



HAL
open science

Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de **TiO₂** anatase

F. Bosc

► **To cite this version:**

F. Bosc. Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT: . tel-00186263

HAL Id: tel-00186263

<https://theses.hal.science/tel-00186263>

Submitted on 8 Nov 2007

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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II
- Sciences et Techniques du Languedoc -

THESE

Présentée à l'Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des matériaux
Formation Doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES ET DE MEMBRANES PHOTOCATALYTIQUES ET MESOSTRUCTURÉES À BASE DE TiO₂ ANATASE

par

Florence BOSC

Soutenance prévue le 30 septembre 2004 devant le jury composé de :

M. Pierre-Antoine ALBOUY, <i>Directeur de recherche</i> , CNRS Paris,	Examineur
M. André AYRAL, <i>Professeur</i> , Université Montpellier II,	Directeur de Thèse
M. Bernard COQ, <i>Directeur de recherche</i> , CNRS Montpellier,	Examineur
M. Christian GUIZARD, <i>Directeur de recherche</i> , CNRS Montpellier,	Examineur
M. Alain LAPLANCHE, <i>Professeur</i> , ENS Chimie de Rennes,	Rapporteur
M. Clément SANCHEZ, <i>Directeur de recherche</i> , CNRS Paris,	Rapporteur

Remerciements

Je commencerai d'abord par remercier les membres du jury et en particulier les rapporteurs.

En fait, c'est à eux qu'est revenu le rôle fastidieux de lecteur attentif puis de juge impartial, je tiens donc à en remercier vivement le Dr Clément Sanchez, Directeur de Recherche au *CNRS* (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, *CNRS/UPMC UMR 7574*, Paris) et le Pr. Alain Laplanche (Laboratoire de Procédés et Analyse pour l'Environnement, *EA 2239, ENS Chimie de Rennes*).

Je tiens à remercier le Dr Christian Guizard, Directeur de Recherche au *CNRS* pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

J'adresse aussi mes remerciements au Dr Bernard Coq, Directeur de Recherche au *CNRS* (Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, *CNRS/ENSCM/ UMI UMR 5618*, Montpellier) pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Le Dr Pierre-Antoine Albouy, Directeur de Recherche au *CNRS* (Laboratoire de Physique des Solides, *CNRS/UMR 8502*, Paris) m'honore de sa présence au jury de cette thèse. Merci de m'avoir accueillie dans votre laboratoire pour les mesures couplées adsorption/diffraction, d'avoir été patient et disponible, pour les mesures de diffraction des rayons *X2D* et leurs interprétations.

Enfin, mon directeur de thèse : Pr. André Ayrat. Je pense avoir appris énormément au cours de nos nombreuses discussions, mais ce sont aussi ses qualités humaines, sa patience, ses compétences et sa façon de voir l'enseignement, qui font que je vais garder un très bon souvenir de cette période. Vraiment un grand merci pour tout et j'espère avoir la possibilité d'entretenir une collaboration scientifique avec lui dans l'avenir.

Parmi toutes les personnes qu'il m'a été donné de rencontrer durant cette période de recherche, je remercie celles des différentes structures externes au laboratoire avec lesquelles nous avons travaillé. Un grand merci, donc, à Lucien Datas (*CIRIMAT, CNRS-UPS-INPT UMR 5085*, Toulouse) pour les images de microscopie électronique à transmission. Merci aussi à Michaela Klotz (Saint-Gobain Recherche, Paris) pour les images *AFM*, ses connaissances et son aide pour les interprétations des résultats. Et

enfin, je voudrais remercier le Pr. Bohumil Bernauer et le Pr. Petr Klusoň de m'avoir reçue à l'Institute of Chemical Technology de Prague pour réaliser des expériences de photocatalyse et permis d'y présenter mon travail de thèse. Il y a aussi les Dr Vlastimil Fíla et Josef Krýsa qui m'ont aidé à interpréter les résultats et qui se sont intéressés à mes travaux de recherche. Merci aux étudiants que j'ai rencontré là-bas pour m'avoir permis de passer un agréable séjour : Klára, Petra, Štěpán, Petra, Milan.

Merci au Pr. Louis Cot, qui m'a encouragée à faire une thèse, et m'a fait confiance quand il m'a acceptée en 2001 à l'Institut Européen des Membranes, lorsqu'il y était directeur.

Bien évidemment, une thèse implique aussi un environnement, que l'on pourrait presque qualifier de microcosme : le laboratoire. Dirigé actuellement par le Pr. Gérald Pourcelly, ce laboratoire emploie un personnel important et comme je ne peux pas remercier individuellement chaque personne, sous peine de vous faire subir un deuxième tome, je remercie simplement toute l'équipe de l'*I.E.M.*, c'est grâce à leurs différentes compétences, à leur attention que j'ai pu obtenir des résultats et effectuer ma thèse dans de très bonnes conditions. Je remercie aussi les personnes qui étaient là quand je suis arrivée et qui sont parties depuis, celles qui sont restées, sans oublier celles qui viennent d'arriver. Je tiens quand même à donner une mention spéciale à mes "sœurs de thèse", pour avoir encouragé la petite dernière, que certains, pourtant, appelait Mamy!

Enfin, au-delà du laboratoire, il y a la vie quotidienne, mon mari, la famille, les amis, les connaissances, qui ont tous joué, chacun à leur niveau, un rôle important et qui ont rendu cette période vraiment inoubliable.

Introduction générale	13
-----------------------	----

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I <i>Principe et généralités sur la photocatalyse</i>	19
---	-----------

I-1 La photocatalyse	19
I-1-1 Définitions	19
I-1-2 Mécanisme	20
I-1-3 Paramètres influençant l'activité photocatalytique	22
I-1-3-1 Effet de la surface spécifique	22
I-1-3-2 Influence du pH	22
I-1-3-3 Influence de la concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir - Hinshelwood	23
I-1-3-4 Influence du flux lumineux	24
I-1-3-5 Influence de la température	25
I-1-3-6 Influence du rendement quantique	25
I-1-3-7 Influence de la cristallinité du catalyseur	26
I-1-4 Catalyseur en suspension - catalyseur supporté	27
I-2 Le dioxyde de titane	28
I-2-1 Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	28
I-2-2 Formes cristallines de TiO₂	30
I-2-3 Utilisation photocatalytique du TiO₂ dans le visible	32
I-3 Applications	33
I-3-1 Avantages de la photocatalyse	33
I-3-2 Applications photocatalytiques courantes	34
I-3-3 Autres applications de la photoactivité	35
I-4 Conclusion	36

Bibliographie du Chapitre I	37
------------------------------------	-----------

Chapitre II <i>Généralités sur les membranes et le couplage séparation membranaire – photocatalyse</i>	43
---	-----------

II-1 Définitions	43
II-1-1 Membrane	43
II-1-1-1 Les membranes organiques	44
II-1-1-2 Les membranes céramiques	44
II-1-1-3 Les membranes composites	44
II-1-1-4 Mise en forme des membranes	44
II-1-1-5 Les différents modules	45
II-1-2 Classification des membranes et techniques membranaires	48
II-1-3 Propriétés des membranes poreuses	50
II-1-3-1 Seuil de Coupure	50
II-1-3-2 Perméabilité	51
II-1-3-3 Tortuosité	52
II-2 Les réacteurs catalytiques à membranes	53
II-2-1 Généralités	53
II-2-2 Les différents fonctionnements	53
II-2-3 Les réacteurs photocatalytiques	54
II-2-3-1 Etat de l'art	54
II-2-3-2 Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur	55
II-2-3-3 Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur	56
II-2-3-4 Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs	56
II-2-3-5 Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation	57
II-2-4 Perspectives en terme de développement des nouveaux dispositifs et de nouvelles applications	58
II-2-4-1 Optimisation de la configuration et de la géométrie des dispositifs de couplage direct	58
II-2-4-2 Application de procédés couplés à la destruction de COV	60

II-2-4-2	Application de procédés couplés à la destruction de COV	60
II-3	Conclusion	62
Bibliographie du Chapitre II		63
Chapitre III	Matériaux à mésoporosité ordonnée - TiO₂ mésostructuré	67
III-1	Généralité sur les matériaux à porosité ordonnée	67
III-1-1	L'effet d'empreinte	67
III-1-2	Molécules amphiphiles et mésophases empreintes	68
III-1-3	Diagrammes de phases de copolymères triblocs	71
III-2	TiO₂ mésostructuré	72
III-2-1	Poudres mésostructurées	72
III-2-2	Développement sur les couches minces	75
III-2-2-1	Etude de la formation de films minces de TiO ₂ mésostructuré	75
III-2-2-2	Synthèse de couches minces de TiO ₂ mésostructuré	77
III-3	Conclusion	79
Bibliographie du Chapitre III		80

Partie B : Préparation des couches minces et membranes à base d'anatase
--

Chapitre IV	Élaboration et caractérisation du sol d'anatase nanocristalline	87
IV-1	Choix du précurseur	87
IV-2	Préparation du sol d'anatase nanocristallin	88
IV-3	Détermination in situ de la structure des colloïdes de TiO₂ dans l'hydrosol	91
IV-4	Détermination de la structure cristalline des colloïdes après séchage	92
IV-4-1	Etude de l'hydrosol sec	92
IV-4-2	Evolution structurale des poudres séchées	95
IV-5	Etude de la stoechiométrie de TiO₂	97
IV-6	Détermination du gap de l'anatase nanocristallin	99
IV-7	Texture poreuse de l'hydrosol	100
IV-8	Conclusion	102
Bibliographie du Chapitre IV		103
Chapitre V	Couches minces et membranes mésostructurées à base d'anatase nanocristalline	107
V-1	Conditions expérimentales	107
V-1-1	Elaboration des sols hybrides	107
V-1-2	Réalisation des dépôts	108
V-1-3	Elimination de la mésophase empreinte	110
V-2	Couches minces à mésostructure hexagonale 2D	113
V-2-1	Etude structurale de la couche P70	113
V-2-2	Evolution thermique de la couche mésostructurée	116
V-2-2-1	Evolution de la structure cristalline des murs	116
V-2-2-2	Stabilité thermique de la mésostructure	118
V-2-3	Etude de la texture poreuse	122
V-2-4	Effet de la composition	125
V-3	Couches minces à mésostructure cubique	128
V-3-1	Etude structurale de la couche F67	128

V-3-2	Evolution thermique de la couche mésostructurée	130
V-3-2-1	Evolution de la structure cristalline des murs	130
V-3-2-2	Stabilité thermique de la mésostructure	132
V-3-3	Etude de la texture poreuse	133
V-3-4	Effet de la composition	135
V-4	Conclusion générale sur les couches mésostructurées	136
Bibliographie du Chapitre V		137
Chapitre VI Autres couches minces et membranes à base d'anatase _____ 141		
VI-1	Couches minces ordonnées mixtes TiO₂-SiO₂	141
VI-1-1	Conditions de synthèse	141
VI-1-2	Structure cristalline de l'oxyde mixte	142
VI-1-3	Caractérisation des couches mixtes	145
VI-1-3-1	Morphologie des couches minces obtenues	145
VI-1-3-2	Mésostructure des couches mixtes	146
VI-1-3-3	Caractérisation de la porosité par adsorption/désorption d'azote	147
VI-1-4	Bilan sur les couches mixtes SiO₂-TiO₂	148
VI-2	Couches minces ordonnées d'anatase dopée	149
VI-1-5	Conditions de synthèse	149
VI-1-6	Résultats	151
VI-2-2-1	Influence des dopants sur la structure cristalline	151
VI-2-2-2	Influence des dopants sur la mésostructure des couches	152
VI-2-2-3	Influence des dopants sur la porosité	153
VI-2-2-4	Influence des dopants sur le spectre UV-Visible	154
VI-1-7	Bilan sur la préparation de couches dopées	155
VI-3	Couches minces d'anatase obtenues à partir d'un sol commercial	156
VI-3-1	Présentation des sols commerciaux utilisés	156
VI-3-2	Préparation et caractéristiques des couches issues du sol acide A	157
VI-3-2-1	Préparation des couches	157
VI-3-2-2	Texture poreuse	157
VI-3-2-3	Morphologie des couches	158
VI-3-3	Préparation et caractéristiques des couches issues du sol basique B	159
VI-3-3-1	Préparation des couches	159
VI-3-3-2	Texture poreuse	159
VI-3-3-3	Morphologie des couches	160
VI-3-4	Bilan sur les couches issues de sols commerciaux	161
VI-4	Conclusion	161
Bibliographie du Chapitre VI		162

Partie C : Propriétés photocatalytiques et membranes

Chapitre VII Propriétés photocatalytiques des matériaux développés		167
VII-1	Dégradation en condition statique d'acide stéarique adsorbé	167
VII-1-1	Protocole expérimental	167
VII-1-2	Dégradation sur les couches mésostructurées ou non en TiO₂ pur	170
VII-1-3	Dégradation sur les couches mixtes SiO₂-TiO₂	171
VII-1-4	Dégradation sur les couches dopées	173
VII-2	Dégradation en condition statique du bleu de méthylène en solution aqueuse	174
VII-2-1	Protocole expérimental	174
VII-2-2	Résultats des expériences de dégradation	175
VII-3	Dégradation en condition dynamique d'acide orange 7 en solution aqueuse - Ecoulement sur plaque	177
VII-3-1	Protocole expérimental	177

VII-3-2	Résultats des expériences de dégradation	180
VII-3-2-1	Influence de la nature de la plaque	180
VII-3-2-2	Influence de la nature de la couche	181
VII-3-2-3	Influence de la concentration initiale de AO-7	182
VII-3-2-4	Influence du nombre de cycles d'utilisation	184
VII-3-2-5	Influence de l'intensité à la surface de la membrane	186
VII-4	Dégradation en condition dynamique du bleu de méthylène en solution aqueuse – Diffusion à travers une membrane	187
VII-4-1	Protocole expérimental	187
VII-4-2	Détermination du coefficient de diffusion du bleu de méthylène à travers les membranes P70 et F67	188
VII-4-3	Dégradation du bleu de méthylène en continu	195
VII-4-4	Dégradation du bleu de méthylène en alternance	196
VII-5	Conclusion générale	199
Bibliographie du Chapitre VII		200
Chapitre VIII Etude en perméation des membranes développées		203
VIII-1	Préparation des membranes	203
VIII-1-1	Préparation des membranes sur support tubulaire	203
VIII-1-1	Préparation des membranes sur fibres creuses	206
VIII-2	Etude en perméation des liquides	208
VIII-2-1	Dispositif expérimental	208
VIII-2-2	Caractérisation en perméation	209
VIII-2-2-1	Mesure des perméabilités à l'eau	209
VIII-2-2-2	Détermination des perméabilités à l'eau	210
VIII-2-3	Détermination du seuil de coupure	213
VIII-2-4	Bilan sur la perméation des liquides	217
VIII-3	Etude en perméation des gaz	218
VIII-3-1	Dispositif expérimental	218
VIII-3-2	Mesures de perméation - analyse de la perméance	220
VIII-3-3	Sélectivité de la membrane étudiée	224
VIII-3-4	Bilan sur la perméation gazeuse	225
VIII-4	Conclusion sur la perméation	226
Bibliographie du Chapitre VIII		227
Conclusion générale		231

Annexes

ANNEXE I- ADSORPTION- DESORPTION D'AZOTE		237
A-I-1	Généralités	237
A-I-1-1	Condensation capillaire - Loi de Kelvin	237
A-I-1-2	Mesure de la surface spécifique	239
A-I-2	Principe de la méthode de mesure	240
A-I-3	Dispositif expérimental pour le couplage RX adsorption/désorption d'azote	241
A-I-4	Détermination de la surface spécifique de la phase hexagonale	241
ANNEXE II- DIFFRACTION DES RAYONS X		243
A-II-1	Analyse mono-dimensionnelle	243
A-II-2	Analyse bi-dimensionnelle	244
Bibliographie des annexes		244

Introduction générale

L'objectif final dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est le développement de membranes permettant le couplage séparation et réaction photocatalytique. La recherche sur la photocatalyse est un domaine très étudié depuis ces dernières années, avec le souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et de l'air. Actuellement, dans la plupart des cas, c'est le dioxyde de titane, TiO_2 qui est employé pour des applications photocatalytiques. Il se présente sous forme de poudre mise en suspension, ce qui implique par exemple, pour le traitement d'eaux polluées, une étape supplémentaire dans le procédé, qui est la séparation entre le catalyseur et l'eau. Ainsi des chercheurs se sont intéressés dans les années 1990 à l'immobilisation de particules de TiO_2 dans des films de silice, dans des gels, sur des fibres de verre... La réalisation de couches minces de TiO_2 , qui permettrait à la fois la dégradation des polluants et la récupération d'eau ou d'air traités, laisse donc envisager des applications prometteuses.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par procédé sol-gel de couches minces et de membranes mésoporeuses à base de TiO_2 anatase. La couche d'anatase doit permettre une bonne accessibilité des espèces chimiques à traiter à la surface des pores, mais elle doit aussi présenter une bonne perméabilité pour une application membranaire. C'est pour cela que nous avons envisagé la mise au point de couches minces à porosité ordonnée afin de diminuer la tortuosité de la couche filtrante. De telles couches sont accessibles en utilisant l'effet d'empreinte avec des mésophases de cristaux liquides lyotropes.

Ce manuscrit comprend trois parties. La première partie est une revue bibliographique. Le chapitre I porte sur la photocatalyse, son principe et ses applications. Le deuxième chapitre est consacré aux membranes, aux applications membranaires et aux derniers développements de réacteurs photocatalytiques à membranes. Le dernier chapitre de cette partie traite des matériaux mésostructurés à base de TiO_2 et plus particulièrement des couches minces mésostructurées.

La deuxième partie porte sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux. Un premier chapitre concerne la synthèse d'un sol d'anatase à basse température. L'anatase est en effet la forme cristalline du TiO_2 qui présente les meilleures performances en terme de photoactivité. Le chapitre suivant traite de la synthèse de couches minces d'anatase ordonnées à partir de copolymères triblocs à partir de ce sol. Le troisième chapitre présente la préparation de différentes couches minces et membranes : couches minces mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, couches de TiO_2 dopé, couches issues d'un sol commercial de TiO_2 .

Enfin, les résultats concernant les propriétés photocatalytiques et les applications membranaires des différents matériaux synthétisés sont présentés dans la troisième et dernière partie de ce mémoire.

Chapitre I

Principe et généralités sur la photocatalyse

Chapitre I	Principe et généralités sur la photocatalyse	19
I-1	La photocatalyse	19
I-1-1	Définitions	19
I-1-2	Mécanisme	20
I-1-3	Paramètres influençant l'activité photocatalytique	22
I-1-3-1	Effet de la surface spécifique	22
I-1-3-2	Influence du pH	22
I-1-3-3	Influence de la concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir - Hinshelwood	23
I-1-3-4	Influence du flux lumineux	24
I-1-3-5	Influence de la température	25
I-1-3-6	Influence du rendement quantique	25
I-1-3-7	Influence de la cristallinité du catalyseur	26
I-1-4	Catalyseur en suspension - catalyseur supporté	27
I-2	Le dioxyde de titane	28
I-2-1	Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	28
I-2-2	Formes cristallines de TiO₂	30
I-2-3	Utilisation photocatalytique du TiO₂ dans le visible	32
I-3	Applications	33
I-3-1	Avantages de la photocatalyse	33
I-3-2	Applications photocatalytiques courantes	34
I-3-3	Autres applications de la photoactivité	35
I-4	Conclusion	36
Bibliographie du Chapitre I		37

Chapitre I Principe et généralités sur la photocatalyse

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande du *gap*, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda¹. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 Frank et Bard² ont examiné les premières possibilités qu'offre TiO₂ pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce chapitre les principes de la photocatalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec le TiO₂.

I-1 La photocatalyse

I-1-1 Définitions

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930³. Il est à l'heure actuelle encore beaucoup sujet de débats. Par exemple, pour certains, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte⁴. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur, lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur⁵⁻⁷. Le terme de photoréaction est, dans certaines publications, remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée⁸.

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé **photoréaction catalysée**. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de **photoréaction sensibilisée**. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur⁹.

I-1-2 Mécanisme

Pendant ces douze dernières années, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple TiO_2 , le processus est présenté sur la figure I-1.

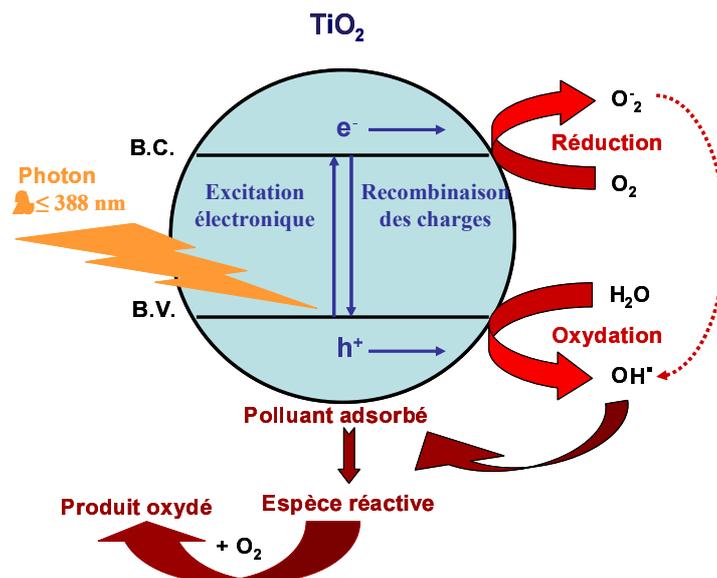


Figure I-1 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur d'après^{10,11}.

Un électron passe alors de la **bande de valence** (B.V.) à la **bande de conduction** (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou h^+ , et un site de réduction : un électron, e^- .

Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO_2 :



Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions I- 2 à I- 4 pour former alors des radicaux hydroxyles OH^\bullet et R^\bullet (d'après ¹²) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes¹³. Cette réaction (I- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde⁹ :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique¹⁴. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%¹⁵. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

I-1-3 Paramètres influençant l'activité photocatalytique

I-1-3-1 Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires e^-h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante^{9,16}.

I-1-3-2 Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle, le PCN de TiO_2 est situé autour de 6-7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

I-1-3-3 *Influence de la concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir - Hinshelwood*

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation de ce polluant organique suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que nous allons décrire ultérieurement. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable :

- la réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant,
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé,
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution,
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de L-H a été utilisée en premier dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont "relatifs". Ils servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- (a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,
- (b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction, v , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant, θ_x . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (\text{I- 10})$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (\text{I- 11})$$

avec k_r , la constante de vitesse de la réaction ; K , la constante d'adsorption du réactif, C , la concentration au temps t ; K_s , la constante d'adsorption du solvant, C_s la concentration du solvant (si le solvant est de l'eau $C_s \sim 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme $C_s \gg C$, on peut alors considérer C_s est quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations I- 10 et I- 11 et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{I- 12})$$

$$\text{Cas (b)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (\text{I- 13})$$

avec C_0 , la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale, C_0 , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (\text{I- 14})$$

avec k' , la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k' . Pour connaître k_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 .

I-1-3-4 Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5¹⁷⁻¹⁹. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées

(e^- , h^+ et OH^\bullet)²⁰. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse^{21,22}. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système⁹.

I-1-3-5 Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $J.mol^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C. Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée⁹. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

I-1-3-6 Influence du rendement quantique

En photochimie, le terme **rendement quantique**, ϕ , est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. ϕ est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi, Δn , et la quantité de photons absorbés par le système N_a ²³:

$$\phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (I-15)$$

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer.

Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction,
- de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Dans la partie expérimentale, nous n'étudierons pas ce paramètre.

I-1-3-7 Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales^{16,24}. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de TiO_2 , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile²⁵ ; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme la plus active²⁶. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés:

- la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important²⁷ car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits ;
- la taille des particules est un autre paramètre important²⁸ ;

- la surface spécifique du catalyseur : elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 ²⁹.

I-1-4 Catalyseur en suspension - catalyseur supporté

Pour une utilisation en purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur (TiO_2) peut être utilisé soit en suspension soit supporté²⁰. Dans le dernier cas, le catalyseur peut être déposé sur une plaque de verre, des fibres de verre ou d'autres types de supports comme par exemple des tubes d'alumine poreuse. L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 . La taille des particules de TiO_2 utilisées en suspension étant de l'ordre de 50 nm, le coût induit par la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'utilisation d'énergie solaire ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Différents réacteurs à photocatalyseur supporté peuvent être envisagés, c'est ce que l'on présentera dans le chapitre II. Le seul problème majeur est de bien fixer le film de photocatalyseur sur le support choisi afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ces particules.

Généralement, l'activité des différents catalyseurs est comparée à la vitesse d'oxydation par unité de masse de photocatalyseur. La poudre de TiO_2 commerciale P25 (DEGUSSA) est généralement utilisée comme standard de comparaison en suspension comme par exemple dans la dégradation photocatalytique d'herbicides dans l'eau³⁰, acétonitrile³¹, ou d'acide humique en solution saline³² (figure I-2). Mais, à notre connaissance, il n'existe pas de données sur de la poudre P25 supportée.

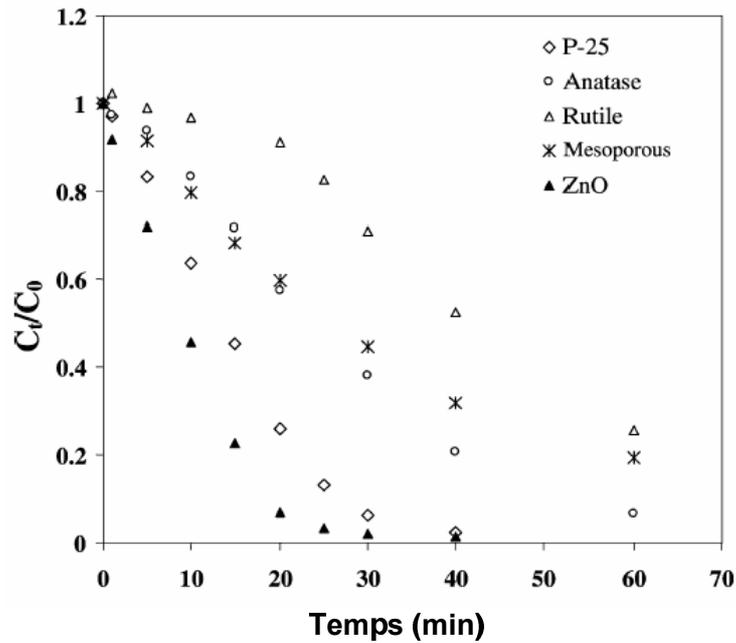


Figure I-2 : Comparaison entre la poudre P25 et différents matériaux photocatalytiques, d'après ³².

