hygrométrie relative est ajustée en injectant 25  $\mu\text{L}$  d'eau (humidité relative 15%). Cette humidité relative a été choisie après un test comparatif réalisé sur du media commercial Quartzel (Saint Gobain). Les lampes sont

allumées et l'analyse GC commence avec des injections régulières. Ce test permet de contrôler si des composés organiques volatiles sont émis par le média mais aussi de suivre la quantité de CO<sub>2</sub> générée (soit par minéralisation photocatalytique de polluants adsorbés, soit par oxydation du média lui-même lorsque celui-ci est de nature organique).

#### 4.3.2.2.3.2 Test Lumière

Le montage est purgé, reconditionné en air synthétique. L'eau et l'acétone sont introduits dans le réservoir, les lampes sont éteintes et l'analyse GC est relancée. Pendant une heure environ, le montage s'équilibre à l'obscurité puis les lampes sont rallumées (concentration stabilisée en polluant) et l'analyse se poursuit pendant environ 20 heures.

#### 4.3.2.2.3.3 Test Obscurité

Le montage est purgé, reconditionné en air synthétique. L'eau et l'acétone sont introduits dans le réservoir puis l'analyse GC est lancée *sans allumer la source lumineuse* pendant environ 20 heures. Cette analyse permet de contrôler les fuites (sortie de polluant et entrée de CO<sub>2</sub>) sur la même durée que le test « lumière ».

#### 4.3.2.2.4 Résultats

Voici ci-dessous un exemple de résultats bruts obtenus avec l'échantillon P25. Les vitesses initiales pour l'expérience à l'obscurité sont mesurées sur les 500 minutes (Figure 4-17) du test tandis que pour les tests sous irradiation UV, les vitesses initiales sont déterminées sur les 200 premières minutes (Figure 4-18). Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-05 et le Tableau 4-06.

<i>Echantillon</i>	<i>Mesure obscurité (ppmV.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>Mesure sous irradiation (ppmV.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>Vitesse corrigée (ppmV.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>k<sub>acétone</sub> (ppmV.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)</i>
P25	-0,032	-0,207	-0,175	11,6
Anatase	-0,031	-0,154	-0,123	11,3
Rutile 0,15	-0,033	-0,143	-0,110	8,46
Rutile 0,30	-0,027	-0,136	-0,109	7,03