I-2 Le dioxyde de titane

I-2-1 Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le tableau I-1, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V.), bande de conduction (B.C.), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur³³. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap.

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Tableau I-1 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau I-1, TiO₂ s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme l'on peut voir sur le graphique de la figure I-3, ces dix dernières années, le nombre de travaux sur TiO₂ comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et est très peu cher. D'autre part, le TiO₂ présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et la B.C. L'oxyde de zinc, ZnO, semble tout aussi utilisable que le TiO₂, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

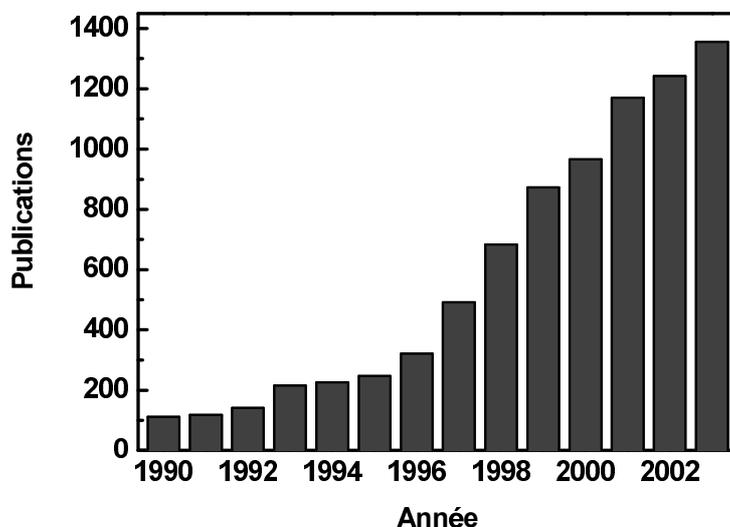


Figure I-3 : Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO_2 comme photocatalyseur.

Il a été rapporté aussi que des oxydes mixtes tels que $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ou Al_2O_3 , NiO/TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, MgO/TiO_2 , CaIn_2O_4 étaient des photocatalyseurs efficaces dans certaines réactions³⁴⁻³⁶.

I-2-2 Formes cristallines de TiO_2

Le dioxyde de titane est utilisé dans une grande variété de peintures comme pigment blanc (forme rutilé), sous forme amorphe, dans des cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les quatre millions de tonnes. En effet, la demande n'a pratiquement pas cessé d'augmenter de 1,6 Mt en 1970 à 4 Mt en 2002. Pour l'année 2003, l'estimation des producteurs de TiO_2 prévoyait un accroissement entre 3,2 % et 6,6 %³⁷.

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallines : le rutilé, l'anatase, la brookite, et aussi un grand nombre de formes qui sont obtenues sous de hautes pressions. Il faut ajouter que le TiO_2 peut présenter des formes non stoechiométriques de type TiO_{2-x} . Les structures du rutilé et de l'anatase sont présentées sur la figure I-4.

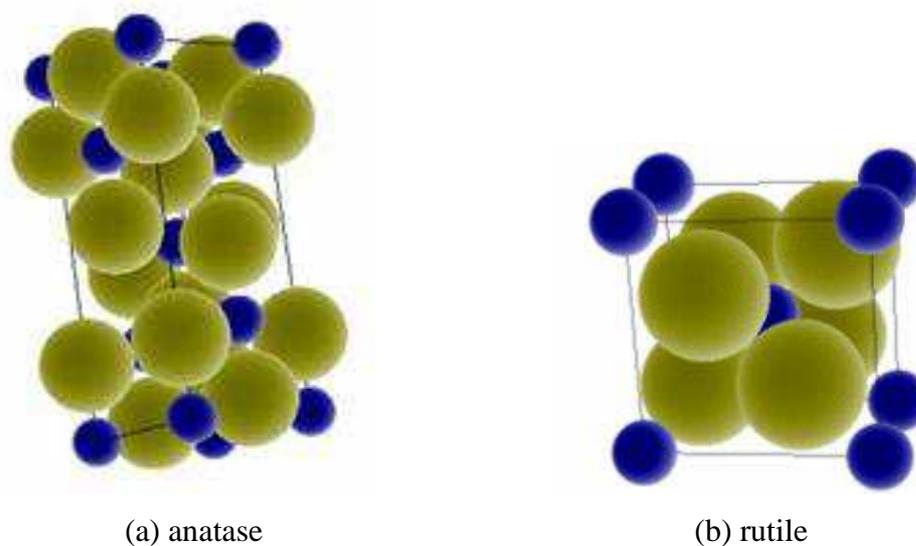


Figure I-4 : Structures cristallines du TiO_2 ; ● Ti ● O

Leurs principales caractéristiques structurales sont données dans le tableau I-2.

	Paramètres de maille 25°C	Groupe d'espace	Densité
Rutile	$a = b = 4,593 \text{ \AA}$ $c = 2,959 \text{ \AA}$	D_{4h}	4,20 à 5,60
Anatase	$a = b = 3,785 \text{ \AA}$ $c = 9,514 \text{ \AA}$	D_{4h}	3,82 à 3,97

Tableau I-2 : Données structurales sur l'anatase et le rutile, d'après¹¹.

La poudre P25 (DEGUSSA), largement utilisée en photocatalyse, est un mélange composé à 80% d'anatase et à 20% de rutile. Il possède une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des tailles de particules de l'ordre de 20 nm.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile³⁸. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm), correspondant à la lumière ultraviolette³⁹. Il a été montré que l'anatase était la forme la plus

active^{25,26} sur le plan photocatalytique. La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutil. Ohmori⁴⁰ a montré que les performances photocatalytiques du rutil dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter. Dans l'industrie, les poudres de TiO_2 sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'illménite ($\text{Fe}_{\text{II}}\text{Ti}_{\text{IV}}\text{O}_3$, minéral naturel contenant entre 45% et 65% en masse de TiO_2) ou par le procédé mis en place par Du Pont de Nemours où l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800°C et 1000°C, à partir de minerais riches en TiO_2 ⁴¹.

I-2-3 Utilisation photocatalytique du TiO_2 dans le visible

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec TiO_2 , est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure I-5).

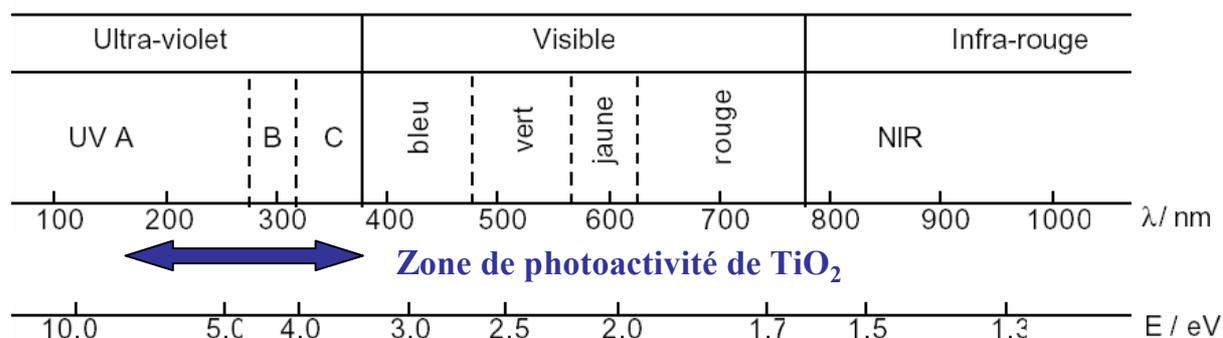


Figure I-5 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à

20% à 30% de mieux^{42,43}. Les résultats d'une étude récente⁴⁴, montrant l'augmentation de l'activité photocatalytique du TiO₂ dopé par des ions de métaux de transitions sont présentés sur la figure I-6.

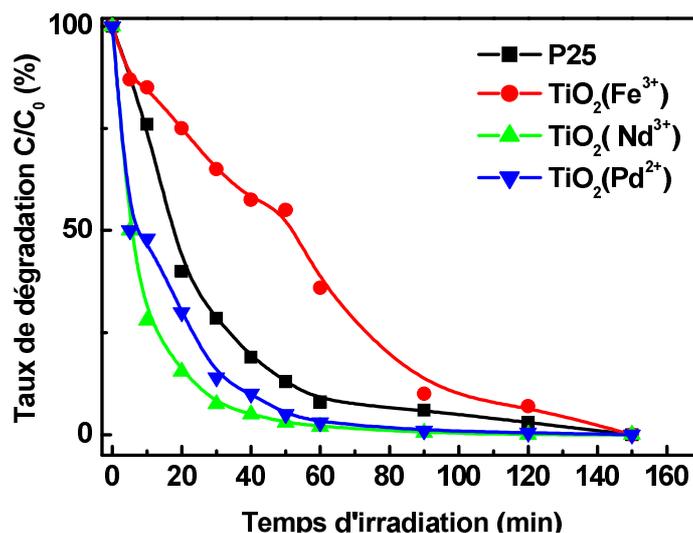


Figure I-6 : Effet des dopants sur la photoactivité du TiO₂ (d'après⁴⁴).

I-3 Applications

I-3-1 Avantages de la photocatalyse

La protection de l'environnement requiert en particulier la purification des effluents, notamment, des eaux usées, la purification de l'air pour la santé et/ou le confort (élimination d'odeurs ou de gaz dangereux) et la protection d'objets exposés aux intempéries. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, réduction sélective non catalytique, électro-filtrage, etc.). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants (O₃, NH₃, H₂O₂) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle, présence d'air humide).

Le dioxyde de titane, stable, non toxique, bon marché, que l'on peut utiliser soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques) semble particulièrement attractif.

I-3-2 Applications photocatalytiques courantes

Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà ou sont sur le point d'être industrialisées. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Quelques exemples sont donnés avec les photos de la figure I-7. Les champs d'application vont du revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,...) par une couche submicronique (donc invisible) de TiO_2 ce qui rend ces objets "auto-nettoyants", ils concernent aussi de nombreuses applications à l'intérieur des bâtiments, s'appuyant sur l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV. Typiquement, une lampe à fluorescence émet un rayonnement UV de $0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une lampe à incandescence une puissance de $0,07 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, d'après¹¹.

Récemment des dispositifs pour la pollution intérieure, comme dans des bâtiments, dans véhicules de transport, les tunnels, ont été développés, car environ les personnes passent près de 90% de leur temps dans des milieux confinés (bureau, maison, transport en commun...)⁴⁵. Il existe depuis 2003 un dispositif qui permet de traiter des gros volumes, si les gaz polluants sont solubles dans l'eau, ou encore un système mis au point pour capter et détruire les odeurs par photocatalyse, à l'aide d'un papier enrobé de TiO_2 ^{46,47}.

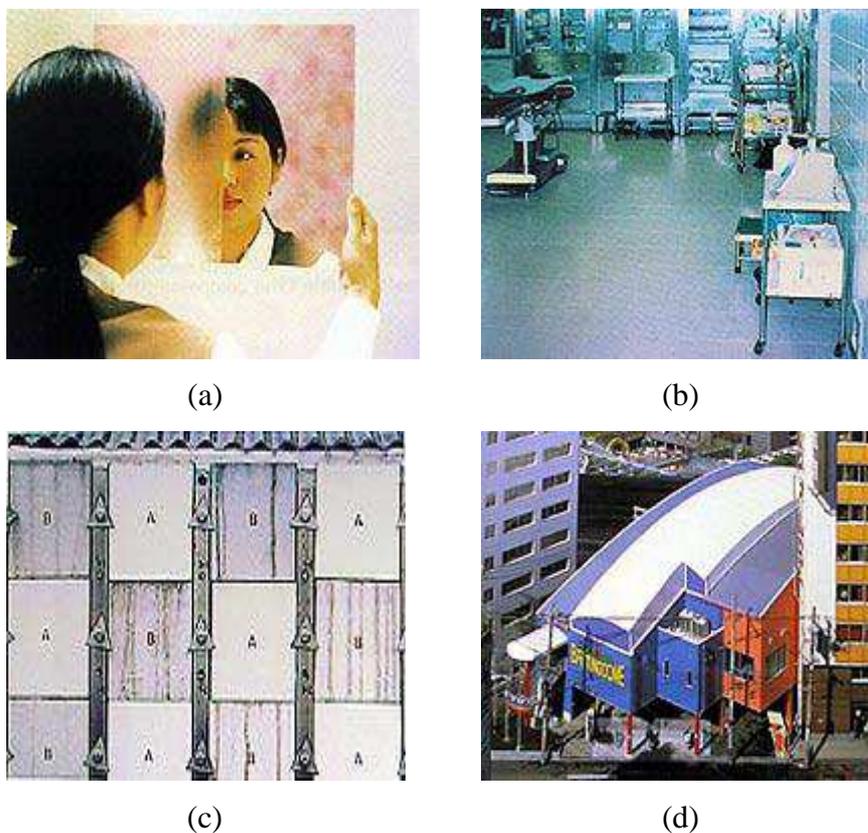


Figure I-7 : Illustration d'applications concrètes des propriétés de TiO_2 ¹¹ ;
(a) anti-buée, (b) dalles stérilisantes,
(c) dalles autonettoyantes, (d) toile autonettoyante.

I-3-3 Autres applications de la photoactivité

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur TiO_2 ^{11,16,48}. Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par des tensioactifs ou d'autres agents amphiphiles. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or quand la surface du TiO_2 est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente. Cette propriété est

utilisée pour réaliser des miroirs anti-buée que l'on peut utiliser par exemple dans des salles de bain (figure I-7a).

Une découverte importante est à mettre au compte de l'équipe de Michael Graetzel, avec l'utilisation de TiO_2 en photovoltaïque⁴⁹.

I-4 Conclusion

Après avoir présenté les principes généraux de la photocatalyse, et les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur ainsi que les limitations pour son utilisation en lumière solaire. Il existe cependant des moyens pour déplacer sa photoactivité vers la lumière visible par ajout de dopants à base d'ions de métaux de transition.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

Bibliographie du Chapitre I

- (1) Fujishima, A.; Konda, K. *Nature* **1972**, *37*, 238.
- (2) Frank, S. N.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1484.
- (3) Parmon, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy* **2002**, *4*.
- (4) Suppan, P. *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1994**; Vol. 5.
- (5) Braslavsky, S. E.; Houk, K. N. *Pure Appl. Chem* **1988**, *60*, 1055.
- (6) Verhoven, J. W. *Pure Appl. Chem* **1996**, *68*, 2223.
- (7) Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure Appl. Chem* **1999**, *71*, 303.
- (8) Mills, A.; Hunte, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1997**, *108*, 1.
- (9) Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, **2002**.
- (10) Malati, M. A. *Environmental Technology* **1995**, 1093.
- (11) *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176.
- (12) Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research* **2001**, *35*, 1022.
- (13) Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chemical Physics Letters* **1991**, *187*, 73.
- (14) Inel, Y.; Okte, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *96*, 175.
- (15) Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society* **1985**, *107*, 8054.
- (16) Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis - Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, **2002**.
- (17) Ollis, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, **1991**.

- (18) Blazkova, A.; Csolleova, I.; Brezova, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **1998**, *113*, 251.
- (19) Herrmann, J.-M. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 157.
- (20) Modestov, A. D.; Lev, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **1998**, *112*, 261.
- (21) Chang, H. T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. *Water Research* **2000**, *34*, 407.
- (22) Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. *Catalysis Today* **2001**, *66*, 475.
- (23) Emeline, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. *Journal of Physical Chemistry* **1999**, *103*, 1316.
- (24) Gao, L.; Zhang, Q. *Scripta Materialia* **2001**, *44*, 1195.
- (25) Schindler, K. M.; Kunst, M. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8222.
- (26) Hsien, Y.-H.; Chang, C.-F.; Chen Y.-H.; Cheng, S. *Applied catalysis* **2001**, *31*, 241.
- (27) Znaidi, L.; Seraphimova, R.; Bocquet, J. F.; Colbeau-Justin, C.; Pommier, C. *Materials Research Bulletin* **2001**, *36*, 811.
- (28) Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871
- (29) Tamura, H.; Katayama, N.; Futuichi, R. *Environmental Science and Technology* **1996**, *30*, 1198.
- (30) Haque, M. M.; Muneer, M. *Journal of Environmental Management* **2003**, *69*, 169.
- (31) Augugliaro, V.; Bianco Prevot, A.; Caceres Vazquez, J.; Garcia-Lopez, E.; Irico, A.; Loddo, V.; Malato Rodriguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pramauro, E. *Advances in Environmental Research* **2004**, *8*, 329.
- (32) Al-Rasheed, R.; Cardin, D. J. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *246*, 39.
- (33) Parra Cardona, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse, EPFL, **2001**.
- (34) Pal, B.; Sharon, M.; Nogami, G. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *59*, 254.
- (35) Jeon, M. S.; Yoon, W. S.; Joo, H.; Lee, T. K.; Lee, H. *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 209.
- (36) Tang, J.; Zou, Z.; Yin, J.; Ye, J. *Chemical Physics Letters* **2003**, *382*, 175.
- (37) <http://www.the-infoshop.com>.

- (38) Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Jacoby, W. A. *Separation and Purification Methods* **1999**, 28, 1.
- (39) Rajeshwar, K. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, 25, 1067.
- (40) Ohmori, A.; Shoyama, H.; Matsusaka, S.; Ohashi, K.; Moriya, K.; Li, C. J. *Proceedings of the 1st international Thermal Spray* **2000**, 317.
- (41) Lafont, U. Oxydes de titane mésoporeux: synthèse, caractérisation et modification de surface, Thèse de l'Université Montpellier II, **2003**.
- (42) Anpo, M. In *Green Chemistry*; Tundo, P., Anastas, P., Eds.; Oxford University Press, **2000**.
- (43) Zang, L.; Macyk, W.; Lange, C.; Maier, W. F.; Antonius, C.; Meissner, D.; Kisch, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 379.
- (44) Shah, S. I.; Huang, C. P.; Chen, J. G.; Doren, D.; Barteau, M. "Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis"; Nanoscale Science and Engineering, **2003**, Arlington, Virginia.
- (45) Ao, C. H.; Lee, S. C.; Mak, C. L.; Chan, L. Y. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 42, 119.
- (46) n°1009. La lampe à éteindre les mauvaises odeurs. In *Science & Vie*, Octobre **2001**.
- (47) Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Van, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C. *Catalysis Today* **2000**, 63, 363.
- (48) Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Advanced Materials* **1998**, 2, 135.
- (49) O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.

Chapitre II

*Généralités sur
les membranes et
le couplage
séparation
membranaire -
photocatalyse*

Chapitre II Généralités sur les membranes et le couplage séparation membranaire – photocatalyse	43
II-1 Définitions	43
II-1-1 Membrane	43
II-1-1-1 Les membranes organiques	44
II-1-1-2 Les membranes céramiques	44
II-1-1-3 Les membranes composites	44
II-1-1-4 Mise en forme des membranes	44
II-1-1-5 Les différents modules	45
II-1-2 Classification des membranes et techniques membranaires	48
II-1-3 Propriétés des membranes poreuses	50
II-1-3-1 Seuil de Coupure	50
II-1-3-2 Perméabilité	51
II-1-3-3 Tortuosité	52
II-2 Les réacteurs catalytiques à membranes	53
II-2-1 Généralités	53
II-2-2 Les différents fonctionnements	53
II-2-3 Les réacteurs photocatalytiques	54
II-2-3-1 Etat de l'art	54
II-2-3-2 Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur	55
II-2-3-3 Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur	56
II-2-3-4 Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs	56
II-2-3-5 Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation	57
II-2-4 Perspectives en terme de développement des nouveaux dispositifs et de nouvelles applications	58
II-2-4-1 Optimisation de la configuration et de la géométrie des dispositifs de couplage direct	58
II-2-4-2 Application de procédés couplés à la destruction de COV	60
II-3 Conclusion	62
Bibliographie du Chapitre II	63

Chapitre II Généralités sur les membranes et le couplage séparation membranaire – photocatalyse

Afin de répondre à des normes toujours plus restrictives, aux volumes toujours plus grands d'effluents à traiter, et à la pollution grandissante, d'importants efforts de recherche ont été consacrés au cours des dernières décennies pour développer différents moyens de traitement. De nombreuses études portent notamment sur les procédés de traitement des eaux et de l'air. De nouvelles techniques, très performantes, ont ainsi pu voir récemment le jour. Ces techniques dites de séparation par membranes constituent une petite révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Leur principe consiste non plus à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent en effet le très gros avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf dans certains cas, pour leur entretien. Très fiables, elles permettent de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goût désagréable ni mauvaise odeur, et de qualité constante, quelles que soient les variations de qualité de l'eau à traiter. Le seul inconvénient de ces traitements est leur coût qui reste encore relativement élevé. On présentera dans ce chapitre différentes membranes et en particulier les membranes céramiques poreuses, puis leur insertion dans des réacteurs photocatalytiques à membranes et les développements envisagés.

II-1 Définitions

II-1-1 Membrane

Une membrane est une très fine couche de matière qui permet, sous l'action d'une force motrice, de réaliser une séparation à l'échelle microscopique. La force motrice peut être une différence de pression (procédés baromembranaires), de potentiel électrique ou de concentration de part et d'autre de la membrane. On peut les classer sous trois dénominations, suivant la classification présentée ci-après.

II-1-1-1 Les membranes organiques

La plupart d'entre elles sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.) dont les qualités (facilité de mise en forme, élasticité par exemple) leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. La majeure partie (aux alentours des 90%) des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) (cf. tableau II-2) est actuellement constituée de membranes organiques. En revanche, elles présentent une faible résistance mécanique aux hautes pressions, une résistance thermique limitée, une durée de vie plus faible que les membranes céramiques.

II-1-1-2 Les membranes céramiques

De commercialisation plus récente que les membranes organiques, ces membranes sont composées entièrement de minéraux, principalement d'oxydes céramiques, mais aussi de métal fritté de carbure de silicium, de verre, ... Leur arrivée et leur production ont permis de travailler dans des conditions élargies de température, d'environnement chimique, de pression, ce qui a ouvert de nouvelles voies d'application pour la séparation membranaire.

II-1-1-3 Les membranes composites

Les premières membranes composites sont apparues il y a une vingtaine d'années. Elles sont caractérisées par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association d'alumine comme support et d'oxyde métalliques tels que la zircone, le dioxyde de titane,...).

II-1-1-4 Mise en forme des membranes

Les membranes sont fabriquées principalement sous forme plane ou tubulaire. En pratique, la désignation de **membranes tubulaires** est réservée aux plus gros tubes (diamètre intérieur supérieur à 6 mm) alors que la désignation de **fibres creuses** est réservée aux tubes fins (diamètre externe inférieur à 1 mm). À l'exception de certaines membranes de microfiltration (MF), les membranes ont une structure asymétrique, c'est-à-dire qu'elles sont

constituées d'une couche superficielle très mince, de très fine porosité, couche efficace ou couche active ou couche séparative, et de sous-couches plus épaisses et de taille de pores beaucoup plus large, la plus épaisse jouant le rôle de support (figure II-1).

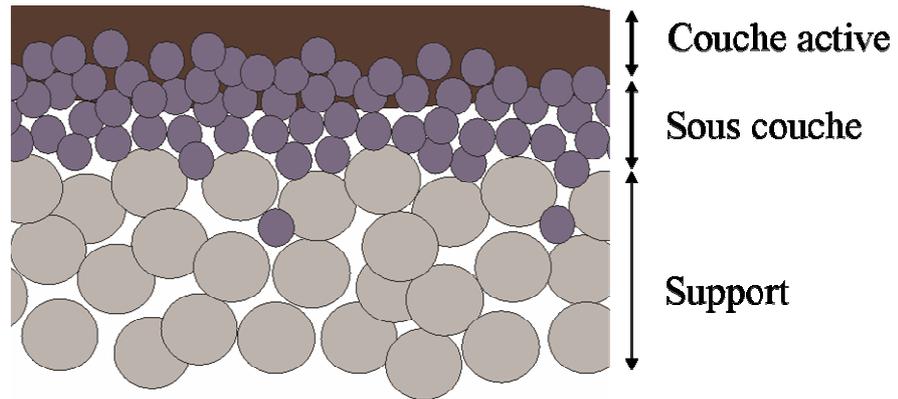


Figure II-1 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique avec ses différentes couches.

La séparation a lieu dans la couche superficielle tandis que les couches intermédiaires confèrent une résistance mécanique à la membrane.

II-1-1-5 Les différents modules

Au niveau industriel, les membranes sont montées dans différents types d'assemblages que l'on appelle modules¹. Ceux considérés ici dérivent des deux géométries initiales pour la membrane : plane ou tubulaire. Suivant la mise en forme, on distingue alors quatre catégories de modules :

- **les modules plans**. Il s'agit d'un empilement de plaques séparatrices et de plaques porte-membranes. Ce type de module présente un faible volume mort et une bonne accessibilité des membranes, leur principal inconvénient est le colmatage (figure II-2).

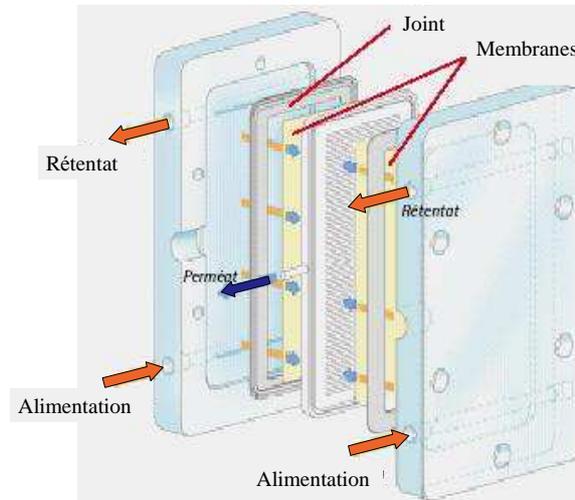


Figure II-2 : Exemple d'un module plan (d'après²).

- **les modules spiralés.** Ils sont formés à partir de deux membranes planes, déformables, de nature organique, enroulées autour d'un tube qui recueille le filtrat. Les espaceurs permettent l'écoulement du fluide et servent aussi de promoteur de turbulence. Les modules spiralés les plus couramment employés ont un diamètre de 0,2 m, une longueur de 1 m et contiennent environ 40 m² de membrane (figure II-3).

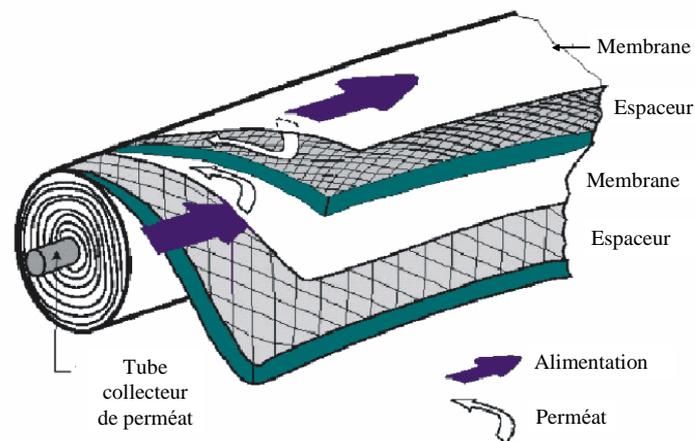


Figure II-3 : Module spiralé (d'après²).

- **les modules tubulaires.** Constitués de faisceaux de tubes mono ou multi-canaux de différents diamètres (quelques mm à quelques cm). L'eau à traiter circule à l'intérieur des

tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangential (figure II-4).

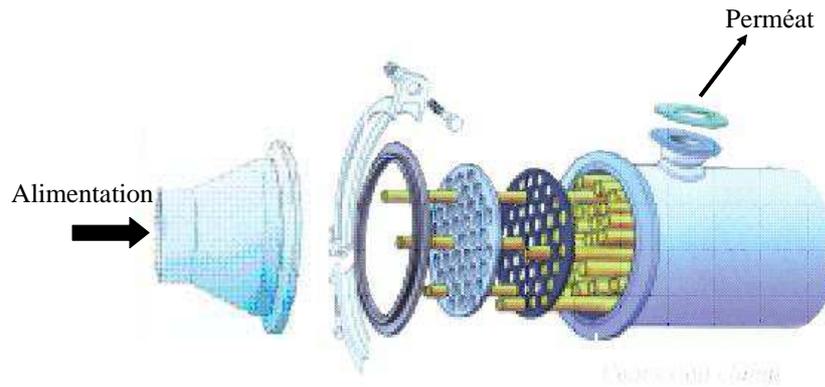


Figure II-4 : Module tubulaire, pour les membranes Carbosep® (d'après²).

- **les modules à fibres creuses.** Les fibres sont disposées en faisceaux de plusieurs centaines d'unités. Le fluide à filtrer s'écoule à l'intérieur du canal de la fibre (figure II-5a) ou à l'extérieur (figure II-5b). Ce type de module est compact et généralement moins coûteux.

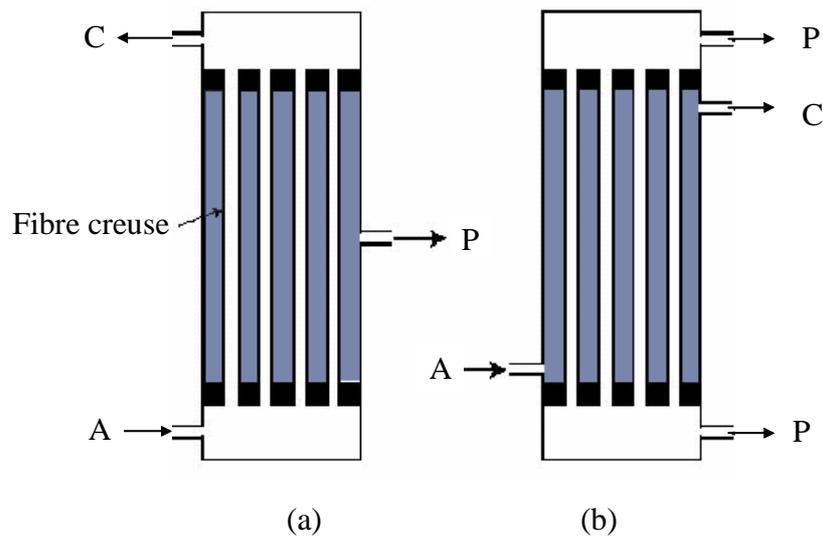


Figure II-5 : Modules à fibres creuses ; A alimentation, C concentrat, P perméat.

II-1-2 Classification des membranes et techniques membranaires

La barrière semi-perméable constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre deux phases de part et d'autre de la membrane. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de la force motrice appliquée, tant par sa nature que son intensité. Les principales techniques sont présentées dans le tableau II-1.

Type de membrane →			
Force motrice ↓	Ioniques	Poreuses	Denses
Gradient de concentration	Dialyse ionique	Dialyse moléculaire	Osmose
Potentiel électrique	Electrodialyse	Electrofiltration	Electro-osmose
Gradient de pression	Piézodialyse	Microfiltration Ultrafiltration Nanofiltration	Osmose inverse

Tableau II-1 : Classification des principales techniques à membranes³.

Les membranes sont souvent classées en terme de masse molaire des colloïdes ou des solutés qui peuvent être retenus, en définissant la notion de seuil de coupure sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Sur la figure II-6, sont mis en correspondance les procédés membranaires et les espèces retenues.

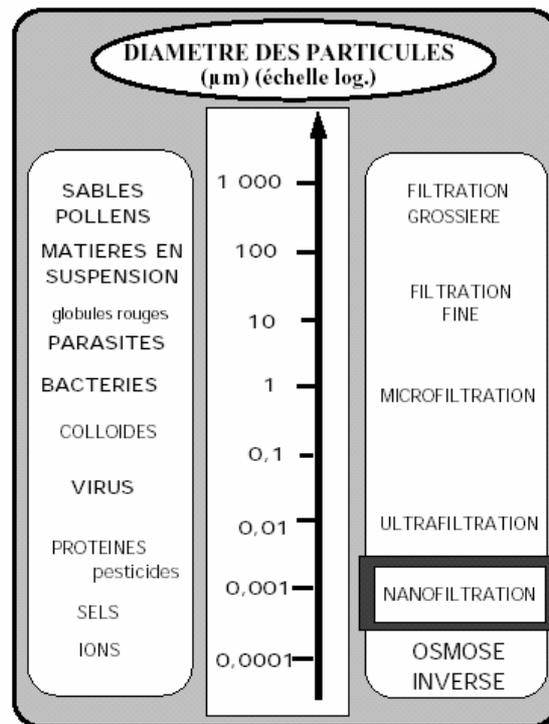


Figure II-6 : Rétention d'espèces par les différents procédés baromembranaires³.

Le pouvoir de séparation d'une membrane dépend de sa structure et de la nature du matériau membranaire. Parmi elles, deux types sont à distinguer : les membranes denses, et les membranes poreuses. C'est à ces dernières que l'on s'intéressera principalement. Avant d'aborder cette classification, il convient de rappeler la classification des pores suivant leur taille proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (tableau II-2).

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	< 2 nm	2 – 50 nm	> 50 nm

Tableau II-2 : Classification IUPAC des pores suivant leur taille.

Les différents ordres de grandeur des tailles des pores des membranes de nanofiltration (NF), d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) sont donnés dans le tableau II-3.

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration
Diamètre des pores	0,1 à quelques μm	Quelques nm à 100 nm	< 2 nm
Perméance à l'eau déminéralisée à 25 °C (mol. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	10^{-8} à 10^{-9}	10^{-9} à 10^{-10}	$\sim 10^{-11}$
ΔP fonctionnement	0,1 et 2 bar	0,5 et 10 bar	5 et 20 bar
Seuil de coupure	non défini	50 kDa et 300 Da	200 Da et 1000 Da

Tableau II-3 : Quelques propriétés des membranes⁴.

Les membranes que nous souhaitons développer, se situent dans le domaine de l'ultrafiltration basse puisque, comme on le verra plus tard, la taille des pores obtenue est de l'ordre de quelques nanomètres.

II-1-3 Propriétés des membranes poreuses

II-1-3-1 Seuil de Coupure

Les membranes sont souvent définies suivant la valeur de leur seuil de coupure (cut-off). Il correspond à la masse molaire des solutés retenus à 90% par une membrane. À moins de spécifier les conditions dans lesquelles le seuil de coupure a été déterminé, cette classification doit être utilisée prudemment et ne devrait servir qu'à situer grossièrement le pouvoir de séparation d'une membrane, car le seuil de coupure n'est pas une donnée standardisée et l'on ne peut pas classer les membranes selon ce critère. On peut noter que des discussions sont en cours pour mettre en place une normalisation dans la caractérisation du seuil de coupure⁵.

Les membranes peuvent aussi être caractérisées par des taux de rétention de substances de référence : NaCl en osmose inverse, MgSO₄, CaCl₂ ou sucre en nanofiltration, Dextran ou protéine en ultrafiltration, micro-particules calibrées en microfiltration. Il est important là encore, de connaître les conditions dans lesquelles ces taux de rétention ont été mesurés (pression transmembranaire, débit d'écoulement tangentiel ou mode d'agitation et puissance d'agitation, température, concentration, taux de récupération). Soulignons aussi que peu d'informations sont généralement disponibles sur les propriétés de surface des membranes (charge de surface, hydrophobicité) même si ces caractéristiques jouent un rôle important dans la séparation, en particulier en nanofiltration.

II-1-3-2 Perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son aptitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments. C'est une propriété de transport macroscopique exprimant le rapport entre un gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le flux résultant. La perméabilité du milieu étudié a les dimensions d'une longueur au carré et s'exprime donc en (m²) en unité S.I., on la notera **F**. On trouve aussi comme unité de mesure de la perméabilité le Darcy (1 Darcy = 0,987.10⁻¹² m²) ou encore on la trouve exprimée en mol. m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹.

Nous considérerons ici essentiellement le cas qui nous préoccupera par la suite, celui où le transport de fluide se produit par écoulement visqueux. Dans les conditions idéales, c'est-à-dire dans un milieu poreux suffisamment homogène et avec un débit de fluide pas trop fort (gradient linéaire), la loi de Darcy s'écrit :

$$F = -J \frac{\eta e}{\Delta P} \quad (\text{II- 1})$$

Dans cette équation **F** représente la perméabilité intrinsèque (en m²), **J** correspond au flux volumique (en m.s⁻¹), **η** est la viscosité dynamique du fluide en (Pa.s), **e** l'épaisseur de la membrane (en m) et **ΔP** est la différence de pression (en Pa) entre les deux faces de la membrane.

II-1-3-3 Tortuosité

La notion de tortuosité permet de définir un paramètre géométrique pour quantifier l'accroissement du trajet parcouru par le fluide dans la membrane, en raison de la complexité du milieu poreux. Il s'agit du rapport entre la longueur du trajet moyen parcouru dans la membrane (longueur AB, sur la figure II-7) et le trajet direct le plus court entre les extrémités (longueur L).

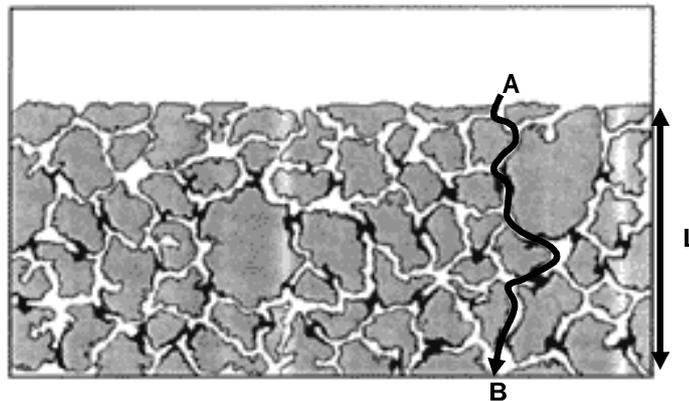


Figure II-7 : Visualisation de la tortuosité d'un réseau poreux.

Il existe une formule semi empirique reliant la perméabilité et la porosité de la membrane. Cette relation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman⁶.

$$F = \frac{1}{K_z (\rho_s S)^2} \times \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (\text{II-2})$$

Dans cette équation, ε est la porosité de la couche filtrante (sans unité), S est la surface spécifique de la couche poreuse (en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), ρ_s la densité du squelette ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). K_z est appelé le facteur de Kozeny qui tient compte de la tortuosité du matériau. Il a été estimé par Carman à 5 pour la majeure partie des matériaux poreux⁷.

La relation II- 2 peut aussi s'exprimer en fonction de la densité relative du réseau poreux, ρ_r :

$$F = \frac{(1-\rho_r)^3}{K_z (\rho_s \rho_s)^2} \quad (\text{II- 3})$$

ρ_r , la densité relative du réseau poreux (sans unité) correspond au rapport de la densité apparente de la membrane poreuse, ρ_a (en kg.m^{-3}) sur la densité du squelette solide, ρ_s (en kg.m^{-3}).

II-2 Les réacteurs catalytiques à membranes

II-2-1 Généralités

On appelle réacteurs membranaires, des réacteurs permettant le couplage réaction et séparation à l'intérieur d'une même enceinte. L'intérêt d'utiliser des membranes céramiques dans ce type de réacteur, réside dans le fait que leur résistance mécanique et thermique leur permet de fonctionner sur une plage très importante de températures ainsi que dans des conditions chimiques agressives. Les tous premiers travaux proposant le couplage entre membrane et catalyseur hétérogène sont apparus vers les années 1960. Mais ce n'est que depuis une quinzaine d'années, que les réacteurs associant, dans une même unité, catalyseur et membrane sont étudiés par un nombre de plus en plus grand de laboratoires. A la vue des travaux publiés sur le sujet, le domaine potentiel d'utilisation apparaît très vaste, de la chimie de base à la chimie fine, en passant par l'environnement^{8,9}.

II-2-2 Les différents fonctionnements

Le couplage d'une membrane et d'un réacteur engendre plusieurs possibilités d'utilisation, ce qui conduit à un classement suivant trois modes de fonctionnement :

- **Extracteur** : les produits de réaction sont retirés au fur et à mesure, et l'équilibre thermodynamique de la réaction est ainsi déplacé, ce qui augmente le taux de conversion.

- **Distributeur** : permet le contrôle de l'arrivée d'un ou plusieurs réactifs.
- **Contacteur actif** : permet de contrôler la diffusion des réactifs vers le catalyseur.

II-2-3 Les réacteurs photocatalytiques

II-2-3-1 Etat de l'art

A l'heure actuelle, la plupart des procédés photocatalytiques en phase liquide fonctionnent avec du TiO_2 , en suspension ou immobilisé dans différents supports (lame de Pyrex, aérogels d'alumine ou de silice, polymères...) ¹⁰⁻¹². L'utilisation de l'oxyde de zinc, ZnO , vient loin derrière en terme de travaux publiés. Le problème majeur rencontré lorsque le photocatalyseur solide est immobilisé sur un support est le détachement de microparticules du support dans le cas de flux importants d'effluents liquides ^{10,13-15}. L'approche conventionnelle utilise une configuration du photoréacteur dans laquelle les molécules non dégradées ou les produits de sous réaction se retrouvent en sortie.

Une évolution proposée par Zhang en 2003 consiste en un réacteur photocatalytique tubulaire avec l'apport de la source lumineuse à l'intérieur du tube, mais sans l'idée de couplage ¹⁶. Le schéma de ce montage est présenté sur la figure II-8.

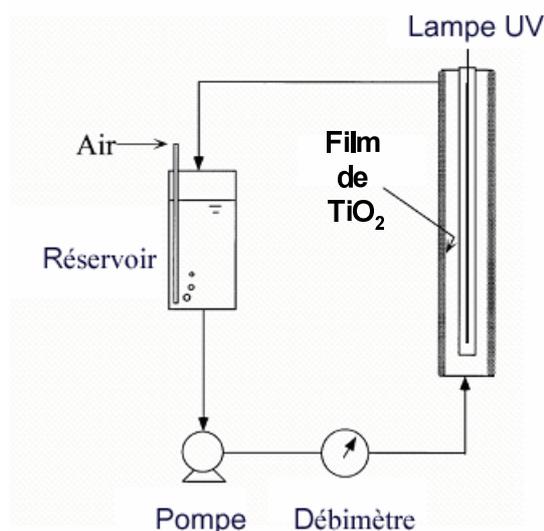


Figure II-8 : Réacteur photocatalytique tubulaire (d'après ¹⁶).

Le couplage photocatalyse et membrane serait un processus vraiment innovant pour la dépollution de l'eau. En effet les technologies à membranes pour la séparation, grâce à leurs propriétés de sélectivité ont déjà montré qu'elles étaient compétitives sur le plan des coûts énergétiques, de leur facilité d'utilisation, de la réduction de l'impact sur l'environnement et de leur positionnement dans les procédés intégrés pour le retrait de certains composés indésirables¹⁰. Actuellement il existe quatre types de photoréacteurs combinant photocatalyse et membrane, ils sont présentés dans les paragraphes suivants.

II-2-3-2 Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur^{11,17}

Un microfiltre est utilisé pour recycler les particules photocatalytiques de la taille micronique. La réaction photocatalysée se déroule dans le photoréacteur qui est séparé du microfiltre. La membrane laisse passer tous les réactifs solubles et les produits sans aucune sélectivité, mais retient les particules de TiO_2 . La représentation d'un tel dispositif est donnée sur la figure II-9.

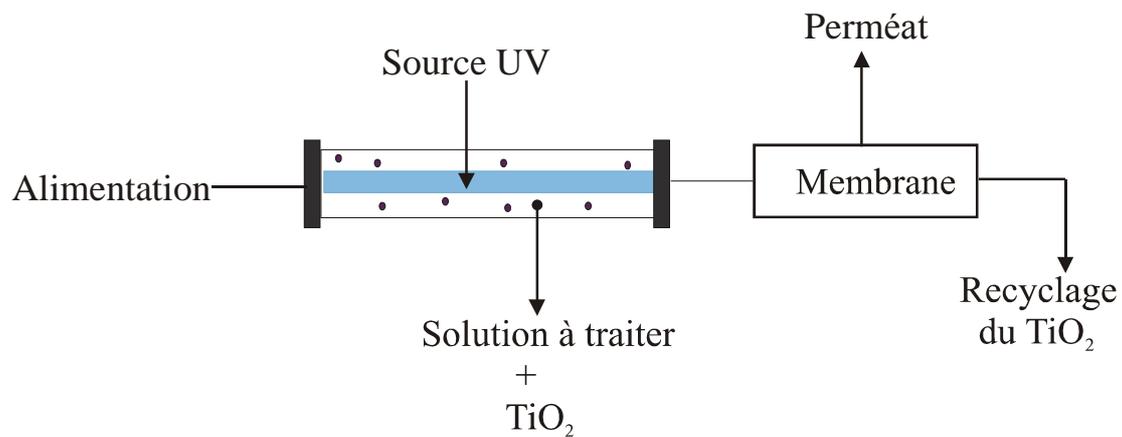


Figure II-9 : Représentation schématique d'un photoréacteur couplé avec des membranes d'UF¹¹.

Ce type de montage a été étudié uniquement en laboratoire pour la dégradation du bleu de méthylène. Il utilise d'un côté les propriétés photocatalytiques de TiO_2 divisé et dans une autre étape la rétention des particules de TiO_2 par une membrane de microfiltration.

II-2-3-3 Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur¹⁸

Les particules de catalyseur et les réactifs organiques sont recyclés via un système d'ultrafiltration ou d'osmose inverse. La membrane contribue au procédé de recyclage. La destruction des réactifs par photocatalyse doit permettre de diminuer ou d'éliminer le colmatage de la membrane. La représentation schématique du procédé est présentée sur la figure II-10. Ce type de montage est utilisable par exemple pour diminuer le colmatage des membranes dans le traitement d'effluents contenant de l'acide humique.

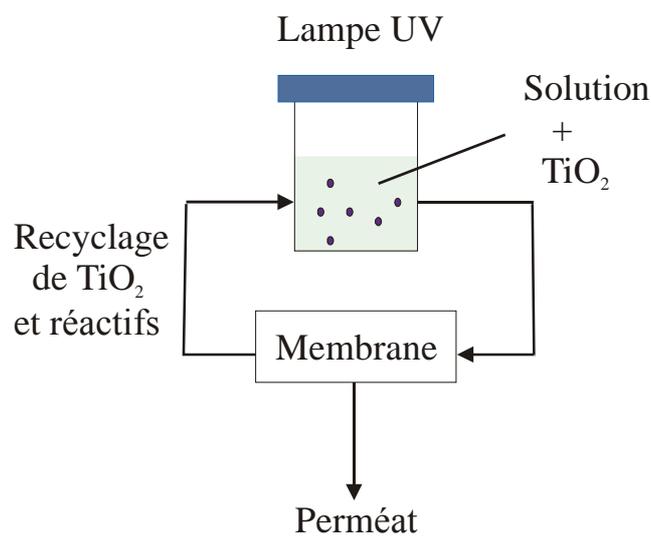


Figure II-10 : Procédé photocatalytique avec recyclage membranaire du photocatalyseur et de réactifs¹⁸.

On a encore dans ce procédé, les fonctions dégradation et séparation qui s'effectuent dans des éléments du montage distincts, avec un catalyseur en suspension dans le milieu à traiter.

II-2-3-4 Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs¹⁸

Le photocatalyseur étant immobilisé sur un support, il n'est plus nécessaire de le recycler¹⁸. L'étape d'ultra filtration/osmose inverse a pour seul rôle de recycler les réactifs organiques n'ayant pas été dégradés. La configuration correspondante est schématisée dans la figure II-11.

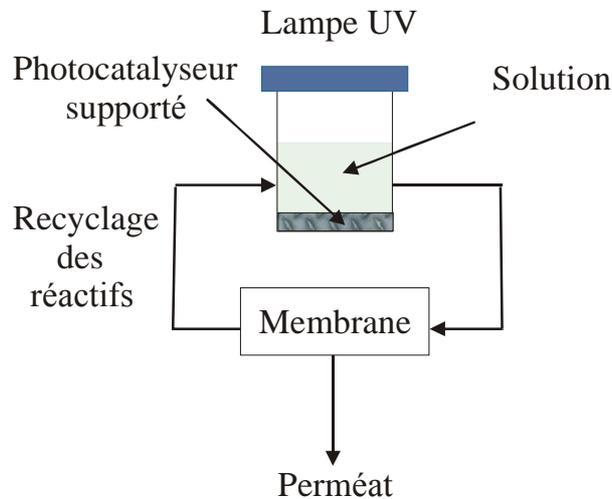


Figure II-11 : Représentation du réacteur photocatalytique avec le photocatalyseur immobilisé.

II-2-3-5 Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation¹⁵

On parlera par la suite de couplage direct lorsque la membrane séparative présentera des propriétés photocatalytiques.

Dans une étude¹⁰, Le photocatalyseur est immobilisé à la surface de la membrane dans le but de diminuer le colmatage par la destruction ou la diminution du film microbien. Les différentes membranes utilisées pour l'immobilisation du TiO_2 sont des membranes polymères comme les polysulfone, polyamide,^{10,11} ou dans des fibres de verres¹⁹. Le réacteur présenté utilise une membrane plane (figure II-12).

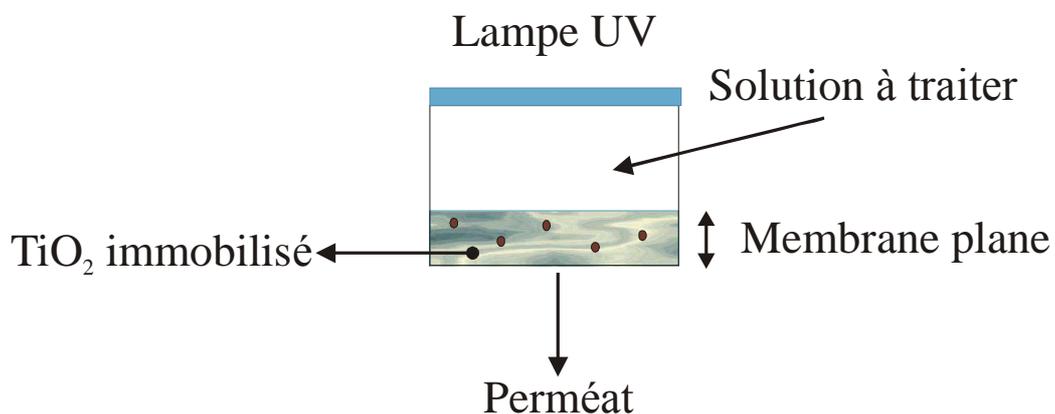


Figure II-12 : Schéma du montage utilisant le couplage séparation/dégradation sur une membrane plane polymérique contenant des particules de TiO_2 , d'après¹⁰.

Tsuru et al.¹⁵ ont très récemment publié une étude portant sur l'utilisation d'une membrane de microfiltration de TiO₂ pour la dégradation photocatalytique de méthanol à l'état gazeux. Sur la figure II-13 est représenté le concept de réaction photocatalytique envisagé par les auteurs dans un tel système membranaire couplé.

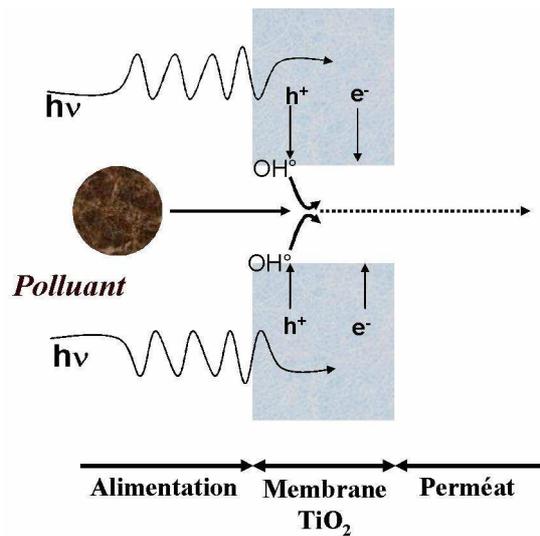


Figure II-13 : Schéma du concept de réaction photocatalytique dans un système de filtration¹⁵.

II-2-4 Perspectives en terme de développement des nouveaux dispositifs et de nouvelles applications

II-2-4-1 Optimisation de la configuration et de la géométrie des dispositifs de couplage direct

Deux types de configuration peuvent être envisagés pour permettre le couplage direct séparation – photodégradation (figure II-14). Dans le cas de la figure II-14a, la membrane photoactive est déposée sur un support non photoactif. Ce type de montage peut être utilisé dans le cas de réacteurs photocatalytiques pour l'anticolmatage. Dans le deuxième cas (figure II-14b), c'est le support poreux qui est photoactif. Cette configuration peut être retenue pour le traitement photocatalytique d'espèces non retenues par la membrane.