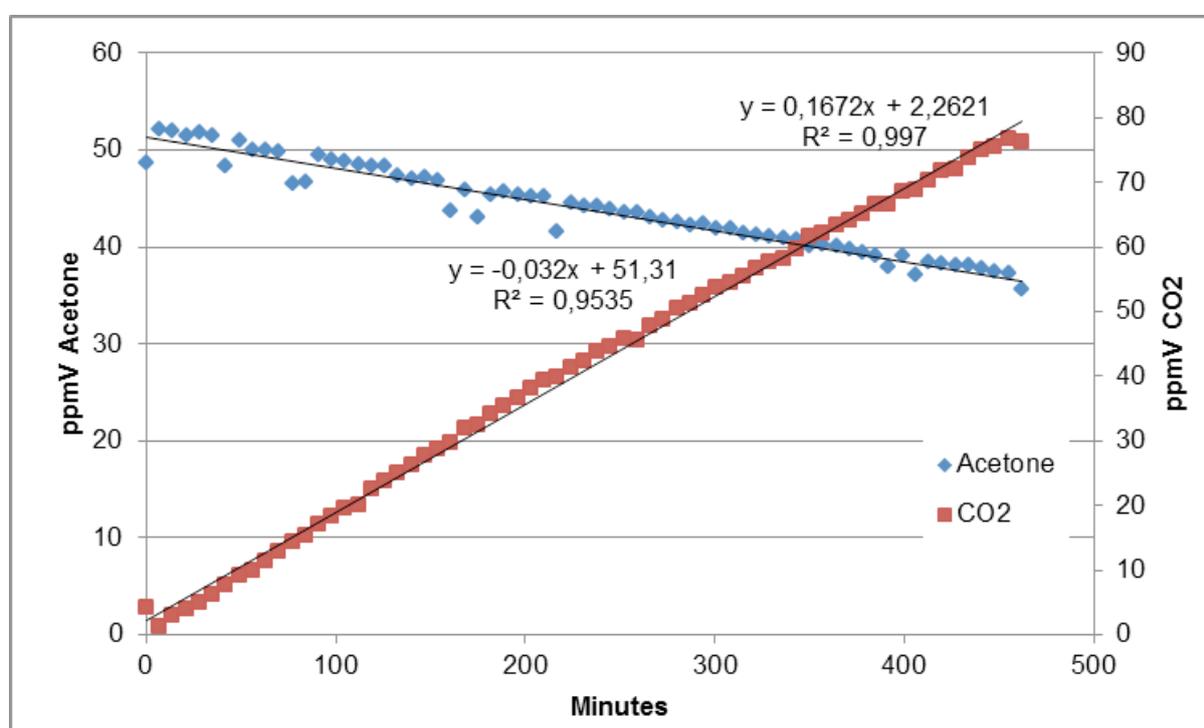
**Tableau 4-05.**

Activités photocatalytiques : suivi de la dégradation de l'acétone

<i>Echantillon</i>	<i>Mesure obscurité</i> (ppmV.min <sup>-1</sup> )	<i>Mesure sous irradiation</i> (ppmV.min <sup>-1</sup> )	<i>Vitesse corrigée</i> (ppmV.min <sup>-1</sup> )	<i>k<sub>acétone</sub></i> (ppmV.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
P25	0,167	0,470	0,303	20,2
Anatase	0,156	0,348	0,192	17,8
Rutile 0,15	0,154	0,330	0,176	13,5
Rutile 0,30	0,154	0,338	0,184	11,9

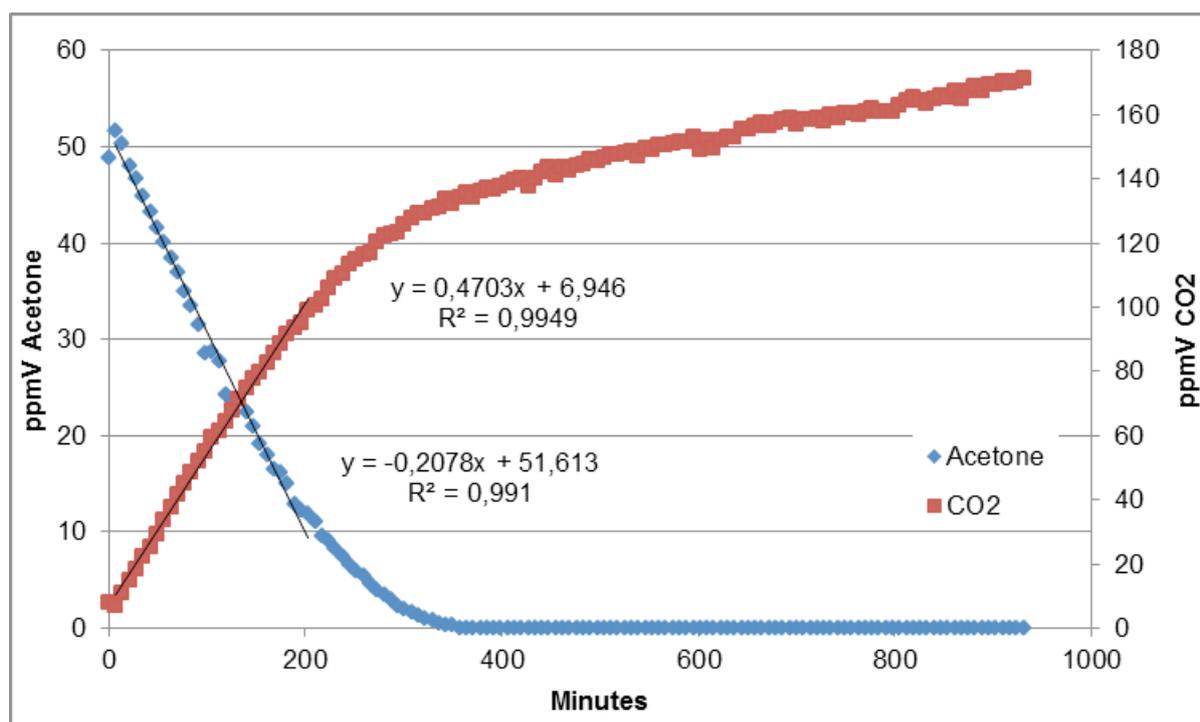
**Tableau 4-06.**

Activités photocatalytiques : suivi de l'augmentation du CO<sub>2</sub>



**Figure 4-17.**

Suivi de l'acétone et du CO<sub>2</sub> à l'obscurité pour l'échantillon TiO<sub>2</sub> P25