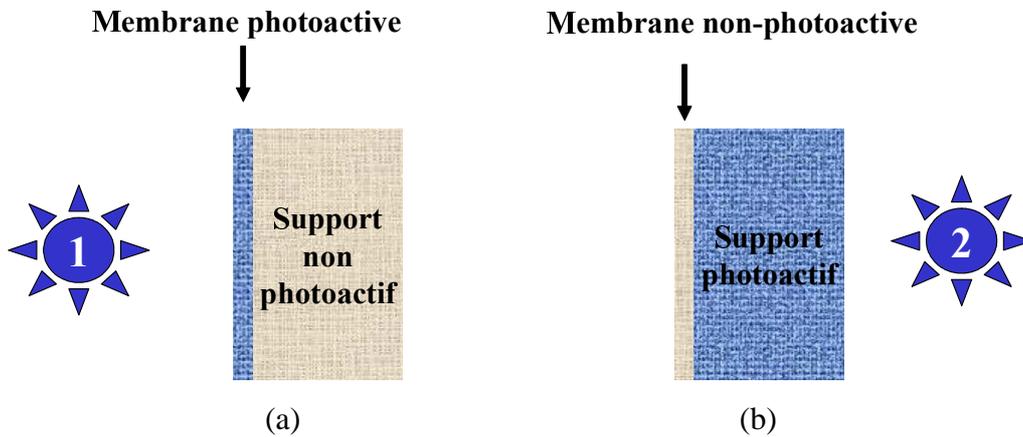


Figure II- 14 : Configurations envisageables pour le couplage direct séparation – photodégradation.

Pour augmenter la capacité de traitement ou afin de miniaturiser les dispositifs, il serait par ailleurs intéressant de développer des réacteurs couplés à base de fibres creuses. Le schéma de deux types de montages que l'on peut envisager, est présenté sur la figure II-15.

Dans le cas (a), la membrane séparative n'est pas photoactive, la couche de TiO_2 est immobilisée à la surface de la fibre optique qui sert de distributeur de lumière.

Dans le cas (b), la fibre creuse joue à la fois le rôle de couche photocatalytique et de couche séparative.

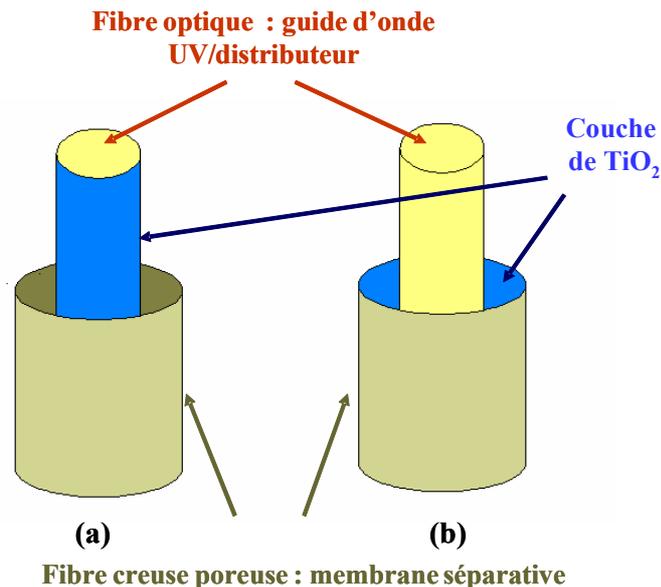


Figure II-15 : "Micro-réacteurs" photocatalytiques à membrane utilisant des fibres creuses pour la filtration et des fibres optiques comme distributeur de lumière ; (a) montage type catalyseur immobilisé, (b) montage avec couplage direct dégradation/séparation.

II-2-4-2 Application de procédés couplés à la destruction de COV

Un composé organique volatil (COV) est défini comme tout composé organique contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Les composés organiques volatils favorisent le développement d'ozone troposphérique, responsable du *smog* d'été et peuvent nuire à la santé et à l'environnement. Leurs origines principales sont l'utilisation de solvants, l'industrie du pétrole, l'industrie de la chimie organique, les petits foyers de combustion, l'industrie alimentaire, la sidérurgie, la manutention et le traitement des déchets et enfin l'agriculture. Les émissions de COV sont maintenant réglementées par la directive européenne 1999/13/CE. Plusieurs options se présentent pour la réduction des émissions de COV :

- 1) Le remplacement des COV par d'autres substances, substitution des produits à forte teneur, utilisation de COV moins nocifs,
- 2) La modification des pratiques de gestion,
- 3) La modification des procédés,
- 4) Le recyclage et la récupération des COV,
- 5) La destruction des COV.

Les procédés destructifs reposent sur l'oxydation, qu'elle soit biologique, thermique ou catalytique. Il est à noter qu'en France, 80% des COV traités sont détruits par incinération thermique, technique bien maîtrisée mais dont la rentabilité dépend beaucoup des possibilités de récupération de la chaleur produite²⁰.

Sur l'organigramme de la figure II-16, sont représentés les différents procédés mis en œuvre pour la réduction des COV dans l'air ou dans l'eau. Comme on peut le voir, la photocatalyse et la récupération membranaire constituent deux procédés envisagés pour respectivement détruire et récupérer les COV.

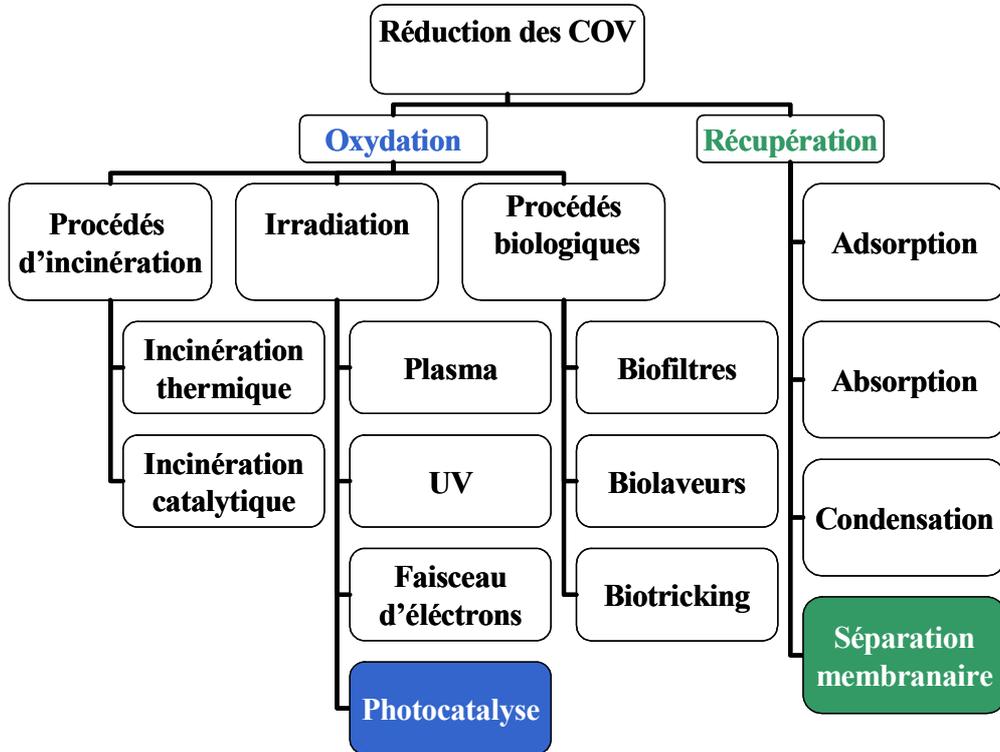


Figure II-16 : Procédés envisagés pour la réduction des COV, d'après²¹.

Les molécules organiques de très faible poids moléculaire sont très difficiles à retenir par traitement membranaire, le couplage direct séparation - photodégradation pourrait donc permettre un traitement particulièrement efficace pour l'élimination des COV (figure II-17). La configuration présentée correspond à celle qui avait été préalablement décrite sur la figure II-14b.

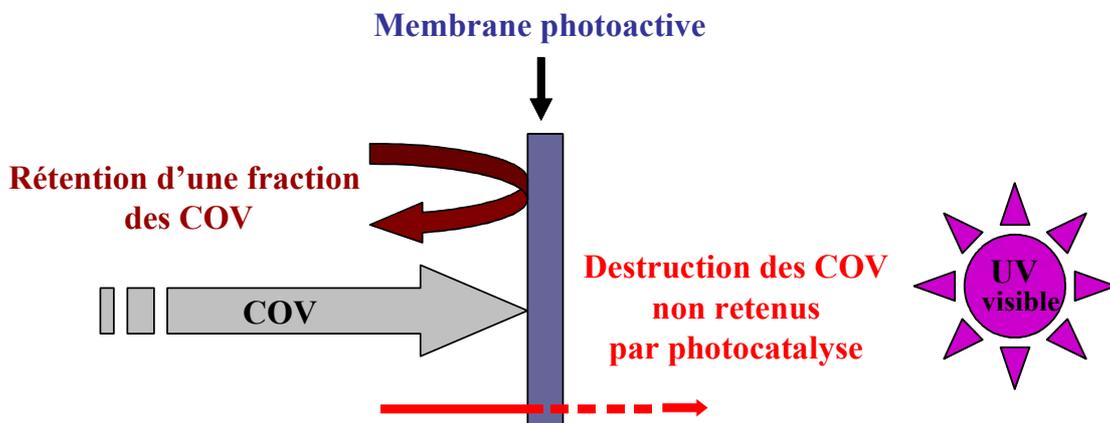


Figure II-17 : Schéma de principe pour l'élimination de COV par couplage direct séparation membranaire – photocatalyse.

II-3 Conclusion

Après avoir rappelé quelques généralités sur les membranes, et sur les réacteurs catalytiques à membranes, nous avons présenté l'état de l'art sur les réacteurs photocatalytiques. Jusqu'à présent, la majeure partie des réacteurs photocatalytiques fonctionnent principalement, avec des suspensions de TiO_2 , et encore peu de montages fonctionnent avec des photocatalyseurs supportés. Un très petit nombre d'équipes de recherches essaye actuellement de développer les systèmes de couplage direct séparation – photodégradation, utilisant des membranes séparatives photoactives.

Bibliographie du Chapitre II

- (1) Guizard, C. *Guide de la Nanofiltration*; Les Cahiers du CFM, **2000**.
- (2) <http://www.orelis.com>.
- (3) Pontie, M. *Les techniques séparatives à membranes*, **2002**.
- (4) Idrissi-Kandri, N., Thèse, Université de Fes, **2001**.
- (5) <http://www.cfm-membrane.com/>.
- (6) Bense, V. F.; Van den Berg, E. H.; Van Balen, R. T. *Hydrogeology Journal* **2003**, *11*, 319-332.
- (7) *Fundamentals of Inorganic Membrane Sciences and Technology*; Burggraaf, A. J.; Cot, L., Eds.; Elsevier, **1996**.
- (8) Dalmon, J.-A. *Lettre des Sciences Chimiques* **1999**, *68*.
- (9) Julbe, A.; Farrusseng, D.; Guizard, C. *Journal of Membrane Science* **2001**, *181*, 3-20.
- (10) Molinari, R.; Palmisano, L.; Drioli, E.; Schiavello, M. *Journal of Membrane Science* **2002**, *206*, 399-415.
- (11) Ollis, D. F. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2003**, *984*, 65-84.
- (12) Cheng, S.; Tsai, S.-J.; Lee, Y.-F. *Catalysis Today* **1995**, *26*, 87-96.
- (13) Tsuru, T.; Toyosada, T.; Yoshioka, T.; Asaeda, M. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2001**, *34*, 844-847.
- (14) Molinari; Borgese; Drioli; Palmisano; Schiavello *Catalysis Today* **2002**, *2701*, 1-9.
- (15) Tsuru, T.; Kan-no, T.; Yoshioka, T.; Asaeda, M. *Catalysis Today* **2003**, *82*, 41-48.
- (16) Zhang, L.; Kanki, T.; Sano, N.; Toyoda, A. *Separation and Purification Technology* **2003**, *31*, 105-110.
- (17) Lee, S.-A.; Choo, K.-H.; Lee, C.-H.; Lee, H.-I.; Hyeon, T.; Choi, W.; Kwon, H.-H. *Ind.Eng.Chem. Res.* **2001**, *40*, 1712-1719.
- (18) Molinari, R.; Mungari, M.; Drioli, E.; Di Paola, A.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. *Catalysis Today* **2000**, *55*, 71-78.
- (19) Villacres, R.; Ikeda, S.; Torimoto, T.; Ohtani, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *160*, 121-126.
- (20) <http://www.energie-plus.com/> In *Energie Plus*, **1998**; Vol. 204.
- (21) Mousel, M. "Réduction des émissions de COV et les exigences en matière d'établissements classés," Administration de l'Environnement, Luxembourg, **2003**.

Chapitre III

Matériaux et couches minces à porosité ordonnée - TiO_2 mésostructuré

Chapitre III	Matériaux à mésoporosité ordonnée - TiO₂ mésostructuré	67
III-1	Généralité sur les matériaux à porosité ordonnée	67
III-1-1	L'effet d'empreinte	67
III-1-2	Molécules amphiphiles et mésophases empreintes	68
III-1-3	Diagrammes de phases de copolymères triblocs	71
III-2	TiO ₂ mésostructuré	72
III-2-1	Poudres mésostructurées	72
III-2-2	Développement sur les couches minces	75
III-2-2-1	Etude de la formation de films minces de TiO ₂ mésostructuré	75
III-2-2-2	Synthèse de couches minces de TiO ₂ mésostructuré	77
III-3	Conclusion	79
Bibliographie du Chapitre III		80

Chapitre III Matériaux à mésoporosité ordonnée - TiO_2 mésostructuré

Une nouvelle famille de matériaux mésoporeux avec des distributions très étroites de tailles de pores ajustables entre 2 et 10 nm a été découverte en 1992¹. Depuis cette date, les études sur ce thème n'ont cessé de se multiplier. Ces matériaux étaient au départ, pour la plupart, des poudres de silice ou aluminosilicates dont la mésoporosité était issue de l'effet d'empreinte de mésophases obtenues par assemblage coopératif de tensioactifs. Ceci couvre un grand nombre de solides brevetés (M41S, MCM-41, MCM-48, SBA, HMS, MSU, FSM-16, PCH...¹⁻³). Il a été montré par la suite que cette méthode pouvait s'étendre à la synthèse de matériaux, poudres ou couches minces, autres que siliciés (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,...) ⁴⁻⁷. L'objectif de ce chapitre est de présenter le principe de l'obtention des matériaux obtenus par effet d'empreinte, l'état actuel des recherches sur les matériaux à base de TiO_2 mésostructurés et leur développement en couches minces.

III-1 Généralité sur les matériaux à porosité ordonnée

III-1-1 L'effet d'empreinte

Des molécules organiques amphiphiles, ioniques ou non, plus ou moins volumineuses vont servir à former par auto-assemblage des mésophases. Ces mésophases serviront alors d'empreinte (template est le terme anglais utilisé), à un réseau inorganique. Le mécanisme simplifié est présenté sur la figure III-1, dans le cas de couches minces.

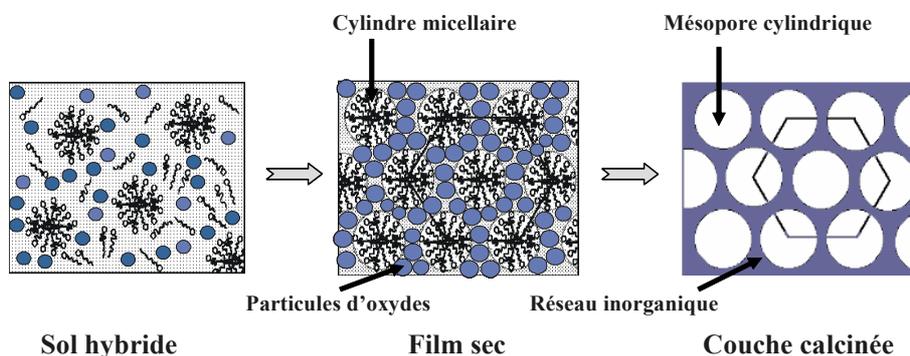


Figure III-1 : Mécanisme simplifié de la synthèse de couches minces mésoporeuses d'oxydes par effet d'empreinte.

On dépose le sol hybride contenant les molécules amphiphiles et les nanoparticules sur un support. Lors du séchage il y a évaporation du solvant, ce qui induit l'auto-assemblage des molécules amphiphiles en mésophase ordonnée de type cristal liquide lyotrope. L'élimination de ces molécules amphiphiles peut alors s'effectuer soit par calcination, soit par extraction douce en utilisant différents solvants⁸. Ceci conduit à des réseaux inorganiques ayant une mésoporosité ordonnée. Les matériaux obtenus sont parfois dénommés Matériaux à Tensioactif Structurant (MTS). Alors que dans le cas des couches minces, le phénomène d'auto-assemblage est essentiellement induit par un processus de concentration lié à l'évaporation du solvant, dans les cas des poudres, un processus moins clairement établi de séparation de phases se produit.

III-1-2 Molécules amphiphiles et mésophases empreintes

Généralement, les molécules utilisées pour former les mésophases, sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles comportent une partie polaire hydrophile et une partie apolaire lipophile. On les appelle tensioactifs. Suivant la nature de la tête polaire, on classe ces molécules en trois groupes : les tensioactifs non ioniques (copolymères blocs à base de chaînes d'oligomères de polyoxyéthylène et de polypropylène, amines...), les tensioactifs ioniques (par exemple cationique comme les ammonium quaternaire), et enfin les zwitterioniques (possédant deux charges de signes opposés). Dans la partie expérimentale nous utiliserons comme tensioactif des copolymères triblocs. Les copolymères blocs sont formés d'un bloc composé de la répétition d'un monomère, suivi d'un ou plusieurs blocs composés d'une répétition d'autres monomères. On appelle copolymère triblocs, un polymère composé de trois blocs. La représentation d'une telle molécule est donnée sur la figure III-2.

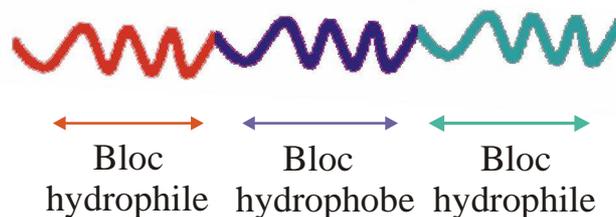


Figure III-2 : Représentation schématique d'un copolymère triblocs.

En solution aqueuse, les tensioactifs s'organisent de manière à minimiser le contact entre la partie hydrophobe et l'eau. Suivant leur concentration, l'agencement dans la solution sera différent. Dès que la concentration devient supérieure à la concentration micellaire critique, **cmc**, il se forme alors des agrégats moléculaires que l'on nomme micelles. Ils peuvent se présenter sous différentes formes suivant la valeur de **f**, appelé facteur de forme ou paramètre d'empilement. Ce paramètre fait intervenir le rapport du volume du tensioactif sur le produit de la surface de la tête polaire et de la longueur de la queue. Ces différentes formes sont en équilibre dynamique avec les molécules amphiphiles à partir desquelles elles sont formées. Les différentes géométries sont présentées sur la figure III-3.

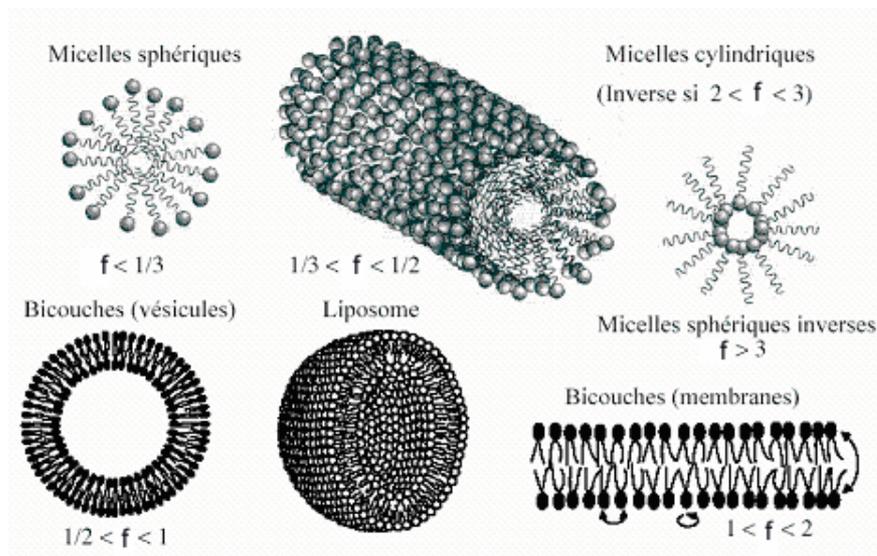


Figure III-3 : Critères stériques d'auto-association et formes micellaires⁹.

Si la concentration en tensioactif devient encore plus importante, il y a alors formation de phases mésomorphes ou mésophases. Le diagramme binaire eau - tensioactif idéal est présenté sur la figure III-4, avec une succession de nombreuses mésostructures. Dans la réalité, on n'observe pas toujours l'ensemble des phases possibles.

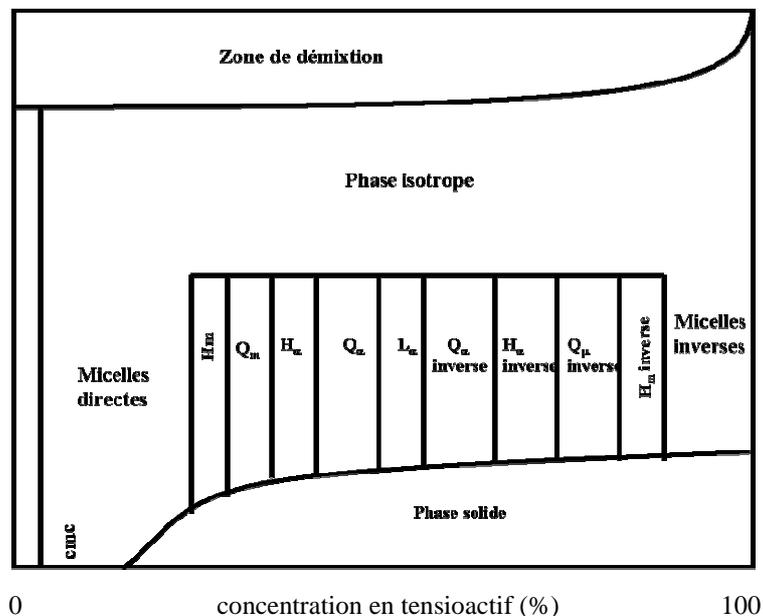


Figure III-4 : Diagramme de phase idéal d'un système binaire eau- tensioactif¹⁰ ; avec : H_m phase hexagonale micellaire, Q_m phase cubique micellaire, H_c phase hexagonale colonnaire, Q_c phase cubique bicontinue, L_c phase lamellaire.

Les phases inverses correspondent à la formation de structure micellaires inverses : la tête polaire est dirigée vers l'intérieur de la micelle.

Les mésostructures que l'on peut obtenir à partir des différentes phases de cristaux liquides lyotropes sont représentées sur la figure III-5.

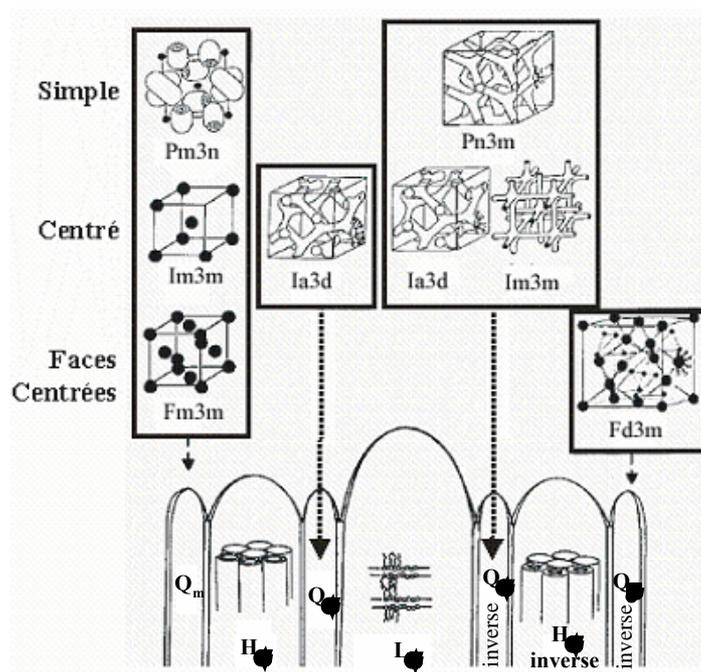


Figure III-5 : Représentation des différentes mésostructures rencontrées, d'après¹¹⁻¹³.

Dans le tableau III-1 sont répertoriées les différentes mésophases représentées sur la figure III-5.

Structures	Cubique micellaire	Cubique bicontinue	Hexagonale
Description cristallographique	Pm3n, Fd3m, Fm3m	Pn3m, Ia3d, Im3m	P6mm

Tableau III-1 : Groupe d'espace de différentes mésophases.

Les phases cubiques possèdent une périodicité tridimensionnelle et existent sous deux formes : structure micellaire ou structure bicontinue.

Les phases H_{α} et $H_{\alpha \text{ inverse}}$ correspondent à des phases hexagonales colonnaires. H_{α} correspond au cas où la courbure de l'interface est orientée à l'opposé de la région des interactions cohésives fortes. $H_{\alpha \text{ inverse}}$ correspond à une phase inverse, c'est-à-dire où l'orientation du rayon de courbure se fait vers la région des forces attractives, comme présenté sur la figure III-3.

Il existe aussi des phases à structure non périodique par translation qui sont obtenues dans certaines conditions comme les phases vermiculaires¹⁴.

III-1-3 Diagrammes de phases de copolymères triblocs

Dans notre travail expérimental, nous avons utilisé des molécules amphiphiles non ioniques, les copolymères triblocs de type poly(oxy éthylène)-bloc-poly(oxy propylène)-bloc-poly(oxy éthylène) $(EO)_a(PO)_b(EO)_c$, où a, b, c correspondent au nombre de motifs ; $(EO)_a$ et $(EO)_c$, constituent la partie hydrophile et $(PO)_b$ la partie hydrophobe. Ils sont actuellement principalement utilisés dans de nombreuses formulations de l'industrie pharmaceutique. Ils portent commercialement les noms de Pluronic® (BASF) ou de Synperonic® (ICI)¹⁵.

Les avantages de tels tensioactifs, sont qu'ils présentent de larges domaines d'existence de mésophases ordonnées dans leur diagramme binaire avec l'eau et qu'ils permettent l'insertion de particules de quelques nanomètres. Pour le P123 et le F127, copolymères retenus, les nombres de motifs sont respectivement : $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ et

$(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$. Les diagrammes binaires avec l'eau des deux copolymères triblocs utilisés sont présentés sur la figure III-6.

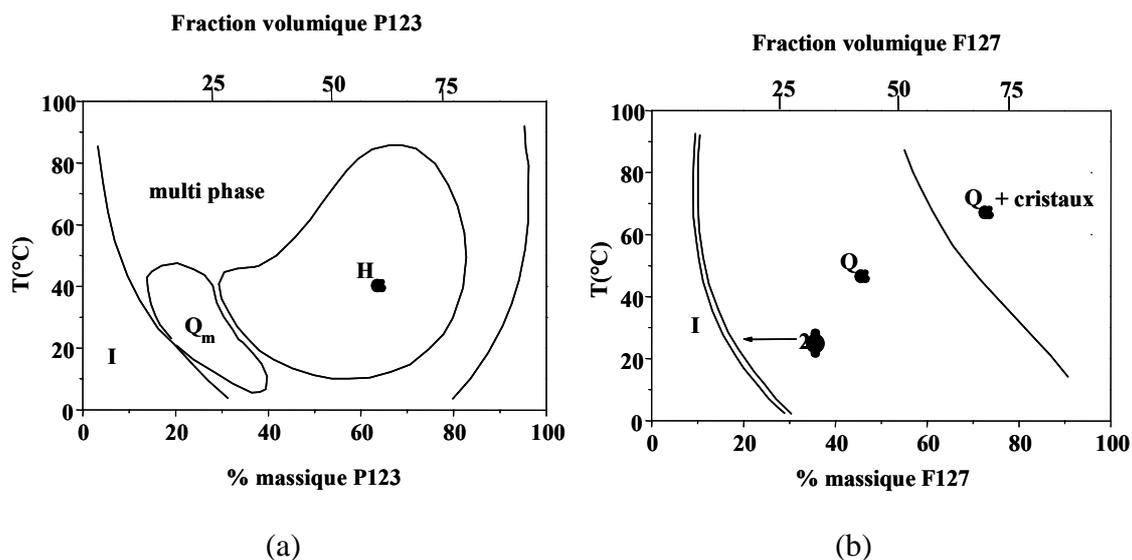


Figure III-6 : Diagrammes de phases des binaires (a) eau - P123 et (b) eau - F127, d'après¹⁶.

L'influence de la longueur des blocs EO et PO sur les mésostructures des matériaux obtenus, a été très bien étudiée, en particulier sur les matériaux à base de silice^{3,17}. Il a été montré qu'il était possible d'obtenir différentes familles de matériaux présentant des structures cubiques, hexagonales 2D, hexagonales 3D et lamellaires.

III-2 TiO_2 mésostructuré

III-2-1 Poudres mésostructurées

Le point central des recherches réalisées sur l'obtention de TiO_2 mésostructuré, est la maîtrise des conditions de synthèse pour obtenir de façon reproductible des matériaux présentant des propriétés structurales données. En effet, contrairement aux précurseurs utilisés pour la synthèse de la silice mésostructurée, les précurseurs de TiO_2 comme les alcoxydes de titane ou bien le tétrachlorure de titane anhydre ($TiCl_4$), sont très réactifs et le contrôle de la synthèse est très délicat.

La première étude relatant la synthèse de dioxyde de titane mésoporeux a été rapportée par Antonelli en 1995¹⁹. Le précurseur utilisé était l'acetylacetonate tris-isopropoxyde de titane, et le tensioactif utilisé, un alkylphosphate. La poudre obtenue présentait une surface spécifique de l'ordre de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des diamètres de pores de 3,2 nm. La mésostructure était de type hexagonale 2D mais la stabilité thermique de la mésostructure était limitée, avec perte de l'ordre à 350°C ²⁰. D'autre part, dans les conditions utilisées, le TiO_2 est amorphe à basse température.

On peut noter ici que pour les matériaux à base de silice, habituellement rencontrés dans la littérature, possèdent des surfaces spécifiques qui peuvent être de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Compte tenu que la masse volumique de TiO_2 est proche de $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ alors que celle de la silice est voisine de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, les surfaces spécifiques attendues pour les matériaux à base de TiO_2 devraient être au moins deux fois plus faibles. Il faut noter par ailleurs que dans le cas de SiO_2 mésostructuré, plus de la moitié de la surface spécifique qui est apportée l'est par la microporosité des murs inorganiques¹⁸.

Les travaux sur TiO_2 se sont ensuite poursuivis en utilisant des complexants afin de limiter la réactivité des alcoxydes de titane²¹, des traitements aux phosphates *a posteriori* sur les poudres²², ou par l'utilisation de tensioactifs avec une tête phosphate, dans le but de stabiliser la structure ainsi obtenue. En effet, le phosphore peut former des liaisons très stables Ti-O-P. En revanche, l'inconvénient des phosphates est le fait qu'ils ne peuvent pas être éliminés complètement par calcination ou traitement par solvant. Par cette voie de synthèse, des grandes surfaces spécifiques peuvent être obtenues : $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour des mésostructures hexagonales 2D²⁵, mais les matériaux ne peuvent pas être considérés comme du TiO_2 pur²³. Thiem et son équipe²⁴, ont montré l'effet stabilisant du phosphore. Dans une publication récente, J.C Yu et son équipe²⁶, ont montré que malgré la présence de phosphore, l'activité photocatalytique des poudres était proche de celle du P25, voir même supérieure dans le cas de la dégradation du n-pentane. D'autres travaux indiquent au contraire que la présence de phosphates dans le matériau final inhibe les propriétés photocatalytiques de TiO_2 ²⁰.

D'autres tensioactifs ont ensuite été utilisés pour modifier les mésostructures des matériaux. Dans la majeure partie des procédures mises en œuvre, les tensioactifs employés sont des molécules de type sels d'ammonium quaternaire, utilisées pour remplacer les phosphates, comme le chlorure de cetyltriméthylammonium^{27,31,32,33}. Les auteurs ont fait

varier la longueur de la chaîne carbonée. Le dioxyde de titane obtenu était généralement amorphe à basse température^{34,35}. La publication de Soler-Illia et al.³⁶ souligne par ailleurs qu'il est très important de contrôler le vieillissement du gel pour l'obtention de mésostructures stables. Les matériaux obtenus ont des structures hexagonales 2D ou vermiculaires.

D'autres tentatives ont été faites en utilisant TiCl_4 ²⁸⁻³⁰, mais du fait de la présence de trop nombreux chlorures résiduels, la mésostructure s'effondre dès 400°C. Le challenge est donc de diminuer la teneur en ions chlorure dans le matériau final pour conserver à haute température la structure ordonnée. Il faut noter que les murs de TiO_2 sont par ailleurs amorphes.

Ensuite, se sont développées les synthèses utilisant des tensioactifs non ioniques contenant des polyéthylène oxyde (PEO), utilisés sous différentes formes : mono bloc comme pour les Brij® ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$) et les Triton X, (figure III-7) ou sous forme triblocs comme pour le P123 déjà présenté.

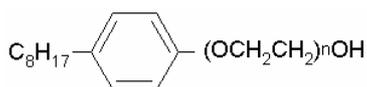


Figure III-7 : Formule générale d'un Triton X.

Stucky et al.³⁷ ont utilisé les premiers le P123 pour la synthèse de la silice mésoporeuse et ont étendu son utilisation à l'obtention de TiO_2 mésostructuré, avec comme précurseur, du TiCl_4 en milieu alcoolique. La mésostructure obtenue était soit hexagonale 2D^{38,39} soit vermiculaire avec des murs de TiO_2 amorphe³⁶.

En résumé, on peut dire que des résultats intéressants ont été obtenus sur la préparation de poudre de TiO_2 mésostructuré, mais que la structure cristalline anatase ne l'a été qu'après traitement thermique à haute température.

III-2-2 Développement sur les couches minces

III-2-2-1 Etude de la formation de films minces de TiO₂ mésostructuré

Les films mésostructurés sont élaborés par voie sol-gel. Dans cette méthode, les précurseurs alcoxydes sont hydrolysés avant d'ajouter les molécules de tensioactifs. Cette solution hybride est alors déposée sur un support, et le film se forme au cours de l'évaporation du solvant (figure III-1).

Comme il a déjà été montré préalablement pour la silice^{18,40}, les conditions de synthèse doivent être bien maîtrisées pour que le réseau inorganique ne se développe pas trop, avant que les micelles ne se soient organisées.

Une première étude *in situ* par l'équipe de Brinker sur la formation par *dip-coating* d'un film de silice a montré que la structure des films se forme au cours du dépôt du fait de l'évaporation de tous les composés volatils présents dans le sol hybride⁴¹. Le schéma présenté sur la figure III-8, montre la structuration d'un film au cours du dépôt. Le mécanisme est appelé auto-assemblage induit par évaporation⁴².

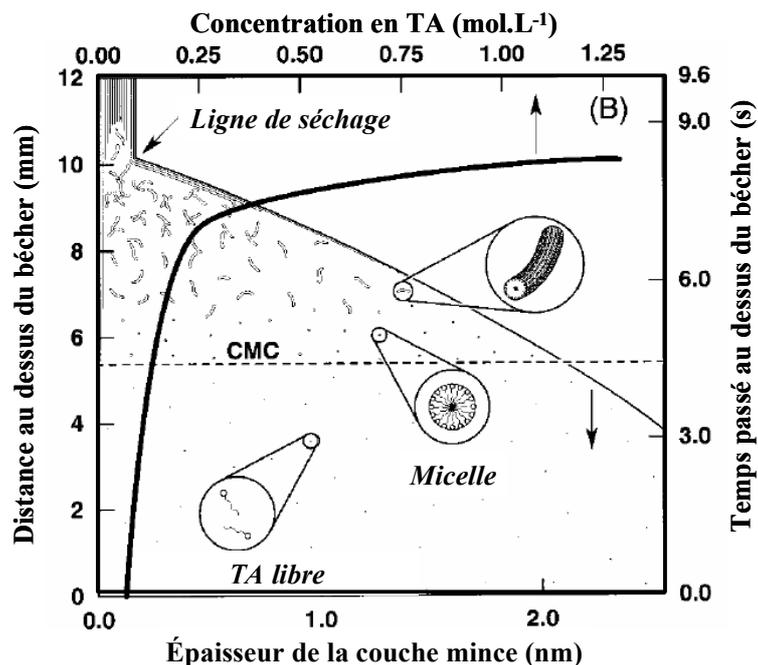


Figure III-8 : Représentation de la structuration d'une couche mince par dépôt au trempé, d'après⁴².

Cette étude a été poursuivie par Grosso *et al.*⁴³, avec la structuration des films minces à base de TiO_2 obtenus en mélangeant du TiCl_4 et du Brij 58 en milieu éthanolique. Il a été mis en évidence qu'au cours du séchage il y avait réorganisation de l'assemblage entre les molécules amphiphiles. Ce mécanisme a été étudié *in situ* en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), couplée à des données d'interférométrie. La schématisation du processus est présentée sur la figure III-9.

Dans le cas du structurant choisi, l'arrangement passe d'une structure de type vermiculaire à une structure hexagonale 2D. Un tel phénomène avait déjà été observé par Yao pour la silice⁴⁴.

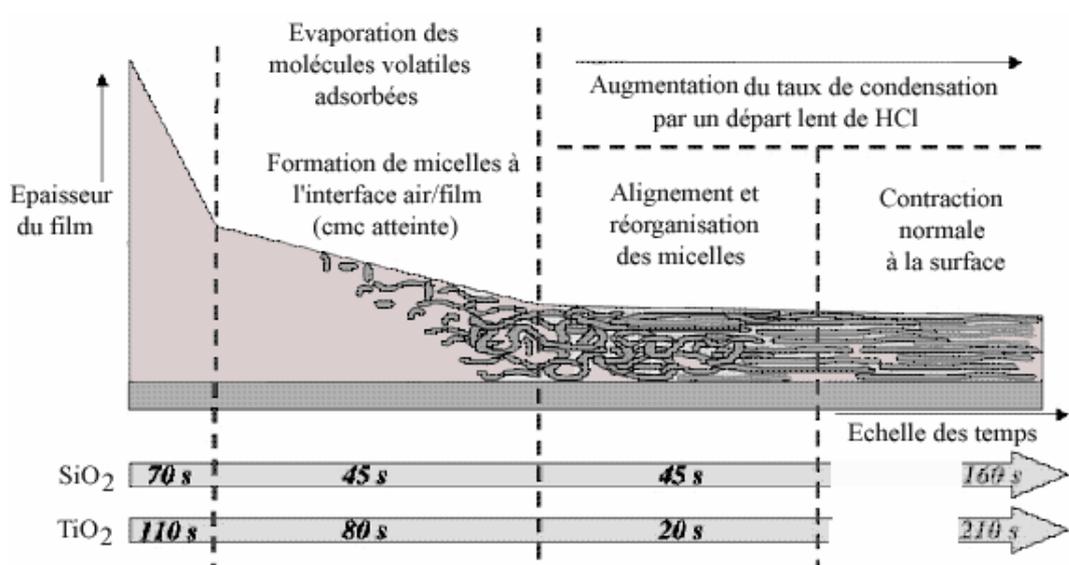


Figure III-9 : Formation des films minces mésostructurés d'après⁴³.

Il est important de noter qu'il peut exister une épaisseur critique en dessous de laquelle les films sont organisés sur toute leur épaisseur. Ce phénomène a été mis en évidence, dans le cas de la silice, par Sophie Besson⁴⁵. Au-delà, le domaine ordonné, dont la croissance débute à l'interface air-sol, est limité seulement à une partie de la couche comme schématisée sur la figure III-10.

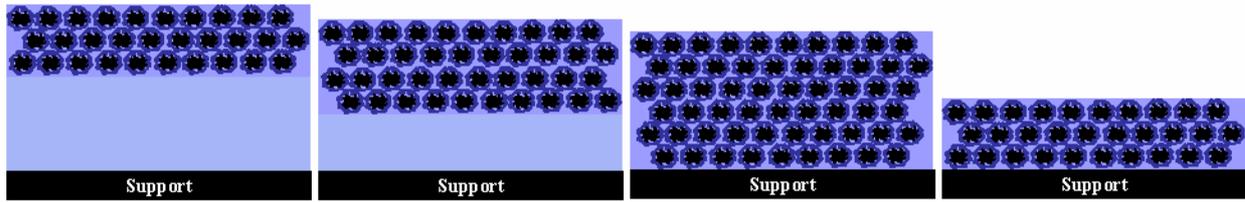


Figure III-10 : Evolution de l'étendue de la couche organisée en fonction de l'épaisseur totale des films⁴⁵.

III-2-2-2 Synthèse de couches minces de TiO_2 mésostructuré

Contrairement à l'obtention de SiO_2 mésostructuré en couches minces, dont les voies de synthèse sont assez aisées, et dont les mécanismes ont été très bien étudiés, le contrôle de la synthèse de TiO_2 mésostructuré en couches minces, est rendu délicat par la très grande réactivité des précurseurs utilisés comme TiCl_4 ou les alcoxydes.

Les premières descriptions de la préparation par voie sol-gel d'un film de TiO_2 mésoporeux ordonné ont été faites par Yang^{28,37}, puis Grosso *et al.*^{30,34} ont montré qu'il était très important de contrôler l'humidité lors du séchage des couches, et ont étudié le mécanisme de formation des films mésostructurés. Le dioxyde de titane formé était amorphe.

Le tableau III-2, résume les principaux résultats actuels sur des couches minces de TiO_2 à mésoporosité ordonnée. Sont précisés la nature du structurant et du précurseur utilisé, le type de mésostructure obtenue, des commentaires relatifs à la nature de la phase obtenue du dioxyde de titane, ainsi que la stabilité thermique de la mésostructure de la couche mince finale.

Référence	Structurant	Précurseur	Mésostructure	Commentaires
Yang ^{28,37}	P123 F127 EO ₇₅ BO ₄₅	Chlorures inorganiques	F ₁₂₇ et EO ₇₅ BO ₄₅ cubique P ₁₂₃ hexagonal 2D	Réticulation via un mécanisme non hydrolytique ou par l'eau atmosphérique.
Grosso ³⁰	F127 Brij 58	TiCl ₄	Hexagonal 2D Rectangulaire centré après calcination	Dépôt au trempé. L'eau et ions chlorure sont trop importants pour former une structure ordonnée stable après calcination à 350°C.
Hwang ⁴⁶	C _n H _{2n} +1EO _y n/y = 16/20 16/10 12/4	Nanoparticules obtenues à partir de TiCl ₄	C ₁₆ E ₂₀ : pseudo cubique C ₁₆ EO ₁₀ : hexagonal 2D C ₁₂ EO ₄ : lamellaire	Dépôt au trempé. Les nanoparticules préparées sont de l'anatase.
Yun ⁴⁷	P123	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Hexagonal 2D P _{m3n} cubique après séchage	Dépôt par centrifugation sur du verre. Les murs contiennent des nanocristaux d'anatase. Il y a perte de l'ordre après calcination
Alberius ⁴⁸	P123	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Lamellaire, hexagonal 2D Cubique I _{m3m}	Dépôt au trempé sur des lames de verre. ou sur des films polyester recouverts d'ITO. La phase cubique possède des murs d'anatase.
Frindell ⁴⁹	P123	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ EuCl ₃ .6H ₂ O	Cubique	Dépôt au trempé. Murs d'anatase nanocristalline dopée à l'euporium.
Yun ⁵⁰	P123	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Hexagonal 2D P _{m3n} , cubique	Transition de la phase cubique indéterminée à une phase hexagonale.
Crepaldi ⁵¹⁻⁵³	F127	TiCl ₄	cubique I _{m3m}	Mésostructure stable jusqu'à 570°C (TiO ₂). Murs d'anatase nanocristalline à partir de 400°C seulement.

Tableau III- 2 : Récapitulatif des publications sur les couches minces à base de TiO₂.

Comme on peut le voir à l'aide de ce tableau, aucune couche mince à base d'anatase et avec une mésostructure ordonnée n'a pu être obtenue à basse température. Certains résultats présentent des films ordonnés stables jusqu'à des températures supérieures à 500°C, mais malgré tout la phase anatase n'est obtenue qu'à partir de 400°C⁵¹⁻⁵³. Hwang⁴⁶ et son équipe ont, les premiers, tenté d'introduire des nanoparticules d'anatase, préalablement synthétisées, pour obtenir de manière plus simple et reproductible des films mésostructurés d'anatase. Mais les nanoparticules initiales étaient mal cristallisées et les tentatives pour obtenir l'anatase, ont abouti à l'effondrement de la structure au delà de 450°C.

III-3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'évolution des recherches sur les matériaux à base de TiO₂ mésostructuré sous forme de poudres et de couches minces. En comparaison avec les couches de silice mésostructurée, la préparation de couches de TiO₂ est plus délicate. Il semble par ailleurs plus difficile d'obtenir la phase anatase à basse température sans effondrement de la mésostructure.

Comme le montre cette analyse bibliographique, l'enjeu est de synthétiser de façon reproductible, des couches minces ordonnées, qui possèdent, à basse température la structure anatase. La stratégie adoptée pour l'étude expérimentale a été de partir de nanoparticules de TiO₂ anatase déjà formées à température ambiante et bien cristallisées, et de les mélanger avec des molécules amphiphiles pour obtenir au final des couches d'anatase mésostructurées. Dans la voie choisie, il est cependant nécessaire de veiller à ce que les particules d'anatase soient suffisamment petites pour ne pas gêner la formation des mésophases.

Bibliographie du Chapitre III

- (1) Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Letters to nature* **1992**, 359.
- (2) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlender, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- (3) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Journal of American Chemical Society* **1998**, 120, 6024.
- (4) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; R.Leon; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, 368, 317.
- (5) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 1176.
- (6) Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D.; Unger, K.; Schüth, F. *J. Chem. Soc., Chem.Com.* **1994**, 1387.
- (7) Idrissi-Kandri, N.; Ayral, A.; Klotz, M. *Materials Letters* **2001**, 50, 57.
- (8) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, 279, 548.
- (9) Boissière, C. Elaboration de silices mésoporeuses MSU-x: applications en chromatographie HPLC et membranes d'ultrafiltration, Thèse de l' Université Montpellier II, **2001**.
- (10) Klotz, M. Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes de silice à porosité ordonnée, Thèse de l'Université Montpellier II, France, **2000**.
- (11) Hyde, S. T. Identification of Lyotropic Liquid Crystalline mesophases. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Holmberg, K., Ed.; John Wiley & Sons, **2001**; pp 299.
- (12) Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J. *Ind.Eng.Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
- (13) Borisch, K.; Diele, S.; Göring, P.; Kresse, H.; Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, 529.
- (14) Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1996**, 35, 515.

- (15) Chu, B.; Zhou, Z. *Nonionic surfactants*, M.V. Nace ed.; Marcel Dekker: N.Y., **1996**.
- (16) Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbrich, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.
- (17) Kipkemboi, P.; Fogden, A.; Alfredsson, V.; Flodström, K. *Langmuir* **2001**, *17*, 5398.
- (18) Klotz, M.; Ayral, A.; Guizard, C.; Cot, L. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 663.
- (19) Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1995**, *34*, 2014.
- (20) Stone, V. F.; Davis, R. J. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1468.
- (21) Fröba, M.; Muth, O.; Reller, A. *Solid state ionics* **1997**, *101-103*, 249.
- (22) Ciesla, U.; Schuth, F. *Microporous and mesoporous materials* **1999**, *27*, 131.
- (23) Jones, D. J.; Aptel, G.; Brandhorst, M.; Jaquin, M.; Jimenez-Jimenez, J.; Jimenez-Lopez, A.; Maireles-Torres, P.; Piwonski, I.; Rodriguez-Castellon, E.; Zajac, J.; Rozière, J. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1957.
- (24) Thieme, M.; Schuth, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 193.
- (25) Blanchard, J.; Schuth, F.; Trens, P.; Hudson, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *39*, 163.
- (26) Yu, J. C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2280.
- (27) On, D. T. *Langmuir* **1999**, *15*, 8561.
- (28) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.
- (29) Kavan, L.; Rathousky, J.; Grätzel, M.; Shklover, V.; Zukal, A. *Journal of Physical Chemistry* **2000**, *104*, 1202.
- (30) Grosso, D.; Soler-Illia, G.J.d.A.A.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; Albouy, P.-A.; Brunet-Bruneau, A.; Balkenende, A.R. *Advanced Materials* **2001**, *13*, n°14, 1085.
- (31) Khushalani, D.; Ozin, G. A.; Kuperman, A. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1491.
- (32) Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Beltran-Porter, A.; Marcos, M.; Amoros, P. *Solid State Sciences* **2000**, *2*, 513.
- (33) Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltran-Porter, A.; Beltran-Porter, D.; Marcos, M. D.; Amoros *, P. *Solid State Sciences* **2000**, *2*, 405.
- (34) Soler-Illia, G.J.d.A.A.; Louis, A.; Sanchez, C. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 750.
- (35) Hirashima, H.; Imai, H.; Balek, V. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *285*, 96.
- (36) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 156.

-
- (37) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152.
- (38) Yue, Y.; Gao, Z. *Chem. Comm.* **2000**, 1755.
- (39) Peng, Z.; Shi, Z.; Liu, M. *Chem. Comm.* **2000**, 2125.
- (40) Ogawa, M.; Kikuchi, T. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1077.
- (41) Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Letters to nature* **1997**, *389*, 364.
- (42) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 579.
- (43) Grosso, D.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A. R.; Brunet-Bruneau, A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26*, 561.
- (44) Yao, N.; Ku, A. Y.; Nakagawa, N.; Lee, T.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1536.
- (45) Besson, S.; Gacoin, T.; Jacquiod, C.; Ricolleau, C.; Babonneau, F.; Boilot, J.-P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1331.
- (46) Hwang, Y.Y.; Lee, K.-C.; Kwon, Y.-U. *Chem. Commun.* **2001**, 1738.
- (47) Yun, H.-S.; Miyazawa, K.; Zhou, H.S.; Honma, I.; Kuwabara, M. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1377.
- (48) Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3284.
- (49) Frindell, K.L.; Bartl, M.H.; Popitsch, A.; Stucky, G.D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **2002**, *41*, 960.
- (50) Yun, H.-s.; Miyazawa, K.; Honma, I.; Zhou, H.; Kuwabara, M. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, *23*, 487.
- (51) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Sanchez, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 9.
- (52) Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4562.
- (53) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 109.

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation du sol d'anatase nanocristalline

<i>Chapitre IV</i>	<i>Élaboration et caractérisation du sol d'anatase nanocristalline</i>	<i>87</i>
IV-1	Choix du précurseur	87
IV-2	Préparation du sol d'anatase nanocristalline	88
IV-3	Détermination in situ de la structure des colloïdes de TiO ₂ dans l'hydrosol	91
IV-4	Détermination de la structure cristalline des colloïdes après séchage	92
IV-4-1	Etude de l'hydrosol sec	92
IV-4-2	Evolution structurale des poudres séchées	95
IV-5	Etude de la stoechiométrie de TiO ₂	97
IV-6	Détermination du gap de l'anatase nanocristalline	99
IV-7	Texture poreuse	100
IV-8	Conclusion	102
<i>Bibliographie du Chapitre IV</i>		<i>103</i>

Chapitre IV **Élaboration et caractérisation du sol d'anatase nanocristalline**

Les applications membranaires, requièrent l'élaboration de films sans défaut (homogènes et continus). Par rapport aux autres techniques de dépôts en couches minces couramment utilisées (évaporation, pulvérisation cathodique, CVD...), le procédé sol-gel a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et d'aboutir à des couches mésoporeuses ou microporeuses à forte porosité. Ce procédé se décompose en différentes étapes. Dans un premier temps, on prépare un sol formé de clusters ou de nanoparticules inorganiques dispersés dans une phase liquide. Les films sont obtenus par dip-coating, c'est à dire au trempé dans le sol, du substrat qui est ensuite retiré à vitesse constante. L'évaporation du solvant et la condensation se produisent alors simultanément et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après l'évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire pour consolider le matériau. La formation de couches mésostructurées à partir de sols hybrides contenant des nanoparticules d'oxydes et des molécules amphiphiles requiert une solution polaire, de préférence aqueuse, et des nanoparticules suffisamment petites pour pouvoir s'insérer dans la partie polaire des mésophases structurantes. Ce chapitre décrit la méthode de synthèse et les caractéristiques du sol d'anatase nanocristalline, utilisé pour préparer les couches minces et les membranes développées dans cette thèse.