**Figure 4-18.**

Suivi de l'acétone et du CO<sub>2</sub> sous irradiation UV pour l'échantillon TiO<sub>2</sub> P25

Deux constantes de vitesse apparentes sont ainsi mesurées pour chaque échantillon :  $k_{\text{acetone}}$  et  $k_{\text{CO}_2}$ . Ces constantes permettent de mesurer l'activité catalytique et de classer les 4 échantillons. Ce classement est le même que l'on suive la décroissance de l'acétone ou la croissance du CO<sub>2</sub>. Il apparaît d'après ces résultats que l'anatase pur est quasiment aussi actif que le P25, tandis que la présence de rutile à 15 puis 30 % diminue leur efficacité. Ces résultats ne sont donc pas équivalents à ceux obtenus sur le phénol en solution, où un optimum était obtenu pour environ 15-20% de rutile. De même avec le phénol l'échantillon à 15% de rutile était nettement meilleur que celui à 30%, ce qui n'est pas le cas en phase gaz où ils sont très proches. Nous avons observé que le phénol n'était pas minéralisé mais qu'un produit secondaire était formé lors de sa photodégradation : ceci montre que l'évaluation de performances photocatalytiques dépend des réactions cibles choisies, voire des réacteurs, des dispositifs d'analyse, etc. et que ces choix peuvent modifier les comparaisons et le classement de matériaux somme toute assez ressemblants. L'application en photocatalyse ne constituant pas le coeur de cette thèse, nous n'avons pas cherché à tester d'autres réactions.

## **4.4 Conclusions et perspectives**

Des nanoparticules présentant des interfaces anatase-rutile et par conséquent potentiellement actives pour la photocatalyse peuvent être produites facilement par thermohydrolyse à l'aide d'une faible quantité d'étain (moins de 0,5 mol%) jouant le rôle d'inducteur de la cristallisation de la phase rutile. Le principal intérêt de la précipitation par thermohydrolyse est sa facilité à mettre en œuvre et l'obtention plus directe de particules cristallisées que lors de la précipitation d'un amorphe nécessitant l'application d'un traitement thermique dans un deuxième temps. Du fait du rôle de l'étain, le contrôle de sa quantité introduite dans la solution de départ permet de contrôler la proportion de rutile dans les particules synthétisées. Ce point s'explique par le contrôle de la sursaturation de Sn(IV) dans le système chimique choisi où celui-ci ne peut précipiter séparément du titane, induisant ainsi la formation de rutile. Les agglomérats obtenus dans le présent chapitre présentent une nanoarchitecture poreuse avec une surface spécifique importante ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et des interfaces anatase/rutile, le parallélisme des plans  $\{200\}$  de l'anatase et  $\{210\}$  du rutile indique en outre une relation d'épithaxie entre ces deux phases.

Les performances de photodégradation du phénol en solution aqueuse des particules nanocomposites anatase-rutile ne sont pas aussi bonnes que celle du P25, les tests ayant été réalisés sur les particules après synthèse et n'ayant subi par conséquent aucun post-traitement. Un optimum de performance apparaît pour une proportion de rutile de l'ordre de 15-20%. Les tests en phase gazeuses de minéralisation de l'acétone donnent une tendance tout autre : ils ne montrent pas d'amélioration liée à l'introduction d'étain dans la structure de l'oxyde et d'autre part et c'est l'anatase pure qui est le meilleur photocatalyseur. Ces observations doivent être reliés à la nature différente des réactions considérées, la rapide dégradation du phénol se traduisant par la production d'un produit secondaire et non pas par sa minéralisation.