IV-1 **Choix du précurseur**

Le précurseur le plus couramment utilisé pour la synthèse de TiO_2 anatase est le tétrachlorure de titane anhydre, TiCl_4 (tableau III-2). C'est un précurseur qui réagit très violemment avec l'eau. Il est très délicat de contrôler son hydrolyse et par voie de conséquence de préparer, de façon reproductible des sols colloïdaux. Par ailleurs, il faut considérer la présence de quatre ions chlorure résiduels apportés par atome de titane.

Par le procédé sol-gel, il est habituel de partir d'alcoxydes de formule générale $\text{Ti}(\text{OR})_4$, où R une chaîne alkyle ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). La synthèse, la chimie et les propriétés physiques des alcoxydes de titane ont été largement décrites notamment par Bradley et Mehrotra^{1,2}.

Dans notre cas, c'est l'isopropoxyde de titane, précurseur courant disponible commercialement, qui a été choisi.

IV-2 Préparation du sol d'anatase nanocristalline

Nous avons choisi une voie de préparation d'hydrosol, avec hydrolyse par un excès d'eau de l'alcoxyde de titane, en contrôlant et minimisant la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée pour la peptisation de façon à minimiser la quantité d'ions chlorure résiduels.

L'isopropoxyde de titane a donc été hydrolysé par addition sous une vive agitation, d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2 mol.L^{-1} . Le schéma de la préparation est présenté de la figure IV-1.

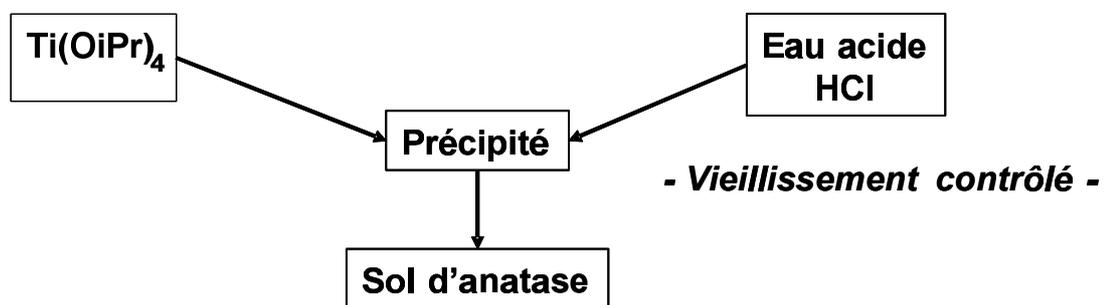


Figure IV-1 : Procédure de synthèse de l'hydrosol d'anatase.

Dans un premier temps, il y a formation d'un précipité (figure IV-2a). Après un vieillissement contrôlé dépendant des paramètres de la synthèse, il se produit une peptisation du précipité ce qui donne lieu à un sol transparent (figure IV-2b). Pour des vieillissements trop importants, on observe la précipitation d'un solide blanc (figure IV-2c).



Figure IV-2 : Evolution du sol ; (a) sol initial, (b) sol après 3h de vieillissement, (c) sol après 8 heures de vieillissement.

Les différentes étapes de la synthèse ont été optimisées en jouant sur différents paramètres, tout d'abord, sur la concentration en titane dans le sol, $[Ti]$, avec une variation entre $0,5 \leq [Ti] \leq 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Le rapport molaire entre HCl / Ti, noté a , a été testé dans un intervalle compris entre 0,5 et 2,0. Un autre paramètre important est le rapport H_2O/Ti , le taux d'hydrolyse h . Le domaine exploré a été $6 \leq h \leq 30$. Enfin, pour la température, θ , l'intervalle $[20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}]$ a été étudié. Notre stratégie a été d'optimiser ces paramètres de façon à diminuer au maximum a , pour avoir un sol contenant le moins possible d'ions chlorure tout en conservant un sol stable d'anatase. Les différents paramètres finalement retenus sont regroupés dans le tableau IV-1.

Concentration finale en Ti du sol	$[Ti] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
Rapport HCl/Ti	$a = 1$
Taux d'hydrolyse	$h = 20$
Température d'hydrolyse et vieillissement du sol	$\theta = 30^\circ\text{C}$

Tableau IV-1 : Paramètres de synthèse de l'hydrosol d'anatase nanocristalline.

L'étude de la stabilité et du vieillissement du sol a été faite grâce à la diffusion quasi-élastique de la lumière (DQL). Elle nous a permis de suivre l'évolution de la taille des colloïdes en fonction du temps de vieillissement après l'hydrolyse acide.

La figure IV-3 présente l'évolution du rayon hydrodynamique moyen, R_H , en fonction du temps. Avec les conditions de synthèse sélectionnées, on peut voir sur le graphique de la figure IV-3, que la peptisation du précipité initial se produit 2 heures après l'hydrolyse. On remarque que le sol reste stable pendant plus de 2 heures. Pendant tout ce temps, R_H reste stable, et quasiment égal à 6 nm. Un paramètre influence très fortement la stabilité et l'obtention d'un sol transparent : la température. En effet, on a pu définir que l'intervalle de stabilité diminuait quand la température augmentait et qu'au-delà de 35°C, ce palier disparaissait. De même, pour des températures inférieures à 20°C, on n'observe pas de sol transparent.

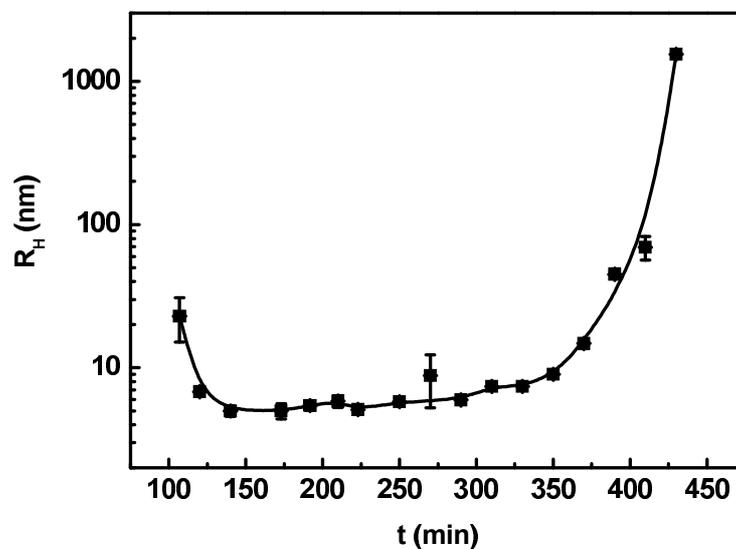


Figure IV-3 : Evolution du rayon hydrodynamique en fonction du vieillissement.

Dans les conditions de synthèse choisies, basse température et faible proportion d'acide, d'après Jolivet³, il est possible d'obtenir de l'anatase. C'est ce qui va être confirmé dans les paragraphes suivants.

IV-3 Détermination in situ de la structure des colloïdes de TiO₂ dans l'hydrosol

La structure des particules a été déterminée in situ par spectroscopie Raman, ($\lambda = 632,8$ nm, résolution = 2 cm⁻¹, logiciel d'exploitation LabRam). Les formes anatase et rutile ont été largement étudiées en spectroscopie Raman. Cette technique est appropriée car ces deux structures donnent lieu à des spectres différents⁴⁻⁶. Les bandes caractéristiques de l'anatase et du rutile sont présentées dans le tableau IV-2.

Anatase	154 cm⁻¹ intense	400 cm ⁻¹ faible	515 cm ⁻¹ faible	629 cm ⁻¹ faible
Rutile	151 cm ⁻¹ faible	256 cm ⁻¹ faible	436 cm⁻¹ intense	612 cm⁻¹ intense

Tableau IV-2 : Bandes caractéristiques des formes anatase et rutile de TiO₂.

Le spectre du sol après trois heures de vieillissement est présenté sur la figure IV-4. Ce spectre présente quatre bandes localisées à 154 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 520 cm⁻¹, et 620 cm⁻¹ attribuées à la forme anatase. La formation de l'anatase est en accord avec les conditions de synthèse choisies : faible température et faible acidité ($[\text{HCl}] < 2$ mol.L⁻¹)³. On peut remarquer sur le spectre, deux bandes supplémentaires pointées à 370 et 495 cm⁻¹, associées à l'isopropanol produit lors de l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane. On a aussi reporté sur la figure IV-4, le spectre de la poudre obtenue par séchage du sol à température ambiante. Les mêmes bandes relatives de l'anatase sont observées. En revanche, les bandes de l'isopropanol ont disparu avec le séchage.

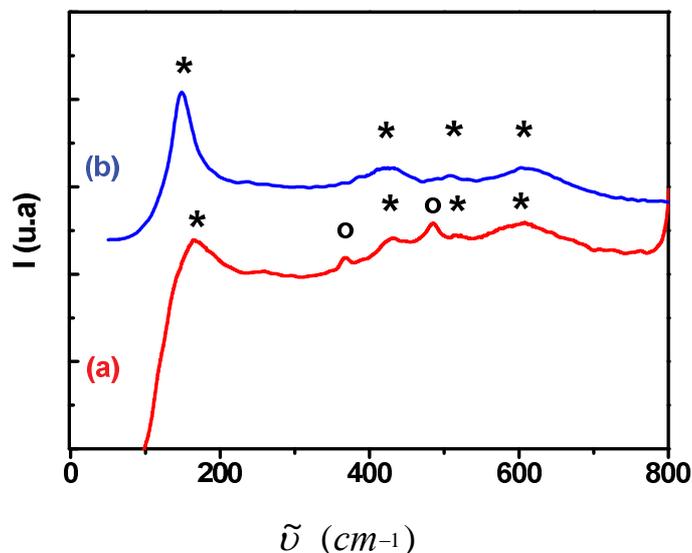


Figure IV-4 : (a) Spectre Raman du sol vieilli 3 heures ; (b) de la poudre issue du séchage de ce même sol à 25°C (* anatase ; o isopropanol).

L'évolution de la structure cristalline des particules en fonction du vieillissement du sol a été suivie également par spectroscopie Raman. Il ne semble pas y avoir de changement au niveau de la position des bandes, ou apparition de nouvelles bandes caractéristiques du rutile, les bandes de l'isopropanol empêchant de voir cette évolution. Cette technique n'est pas appropriée dans notre cas pour suivre in situ le vieillissement du sol.

IV-4 Détermination de la structure cristalline des colloïdes après séchage

IV-4-1 Etude de l'hydrosol sec

La structure cristalline des colloïdes, après séchage à température ambiante d'un sol vieilli 3 heures, a été réalisée par des mesures en diffraction des rayons X. Le diffractogramme correspondant est donné sur la figure IV-5. Il présente des pics de faible intensité et larges, associés à de toutes petites cristallites, en comparaison du diffractogramme de la même poudre traitée thermiquement à 150°C. La position de ces maxima est en accord avec celle des pics de l'anatase reportés dans la littérature⁷.

Une évaluation de la taille des cristallites, L , a été faite en utilisant la formule de Scherrer⁸, en supposant les cristallites sphériques :

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{IV-1}$$

où λ est la longueur de la raie K_{α} du cuivre (1,54 Å), β , la largeur à mi-hauteur du pic en radian, et L , exprimé en Angstrom.

Ainsi nous avons trouvé, à partir de la largeur des pics, une taille de 4,5 nm pour les cristallites obtenues à partir du sol séché. La taille est inférieure à celle déterminée en DQL (~12 nm). Il a été montré que les diamètres hydrodynamiques mesurés pour des colloïdes dispersés dans l'eau sont toujours supérieurs à la taille des particules solides, car ils tiennent compte de la double couche de surface⁹. On peut en déduire que les nanoparticules détectées par DQL correspondent bien aux nanocristallites d'anatase mises en évidence en diffraction des rayons X.

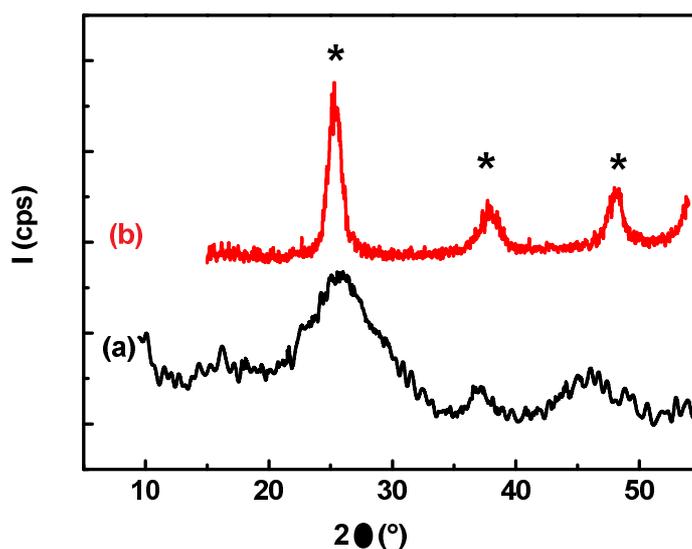


Figure IV-5 : Diffractogrammes pour (a) la poudre à 25°C, (b) la poudre traitée à 150°C ;
* pics caractéristiques de l'anatase.

L'utilisation de la diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la présence d'anatase dans le sol vieilli 3 heures.

Nous avons utilisé cette même technique pour déterminer la structure cristalline des particules obtenues pour des vieillissements plus importants. Les conditions opératoires choisies pour le séchage (figure IV-6, maximisation du rapport surface sur volume) ont permis de réduire le temps de séchage à température ambiante afin d'éviter un vieillissement supplémentaire.

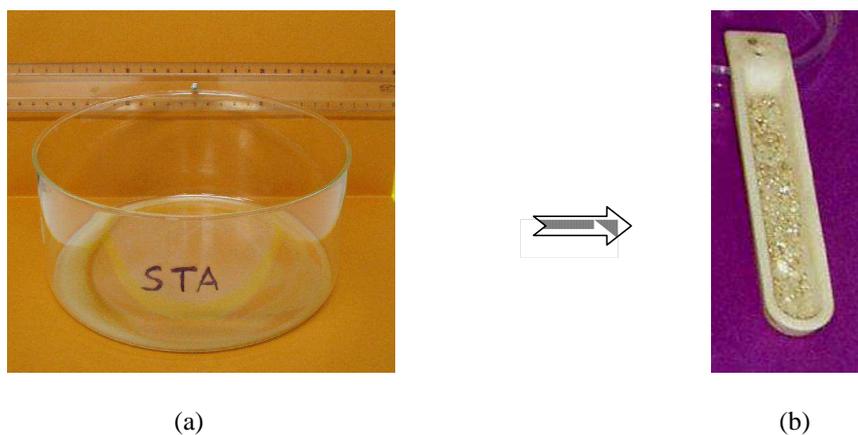


Figure IV-6 : Séchage en couche épaisse à température ambiante ;
(a) séchage en couche épaisse dans un cristallisoir, (b) récupération de fragments de gel sec.

En comparant les diffractogrammes obtenus sur des sols séchés pour différents temps de vieillissement en solution avec des diffractogrammes de référence^{7,10}, on a pu voir qu'à partir de 8 heures après l'hydrolyse, on mettait en évidence un mélange d'anatase et de rutile (figure IV-7).

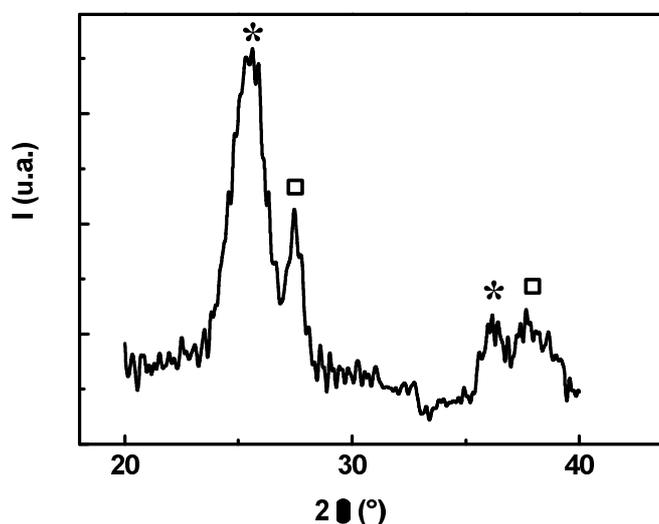


Figure IV-7 : Diffractogramme de la poudre obtenue à partir du sol vieilli pendant 8 heures ;
* anatase, ■ rutile.

Ce phénomène de dissolution et recristallisation d'un oxyde en solution avait déjà été observé et rapporté pour l'alumine¹¹ avec la cristallisation de la bayerite (Al(OH)₃) à partir d'un sol de boehmite (AlO(OH)₃).

En couplant les observations faites en DQL et celles obtenues par diffraction des rayons X, il est possible de déterminer l'intervalle de temps pendant lequel le sol synthétisé est stable quant à la taille de ses particules et formé avec la phase anatase seule. Cette plage de vieillissement est comprise entre 3 et 6 heures après l'hydrolyse. Nous ne considérerons, pour la suite de l'étude, que des hydrosols obtenus après un vieillissement de 3 heures.

IV-4-2 Evolution structurale des poudres séchées

Nous avons étudié l'évolution structurale d'un hydrosol vieilli pendant 3 heures et séché à température ambiante pendant 24 heures. L'évolution des diffractogrammes des rayons X avec la température de traitement thermique (vitesse de montée: 2°C.min⁻¹, palier de 15 min ; pas des paliers : 50°C) est donnée sur la figure IV-8.

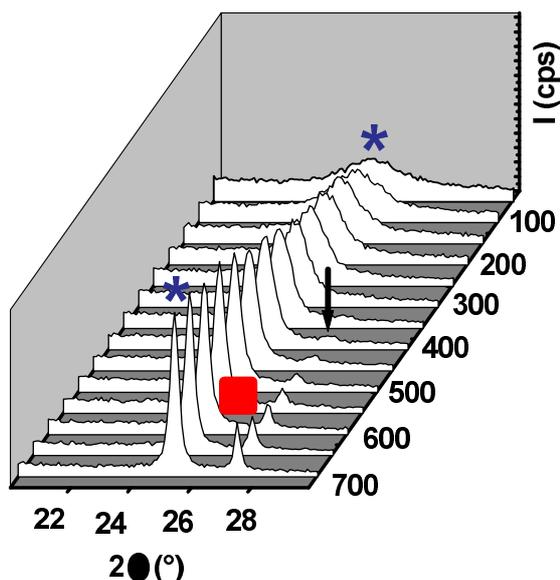


Figure IV-8 : Evolution en fonction de la température du diffractogramme des rayons X de la poudre issue du séchage d'un hydrosol vieilli 3 heures ;

* anatase, ■ rutile.

On peut voir ainsi que la phase anatase est stable jusqu'à 400°C. Au-delà de cette température, les pics de la phase rutile apparaissent.

La détermination de la taille des cristallites est un paramètre très important à maîtriser. En effet, il a été montré que la taille optimale des cristallites en terme de photoactivité, doit être comprise entre 6 nm et 10 nm¹². Ceci s'explique par le fait que des tailles de cristallite trop petites favorisent la recombinaison de surface alors que des tailles plus grandes sont moins efficaces (surfaces spécifiques plus faibles). A partir des diffractogrammes et en utilisant la formule de Scherrer, nous avons déterminé la taille des cristallites en fonction de la température du traitement thermique. Ces résultats sont présentés sur la figure IV-9.

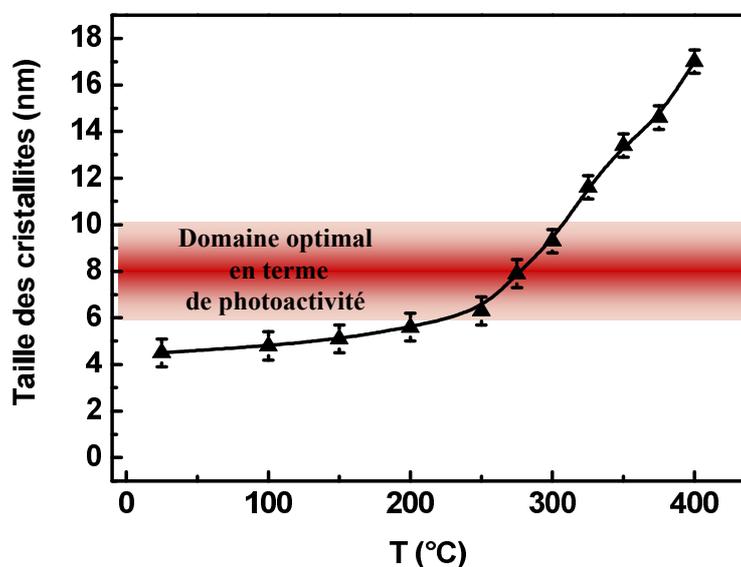


Figure IV-9 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination.

La croissance des cristallites est faible à basse température. Elle devient importante à partir de 250°C. Si l'on désire avoir une activité photocatalytique optimale, la température du traitement thermique d'un sol brut (sans tensioactif) devra donc se faire idéalement dans une gamme de température très restreinte : $250^{\circ}\text{C} < T < 325^{\circ}\text{C}$. Nous n'avons pas tracé la courbe au-delà de 400°C puisqu'il se produit ensuite le changement de phase anatase - rutile.

IV-5 Etude de la stoechiométrie de TiO₂

Les travaux de Parker et Siegel^{5,6}, ont montré que la position de la bande Raman caractéristique de l'anatase et située autour de 150 cm⁻¹, pouvait être associée à la déficience en oxygène de l'oxyde de titane TiO_{2-x} (figure IV-10). Il a été aussi mis en évidence que la localisation de cette bande n'était pas directement corrélée à la taille des cristallites de TiO₂¹³.

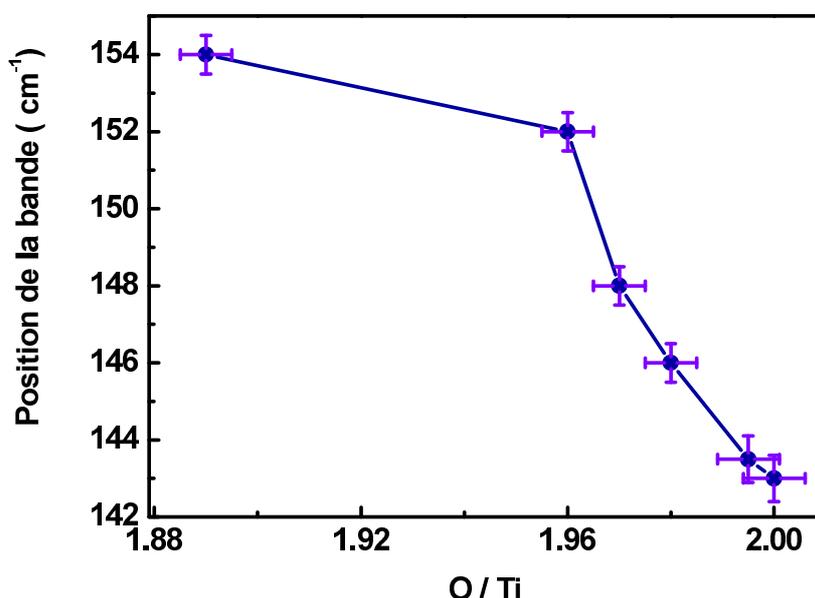


Figure IV-10 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la position de la bande principale de l'anatase en spectroscopie Raman (d'après ⁶).

Nous avons suivi l'évolution du spectre Raman de la poudre issue du sol séché, en fonction du traitement thermique. Nous avons observé un décalage des bandes du TiO₂ anatase, vers les plus faibles nombres d'onde (figure IV-11). Ce décalage est particulièrement marqué pour la bande initialement centrée autour de 153 cm⁻¹, et qui se décale progressivement vers la fréquence typiquement observée pour de l'anatase bien cristallisée et stœchiométrique, située à 141 cm⁻¹.

Ainsi, en relevant la position du pic Raman pour chaque température, nous avons pu déterminer l'évolution de la stœchiométrie, de l'oxyde de titane en fonction de la température du traitement thermique. Cette détermination est basée sur l'hypothèse de l'applicabilité de la relation établie par Parker et Siegel. Une confirmation expérimentale par une autre technique

reste nécessaire pour vérifier ces valeurs de non stœchiométrie. L'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique pourrait permettre par exemple de quantifier la présence d'ions Ti^{3+} paramagnétiques.

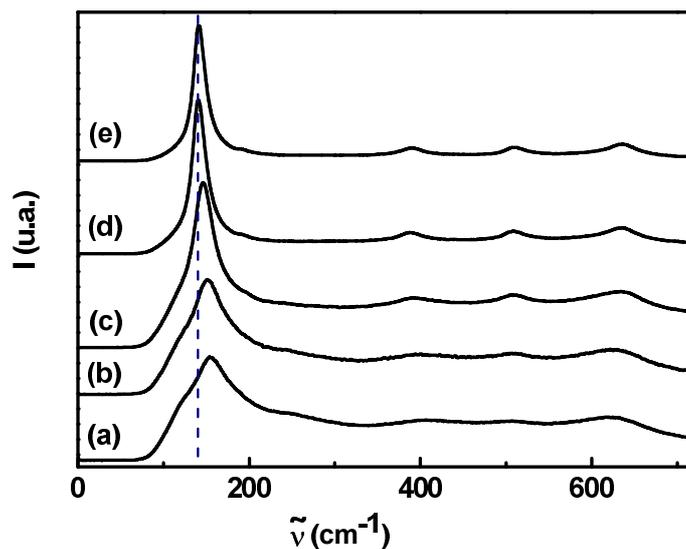


Figure IV-11 : Evolution du spectre Raman de l'anatase en fonction de la température du traitement thermique ; (a) 50 °C ; (b) 100°C ; (c) 150°C ; (d) 250 °C ; (e) 350°C.

Le dioxyde de titane stœchiométrique, TiO_2 , est obtenu à partir d'environ 300°C (figure IV-12).

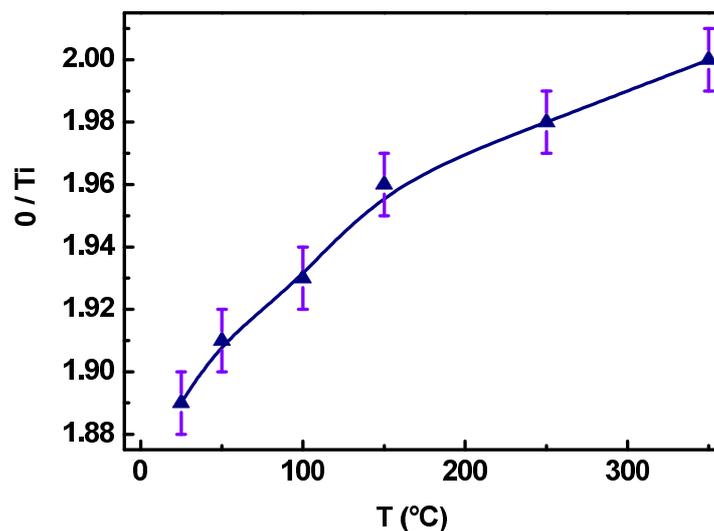


Figure IV-12 : Evolution de la stœchiométrie en fonction de la température du traitement thermique.

IV-6 Détermination du gap de l'anatase nanocristalline

Comme cela a été expliqué dans la partie bibliographique, un paramètre important à déterminer est le gap de l'anatase. En effet, sa valeur déterminera les possibles applications photocatalytiques des couches minces obtenues, pour leur utilisation avec la lumière solaire.

Pour réaliser le spectre UV - visible de l'anatase synthétisée, nous nous sommes servi d'un spectromètre à double faisceau UVIKON923 (Kontron Instruments). La résolution de l'appareil est de 2 nm. La poudre de sol séchée a été dispersée dans des pastilles de KBr (1% en masse).

Un fort accroissement dans l'absorbance est observé entre 400 nm et 350 nm sur le spectre UV (figure IV-13). On peut remarquer qu'un décalage vers les grandes longueurs d'onde se produit lorsqu'il y a augmentation de la température du traitement thermique.

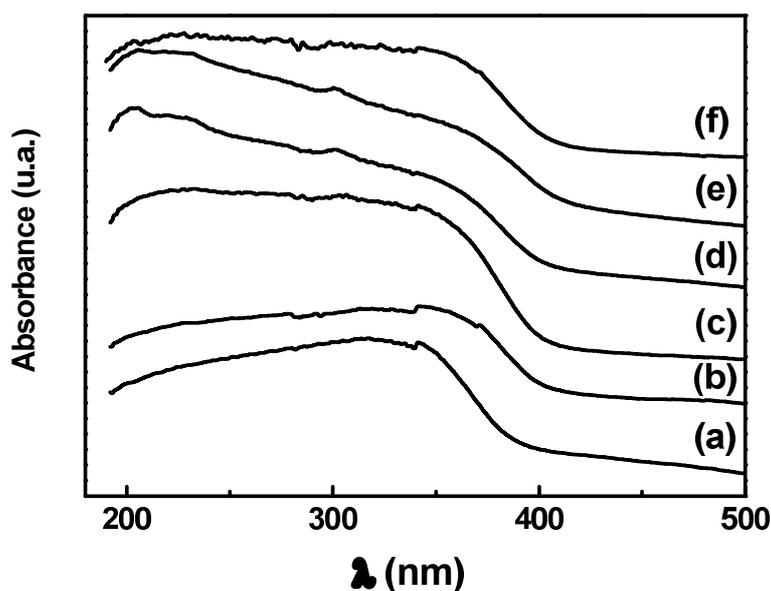


Figure IV-13 : Evolution du spectre de l'anatase traité à différentes températures ; (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 150°C, (d) 200°C, (e) 250°C, (f) 350°C.

Ce phénomène est plus clairement mis en évidence si l'on trace l'évolution de la position du maximum de la dérivée de l'absorbance ($dA/d\lambda$) en fonction de la température (figure IV-14). Ce maximum correspond à la position du point d'inflexion des courbes d'absorbance de la figure IV-13. Bien que le gap du matériau ne soit pas directement déductible de la valeur ($dA/d\lambda$), cette courbe est indicative de son évolution avec la température.

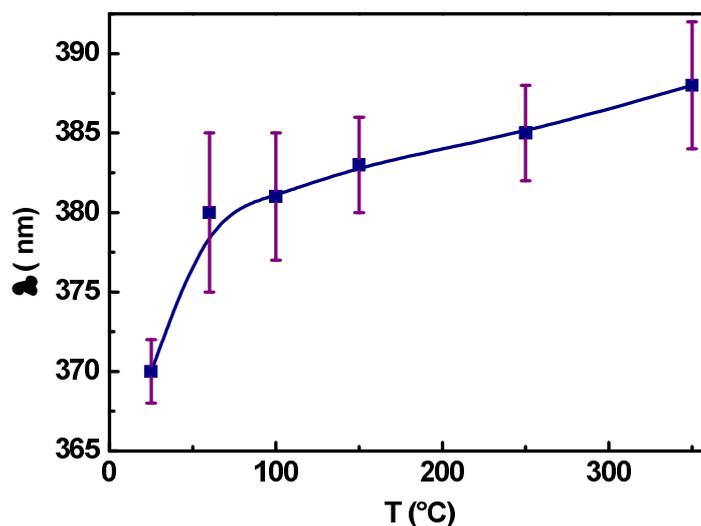


Figure IV-14 : Evolution de la position du maximum de la dérivée de l'absorbance ($dA/d\lambda$) en fonction de la température.

On peut remarquer que l'allure de la courbe de la figure IV-14, rappelle celle observée pour l'évolution de la stœchiométrie O/Ti (figure IV-12).

IV-7 Texture poreuse

La texture poreuse du sol brut séché puis traité thermiquement a été analysée à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K. Les méthodes BET et BJH ont été appliquées pour déterminer respectivement la surface spécifique, S_{BET} , et le diamètre moyen des pores¹⁴. Les mesures ont été faites sur un appareil volumétrique conventionnel (Micromeritics ASAP 2010). L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du solide traité à 350°C est présentée sur la figure IV-15.

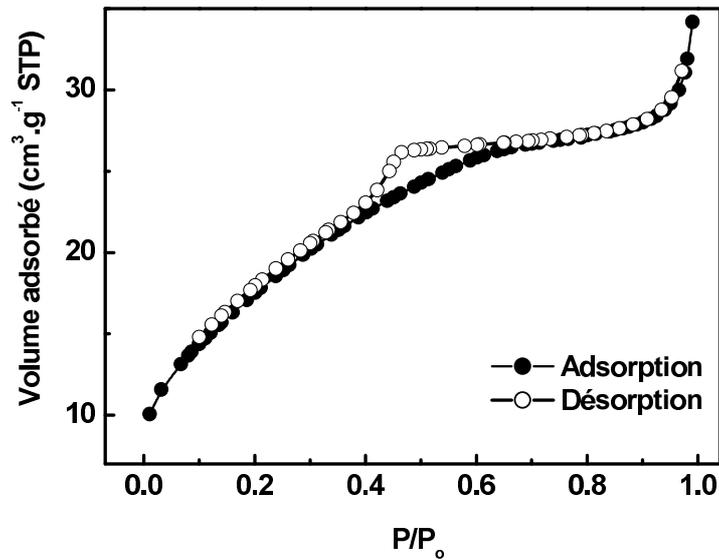


Figure IV-15 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote après traitement thermique à 350°C.

Il s'agit d'une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis liée à la présence de mésoporosité¹⁴. La surface spécifique développée est $S_{\text{BET}} = 26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est assez faible comparé à la surface potentiellement développée pour les nanocristallites d'anatase indiquant ainsi la formation d'agrégats compacts. En supposant que les cristallites sont sphériques de diamètre L , la surface spécifique S_{Sp} , théoriquement développée est donnée par la relation IV- 2. On obtient alors pour la poudre à 350°C une surface spécifique de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

$$S_{\text{Sp}} = \frac{6}{\rho_{\text{anatase}} \times L} \quad \text{IV- 2}$$

Le diamètre moyen des pores, estimé d'après la branche d'adsorption de l'isotherme, est de 3,5 nm. En revanche, la distribution de la taille des pores est très étalée. La porosité est faible, de l'ordre de 7 % en accord avec la remarque préalable sur la surface spécifique.

IV-8 Conclusion

Nous avons montré que l'on était capable de préparer, à basse température, par un contrôle des paramètres de synthèse comme le taux d'hydrolyse, la quantité d'acide ajoutée et la température de synthèse, des nanoparticules d'anatase en dispersion stable pendant environ trois heures. L'étude structurale des poudres séchées a montré que la taille des nanoparticules de dioxyde de titane permettrait d'envisager des propriétés photocatalytiques attractives.

L'utilisation du sol pour la synthèse de couches mésostructurées peut être envisagée puisque les nanoparticules constitutives sont suffisamment petites pour ne pas perturber l'auto-assemblage des molécules amphiphiles structurantes.

Bibliographie du Chapitre IV

- (1) Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Metal alkoxides*; Academic Press: London, **1968**.
- (2) Turova, N. Y.; Turevskaya, E. P.; Kessler, V. G.; Yanovskaya, M. A. *The Chemistry of Metal alkoxides*; Kluwer, **2002**.
- (3) Jolivet, J. P. De la solution à l'oxyde; InterEditions/CNRS, Ed. : Paris, **1994**.
- (4) Chang, C.R.; Huang, Y.S. *Journal of Raman spectroscopy* **1998**, *29*, 97.
- (5) Parker, J.C.; Siegel, R.W. *J.Mater.Res.* **1990**, *5*, 1246.
- (6) Parker, J.C.; Siegel, R.W. *App. Phys. Lett.* **1990**, *55*, 943.
- (7) Joint Committee on Powder Diffraction Standards. In *Card No. 21-1276*.
- (8) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. *J. App. Cryst.* **1978**, *11*, 102.
- (9) Ayrál, A.; Phalippou, J. *J. Eur. Ceram. Soc* **1990**, *6*, 179.
- (10) Joint Committee on Powder Diffraction Standards. In *Card No. 21-1272*.
- (11) Bye, G. C.; Robinson, J. G. *Kolloid Z.Z. Polym.* **1964**, *198*, 53.
- (12) Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871
- (13) Melendres, C.A.; Narayanasamy, A.; Maroni, V.A.; Siegel, R.W. *J.Mater.Res.* **1989**, *4*.
- (14) Lowell, S.; Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity* : London, **1984**.
- (15) Klotz, M.; Ayrál, A.; Guizard, C.; Cot, L. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 879.
- (16) Bosc, F.; Ayrál, A.; Albouy, P.-A.; Guizard, C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2463.

Chapitre V

*Couches minces et
membranes
mésostructurées à
base
d'anatase
nanocristalline*

Chapitre V Couches minces et membranes mésostructurées à base d'anatase nanocristalline	107
V-1 Conditions expérimentales	107
V-1-1 Elaboration des sols hybrides	107
V-1-2 Réalisation des dépôts	108
V-1-3 Elimination de la mésophase empreinte	110
V-2 Couches minces à mésostructure hexagonale 2D	113
V-2-1 Etude structurale de la couche P70	113
V-2-2 Evolution thermique de la couche mésostructurée	116
V-2-2-1 Evolution de la structure cristalline des murs	116
V-2-2-2 Stabilité thermique de la mésostructure	118
V-2-3 Etude de la texture poreuse	122
V-2-4 Effet de la composition	125
V-3 Couches minces à mésostructure cubique	128
V-3-1 Etude structurale de la couche F67	128
V-3-2 Evolution thermique de la couche mésostructurée	130
V-3-2-1 Evolution de la structure cristalline des murs	130
V-3-2-2 Stabilité thermique de la mésostructure	132
V-3-3 Etude de la texture poreuse	133
V-3-4 Effet de la composition	135
V-4 Conclusion générale sur les couches mésostructurées	136
Bibliographie du Chapitre V	137

Chapitre V Couches minces et membranes mésostructurées à base d'anatase nanocristalline

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de couches minces et de membranes mésostructurées, issues de l'hydrosol d'anatase nanocristalline présentant les paramètres de synthèse optimisés. Les conditions générales de préparation et de dépôt de l'hydrosol contenant les molécules amphiphiles de type copolymères triblocs seront d'abord décrites. Nous développerons ensuite la caractérisation des films mésostructurés résultant de l'effet d'empreinte de mésophases.

V-1 Conditions expérimentales

V-1-1 *Elaboration des sols hybrides*

Les amphiphiles de type copolymère triblocs P123 : $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ et F127 : $(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$ (fournis par BASF) ont été choisis car leurs mésophases possèdent une partie polaire suffisamment grande pour permettre l'insertion des nanoparticules d'anatase^{1,2}. Le copolymère préalablement dissous dans de l'éthanol absolu est ajouté dans l'hydrosol d'anatase sous agitation. Le volume d'éthanol ajouté, doit être minimal pour éviter de diminuer la viscosité du sol hybride obtenu, paramètre important pour l'épaisseur des couches déposées. Il correspond au volume nécessaire pour dissoudre complètement le copolymère. Ce volume dépend de la composition désirée en amphiphile et se situe dans la gamme 1,7 – 5 mL d'éthanol par gramme de copolymère. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 1 heure avant d'être déposé sur substrat, dans une enceinte fermée à humidité contrôlée (**HR** = 98%). Ce paramètre HR, est très important pour l'obtention de couches parfaitement ordonnées, comme cela a déjà été montré pour la silice et le dioxyde de titane³⁻⁸.

Pour examiner les conditions de formation de couches mésostructurées en fonction de la quantité de copolymère choisie, nous avons utilisé comme paramètre de synthèse, la fraction volumique de copolymère ϕ , dans la couche après élimination de l'eau, de l'éthanol

et de l'isopropanol issu de l'hydrolyse^{1,2}. Nous avons fait varier ϕ_v entre 50 % et 80 %, ce qui correspond au domaine hexagonal colonnaire du diagramme eau-P123⁹. De même, pour le copolymère triblocs F127, ϕ_v a été étudié entre 55 % et 74 %, ce qui correspond au domaine cubique du diagramme eau-F127 (figure III-6). Dans la suite du manuscrit, on notera les échantillons **PX** ou **FX**, obtenus à partir d'une fraction volumique **X** de P123 ou F127. Les compositions principalement étudiées sont celles donnant les couches minces de meilleure qualité en terme de mésostructure ordonnée. Elles correspondent aux échantillons P70 ($\phi_v = 70$ %) et F67 ($\phi_v = 67$ %).

V-1-2 Réalisation des dépôts

Pour obtenir des couches minces mésostructurées, on a utilisé le sol hybride vieilli pendant 1 heure après l'ajout du copolymère triblocs, de façon à bien l'homogénéiser. Ce sol a été déposé sur différents types de substrats plans : lames de verre, plaques de silicium, et différents types de supports poreux en vue de réaliser des membranes (support en Al_2O_3 de taille de pore de 1,8 μm ou 5 nm pour la couche de surface, et des supports en ZrO_2 avec une taille de pore moyenne de 3 nm pour la couche de surface). La méthode de dépôt utilisée est le dépôt au trempé, ou "dip-coating". Le dispositif est présenté sur la figure V-1.

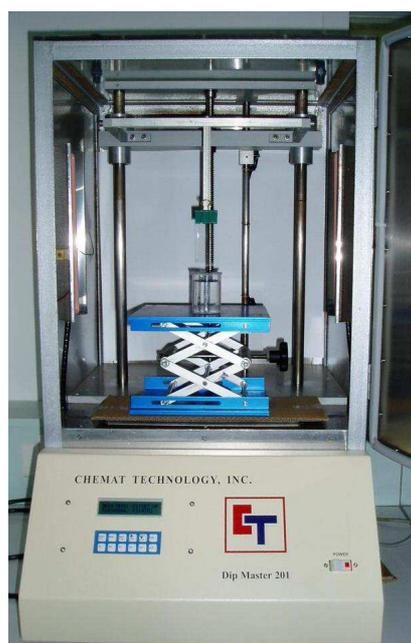


Figure V-1 : Dispositif expérimental de dépôt au trempé.

Il est constitué par une enceinte hermétique qui permet de contrôler l'humidité lors du séchage, dans laquelle se trouve le système de tirage. Les dépôts y ont été maintenus à température ambiante pendant 24 heures, avant leur traitement thermique.

La vitesse de tirage a été fixée à $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, l'épaisseur du dépôt augmentant avec la vitesse de tirage. Les couches obtenues sans ajout de copolymère sont présentées sur les micrographies de la figure V-2. Si on effectue un dépôt à partir d'un tel sol brut, avec une vitesse de tirage supérieure à $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, les couches obtenues se décollent et sont craquelées (figure V-2a). Pour des vitesses de dépôt inférieures ou égales à $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, la couche est de très faible épaisseur ($< 10 \text{ nm}$) et très difficile à observer par microscopie électronique à balayage (figure V-2b). La réalisation de deux dépôts successifs permet d'augmenter cette épaisseur (figure V-2c).

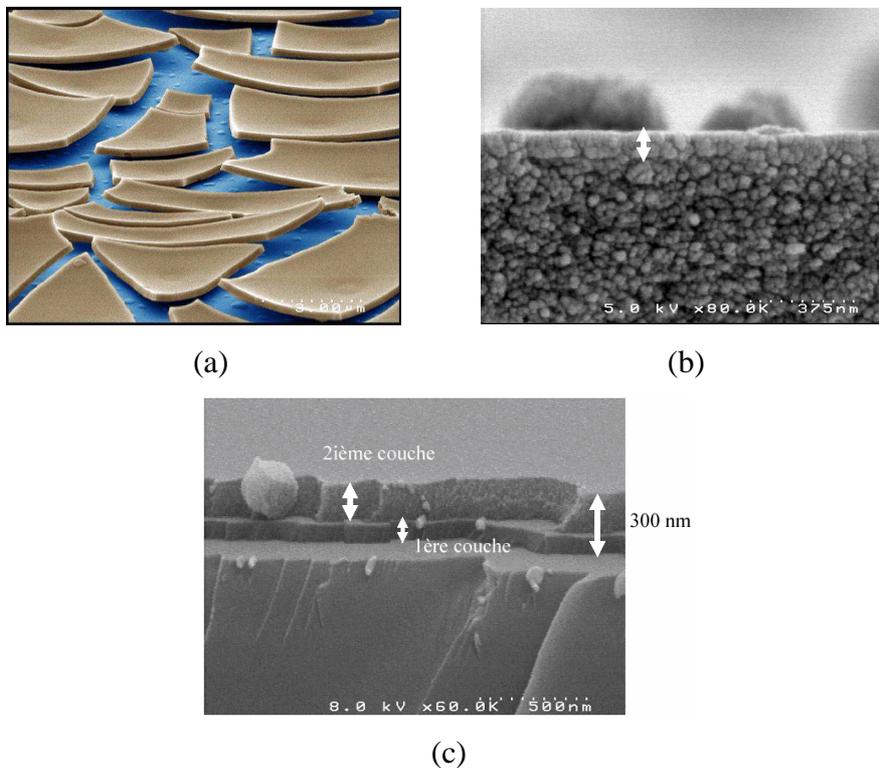


Figure V-2 : Vue en coupe au microscope électronique à balayage (MEB) de couches minces d'anatase sans copolymère et traitées à 350°C ; (a) couche de TiO_2 sur support de verre – vitesse de tirage $50 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) monocouche sur un support plan en Al_2O_3 5 nm - vitesse de tirage $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) bicouche sur lame de verre - vitesse de tirage $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

La morphologie des couches minces obtenues pour les sols hybrides, P70 et F67, est illustrée par les images MEB de la figure V-3. Ces couches sont sans défaut et homogènes aussi bien sur des supports denses que poreux.

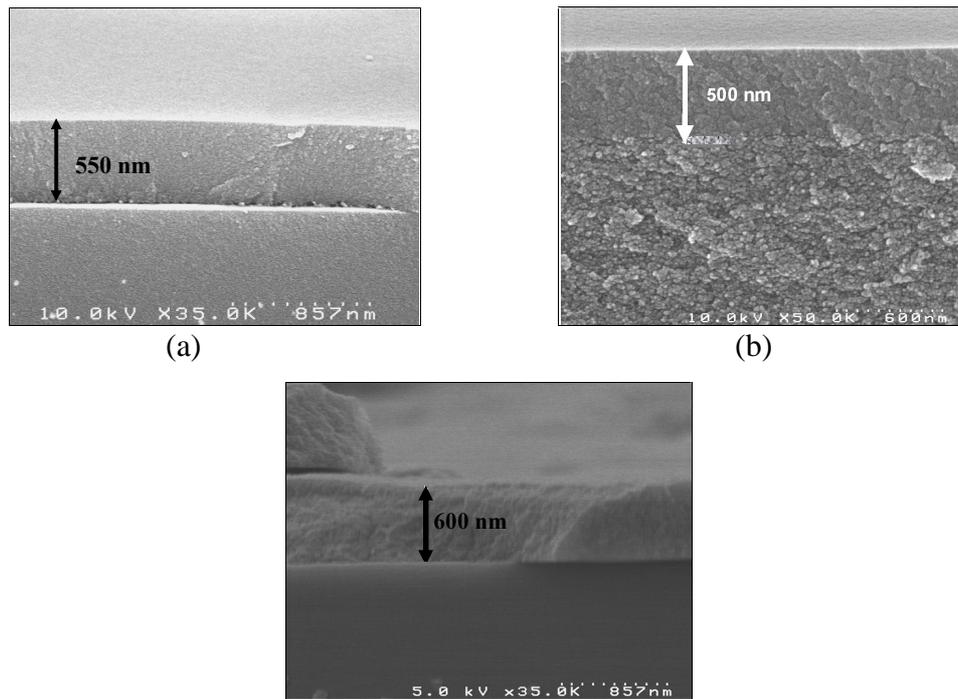
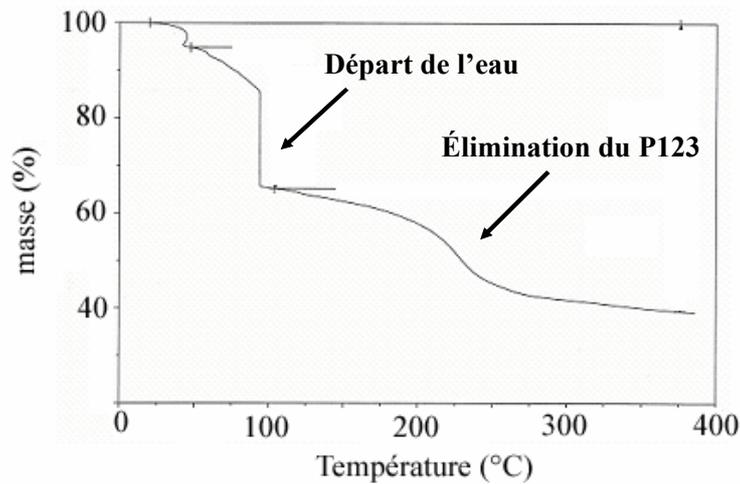


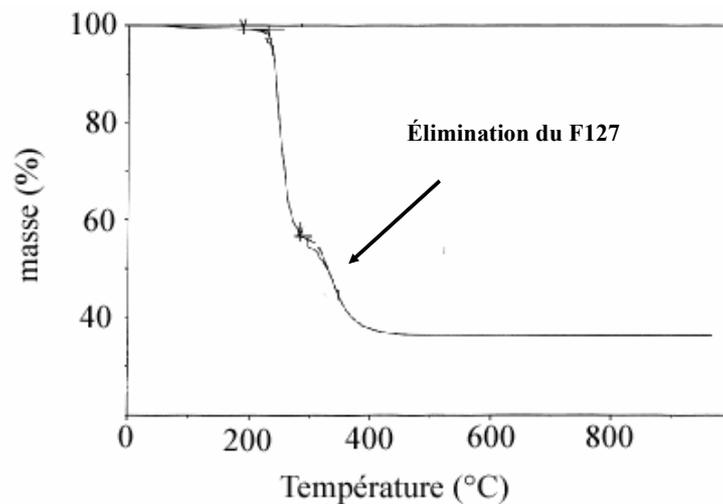
Figure V-3 : Vues en coupe au MEB ; des couches minces de P70 traitées à 350°C
(a) sur lame de verre, (b) sur support plan poreux en Al_2O_3 5 nm;
(c) des couches minces F67 traitées à 400°C sur lame de verre.

V-1-3 Elimination de la mésophase empreinte

Nous avons déterminé la température à laquelle les amphiphiles étaient complètement éliminés par dégradation thermique. Pour cela nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG) sur des poudres issues du séchage des sols hybrides, P70 et F67. Les expériences, réalisées sous flux d'air, ont montré les évolutions de la perte de masse en fonction de la température, données en figure V-4. L'analyse a été faite avec la montée en température asservie à la perte en masse.



(a)



(b)

Figure V-4 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température sous flux d'air ;
(a) poudre P70 humide, (b) poudre F67 sèche.

Cette analyse thermique montre une élimination complète du P123 pour une température de l'ordre de 350°C. Pour le F127, cette élimination est obtenue autour de 400°C. Nous avons donc mis en place pour P123, le traitement thermique présenté sur la figure V-5. Pour le F127, le cycle est identique mis à part que le dernier palier se fait à 400°C au lieu de 350°C.

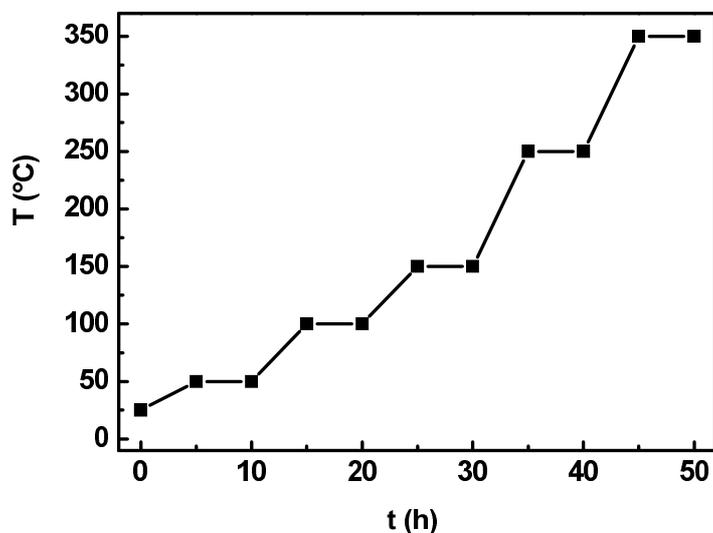


Figure V-5 : Traitement thermique utilisé pour l'élimination thermique du P123.

Un autre mode d'élimination du copolymère à plus basse température a été appliqué en utilisant les propriétés photocatalytiques de l'anatase. Les plaques ont été irradiées sous UV pendant 1 minute sur chaque face (le descriptif du montage de photocatalyse utilisé sera présenté en détail dans la partie C du manuscrit). Pour contrôler l'efficacité du traitement, on a observé le spectre IR de la couche avant et après l'irradiation UV. Les deux spectres sont présentés sur la figure V-6.

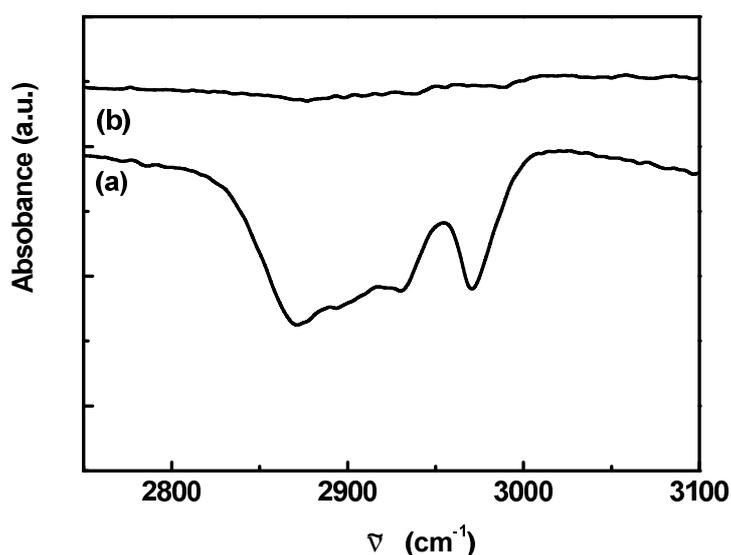


Figure V-6 : Evolution du spectre IR dans la gamme de vibration des ν_{C-H} du P123 de la couche avant (a) et après (b) traitement UV d'une minute par face.

La partie du spectre présentée correspond à la gamme des vibrations ν_{C-H} du copolymère P123, les bandes propres au réseau d'oxyde sortant quant à elles entre 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Sur la courbe V-6b, les bandes de vibration ν_{C-H} , ont disparu. Ceci met en évidence la possibilité d'éliminer le copolymère triblocs P123 à basse température après un traitement à 150°C .

V-2 Couches minces à mésostructure hexagonale 2D

Comme cela a été montré dans la partie bibliographique, le copolymère triblocs P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀) présente dans son diagramme avec l'eau, une mésophase hexagonale colonnaire, avec un large domaine d'existence. La forme cylindrique des micelles conduit d'autre part à des mésopores cylindriques non tortueux.

V-2-1 Etude structurale de la couche P70

La mésostructure attendue pour les couches minces est donc hexagonale 2D, de type cristallographique $p6mm$. Pour déterminer expérimentalement cette structure, nous avons mis en œuvre la diffraction des rayons X bidimensionnelle (annexe II). Cette technique permet d'étudier à la fois la structure et la texturation des couches. Les clichés obtenus sur la couche P70 après 24 heures à 25°C et après calcination à 350°C sont donnés sur la figure V-7.

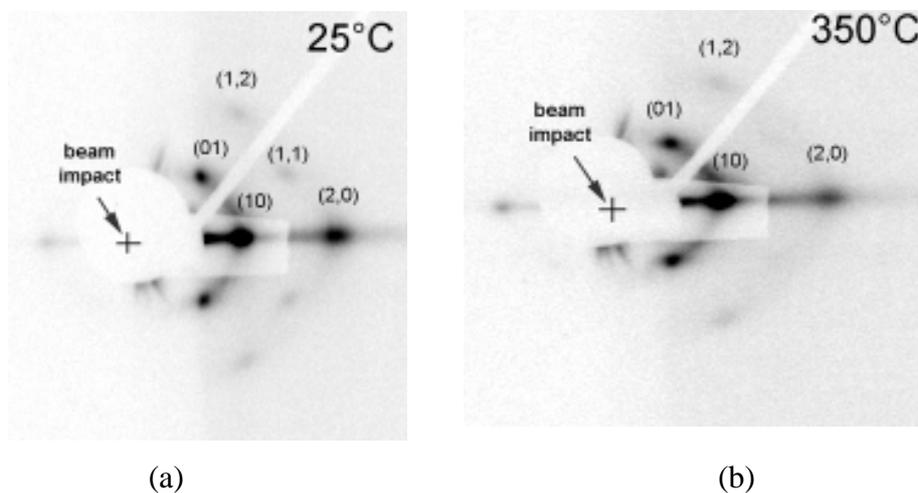


Figure V-7 : Diffractogrammes des rayons X 2D obtenus pour l'échantillon P70 ; (a) après 24h de séchage à 25°C , (b) après calcination à 350°C .

L'indexation des taches de diffraction permet d'affirmer que la structure de l'échantillon obtenue à température ambiante correspond bien au groupe $p6mm$ en accord avec la structure hexagonale 2D attendue. La présence de taches de diffraction en incidence rasante confirme l'orientation préférentielle des cylindres micellaires dans le plan parallèle à la surface du film. On peut remarquer aussi que lors du traitement thermique de la couche P70 à 350°C, il a une modification du diffractogramme. En effet, les taches initialement disposées, à 25°C, sur un cercle se trouvent sur une ellipse à 350°C. Ce phénomène avait été déjà observé et détaillé dans le cas de couches de silice¹⁰. Cette déformation est associée à une contraction unidirectionnelle de la couche dans la direction normale à la surface du film. Il en résulte une mésostructure correspondant au groupe $c2mm$. L'évolution structurale est présentée sur la figure V-8.

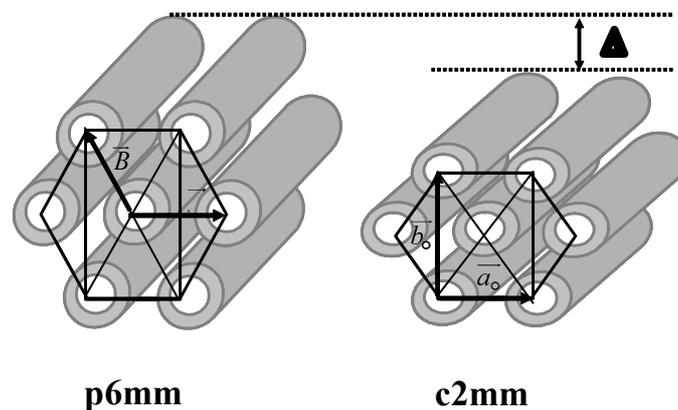


Figure V-8 : Représentation schématique de l'évolution structurale associée à la contraction unidirectionnelle suivant l'épaisseur de la couche.

La contraction mesurée à partir du diffractogramme 2D est de $\Delta = 22 \% \pm 3 \%$.

Des analyses complémentaires en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées à l'UMR "Surface du verre et interfaces" (Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers). L'appareil utilisé est un appareil commercial Nanoscope IIIa (Digital Instruments) utilisé en mode *tapping* (le levier utilisé est en silicium avec une pointe pyramidale et un rayon de courbure inférieur à 10 nm). L'analyse de la surface des couches P70, traitées à 350°C, a permis de confirmer la présence et l'alignement de pores cylindriques dans le plan parallèle à la surface du film (figure V-9). La ligne noire, tracée sur l'image AFM, matérialise la

direction de l'alignement des pores dans un domaine ordonné, alors que la ligne blanche représente la jonction entre deux domaines ordonnés.

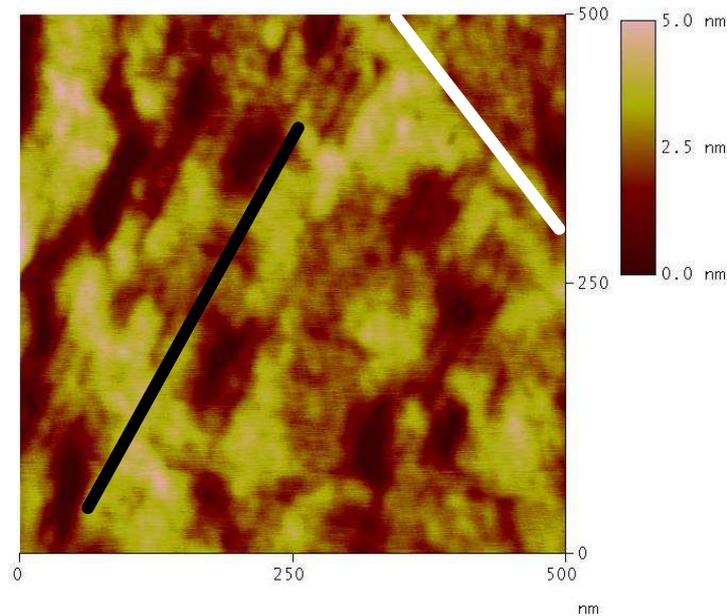


Figure V-9 : Image AFM de la surface de la couche P70 traitée à 350°C.

D'autre part, ces observations fournissent un ordre de grandeur de la taille des domaines ordonnés : quelques centaines de nanomètres. A partir du cliché AFM, nous avons essayé d'estimer la distance entre les pores cylindriques, elle a été évaluée à $9 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. En revanche il n'est pas possible de déterminer par cette technique le diamètre des cylindres.

Ces couches ont été aussi caractérisées en microscopie électronique à transmission (MET), l'appareil utilisé est le JEOL JEM 2010. Les échantillons ont été préparés en grattant les films des substrats et en déposant ensuite les éclats obtenus sur les grilles de cuivre. De par la méthode utilisée pour la préparation des échantillons, les observations faites en MET ne peuvent donc pas nous renseigner sur la texture de la couche, mais sont utiles pour confirmer les données structurales. Sur la figure V-10, nous avons reporté les clichés MET obtenus à différents grossissements pour l'échantillon P70.

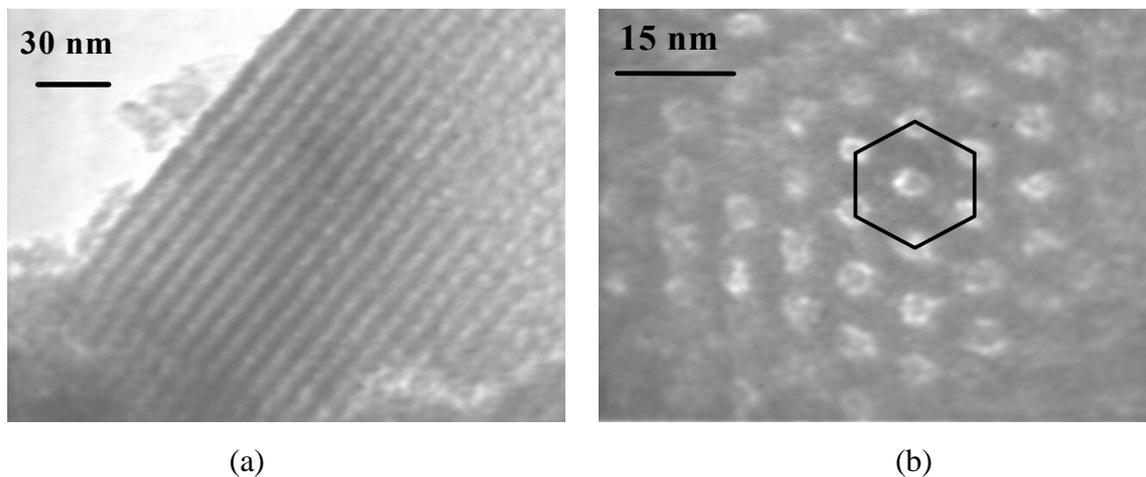


Figure V-10 : Images MET de la couche P70 à 25°C ; (a) dans le plan des micelles cylindriques, (b) perpendiculaire au plan des micelles cylindriques.

Des images similaires ont déjà été observées dans le cas de silice mésostructurée obtenue à partir de P123¹¹. Sur la figure V-10a, l'alignement des cylindriques est bien mis en évidence. Sur la figure V-10b, le réseau hexagonal est parfaitement visible.

V-2-2 Evolution thermique de la couche mésostructurée

V-2-2-1 Evolution de la structure cristalline des murs

Nous avons voulu connaître l'évolution de la structure et de la taille des cristallites des murs de TiO₂ en fonction de la température. Nous avons utilisé le même protocole que celui décrit dans le chapitre IV. L'évolution des diffractogrammes avec la température de traitement thermique est présentée sur la figure V-11.

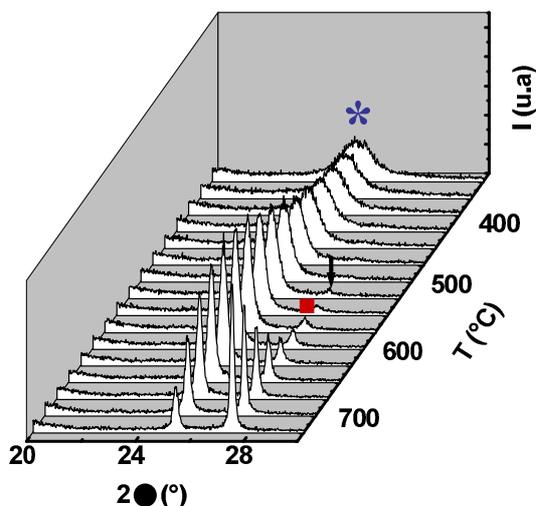


Figure V-11 : Evolution du diffractogramme de rayons X en fonction de la température pour une poudre issue du sol hybride P70 ; * anatase, ■ rutile.

Il est important de remarquer que, dans ce cas, la forme cristalline rutile n'apparaît qu'à partir de 500°C (flèche noire sur la figure V-11) alors que pour les sols sans copolymère, la phase anatase n'était stable que jusqu'à 400°C. L'ajout du copolymère a donc permis d'augmenter la stabilité thermique de la phase anatase.

La taille des cristallites a été calculée à partir des diffractogrammes présentés sur la figure V-11 et en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats obtenus sont fournis sur la figure V-12.

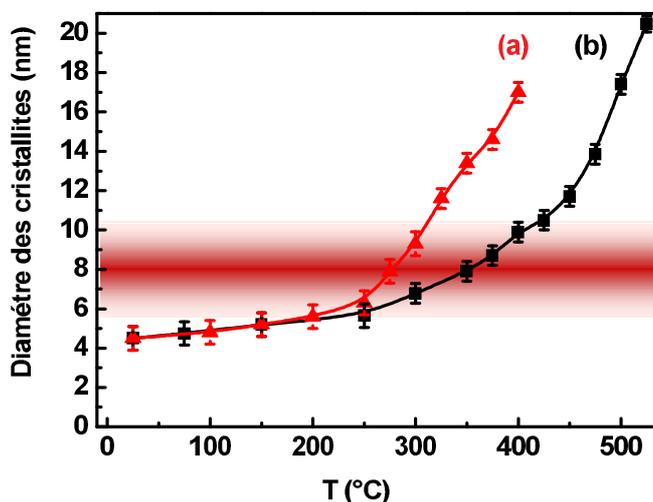


Figure V-12 : Evolution de la taille des cristallites d'anatase en fonction de la température ; (a) sans copolymère, (b) avec P123.

Comme on peut le voir, à basse température, les deux courbes se superposent, mais à partir de 200°C, elles s'éloignent. Les cristallites grossissent alors plus vite pour le sol sans copolymère que pour l'échantillon P70. On peut en déduire que la présence du copolymère retarde le grossissement des cristallites d'anatase et aussi l'apparition de la phase rutile.

V-2-2-2 Stabilité thermique de la mésostructure

La mésostructure ordonnée est clairement mise en évidence sur les diffractogrammes des rayons X 1D aux petits angles (figure V-13).

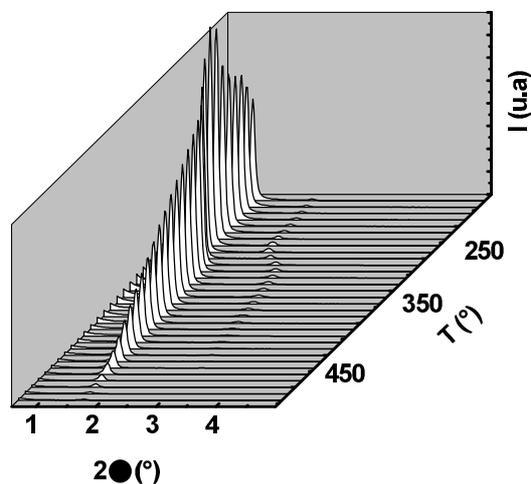


Figure V-13 : Evolution thermique du diffractogramme des rayons X aux petits angles de la couche P70.

La mésostructure de la couche P70 est maintenue jusqu'à 500°C. A partir des différentes observations effectuées, il est possible d'associer l'effondrement de la structure à la cristallisation des murs en rutile.

L'observation des pics de diffraction correspondant aux plans (10) et (20), confirme que les cylindres micellaires puis les pores cylindriques sont alignés parallèlement à la surface de la couche (figure V-14). Cette orientation est à mettre en relation avec l'influence de l'interface sol-air, au moment de la formation des films comme cela a été discuté dans le chapitre III.

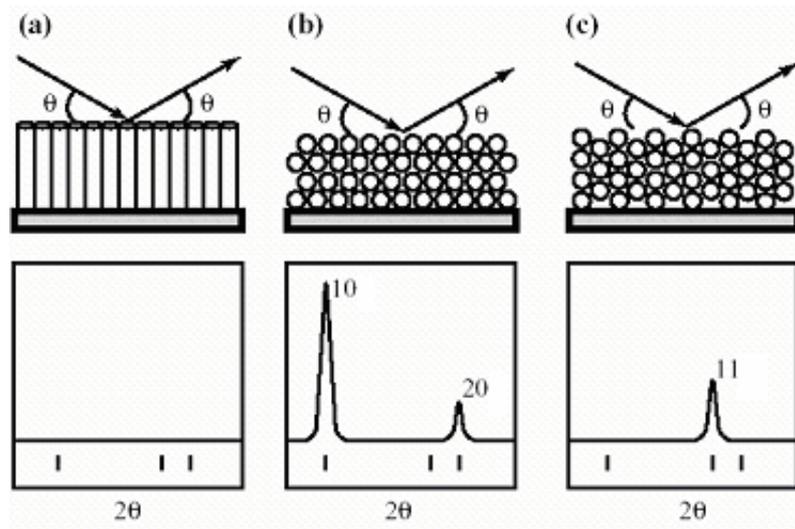


Figure V-14 : Diagrammes de diffraction prévus pour une structure $p6mm$; (a) cylindres perpendiculaires film, (b) cylindres parallèles avec les plans compacts (10) parallèles au film, (c) tubes cylindriques avec les plans (11) parallèles au plan du film, d'après ¹².

Avec ce type d'orientation, l'utilisation de ces couches en tant que membranes n'est pas favorable si l'on souhaite utiliser ces mésopores cylindriques calibrés pour la séparation.

On peut de plus remarquer sur la figure V-13 qu'il se produit un décalage vers les grands angles du pic principal de diffraction (10), ainsi que pour l'harmonique (20), lorsque la température augmente. L'évolution de la position du pic correspondant au plan (10) en fonction de la température du traitement thermique, est donnée sur la figure V-15.

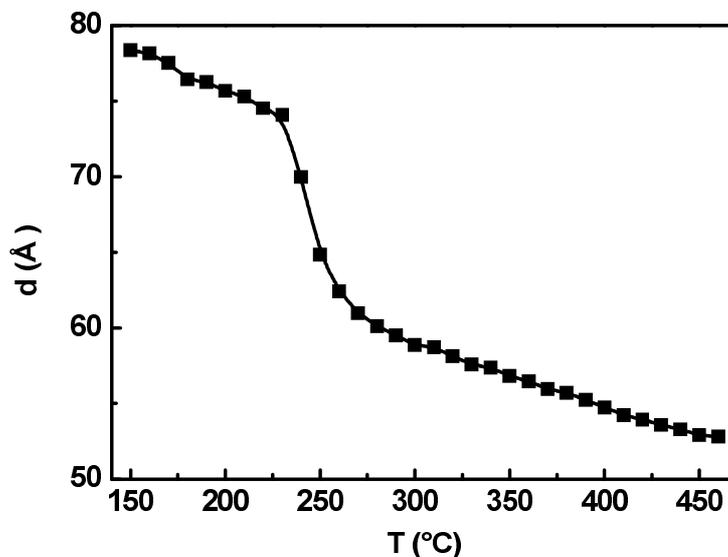


Figure V-15 : Evolution de la distance d_{10} en fonction de la température.

On observe sur la courbe de la figure V-15, un saut entre 220°C et 275°C. Ce saut est associé au départ du copolymère P123, si l'on s'en réfère à la courbe d'analyse thermogravimétrique de la figure V-4a. La diminution de la distance inter-réticulaire correspond à la contraction du réseau avec le traitement thermique suivant la direction perpendiculaire à la couche. La contraction totale du réseau entre 25°C et 350°C est de $25\% \pm 2\%$. Cette contraction avait été estimée à $22\% \pm 3\%$ avec la diffraction X 2D. Ce phénomène avait déjà été observé pour la silice et l'alumine^{2,10,13}.

A partir des diffractogrammes des rayons X 1D (figure V-13) de l'échantillon P70 à 350°C, nous avons essayé d'estimer la taille des domaines ordonnés à partir de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction (10), en utilisant la formule de Scherrer. La valeur obtenue est de $200\text{ nm} \pm 100\text{ nm}$.

Les clichés des couches traitées à 350°C, observées en MET (figure V-16), montrent qu'il y a toujours l'alignement des pores cylindriques (figure V-16a) et l'on peut aussi observer la déformation du réseau hexagonal des pores (figure V-16b).

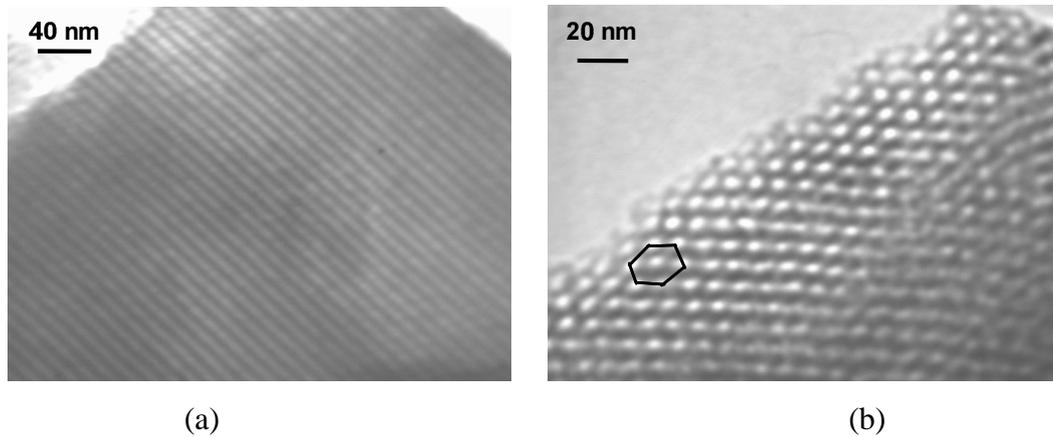


Figure V-16 : Images MET de la couche P70 à 350°C ; (a) parallèlement au plan des pores cylindriques, (b) perpendiculairement au plan des pores.

La déformation du réseau hexagonal, observée en diffraction des rayons X 1D et 2D, est confirmée par l'évolution du réseau hexagonal entre la figure V-10b et la figure V-16b. Les observations par MET montrent que les tailles des domaines ordonnés de quelques centaines de nanomètres, sont en accord avec les observations AFM et la diffraction des rayons X. La valeur moyenne de la distance entre les cylindres, mesurée sur les clichés pour une couche traitée à 350°C est de $8 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. La valeur moyenne du diamètre des pores cylindriques, mesurée sur les clichés est de $4 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

Nous avons également étudié l'évolution de la mésostructure des couches avec le traitement d'élimination du copolymère triblocs P123 par UV. Les diffractogrammes des rayons X 1D avant et après dégradation sont montrés sur la figure V-17.

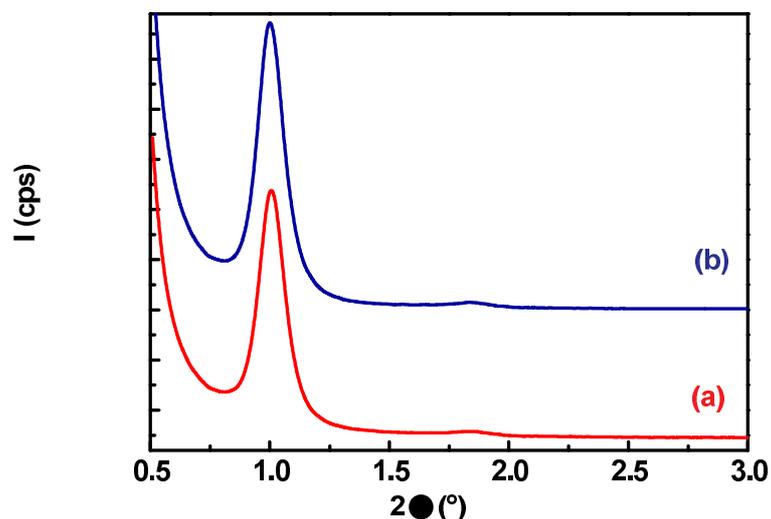


Figure V-17 : Diffractogrammes de la couche P70, (a) traité à 150°C, (b) traitée à 150°C puis sous irradiation UV.

On peut constater qu'il n'y a pas de disparition de la mésostructure et que la position du pic principal de diffraction n'a pas changé, ce qui montre que l'on a retiré le copolymère P123 sans contraction du réseau inorganique. Ce résultat est très intéressant car il montre que la mésophase peut être éliminée sans dommage à basse température. Il est ainsi possible d'envisager des dépôts de couches mésostructurées d'anatase sur des supports polymères, ou tout autre support thermosensible, en utilisant les propriétés photocatalytiques intrinsèques de la couche déposée pour éliminer la mésophase empreinte.

V-2-3 Etude de la texture poreuse

La porosité des échantillons P70 a été étudiée à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, les premières mesures de surface spécifique et de diamètres de pores ont été obtenues sur les poudres issues du sol P70. Des mesures ont ensuite été réalisées sur des couches déposées sur des plaques de verre soit en utilisant l'appareillage conventionnel et une cellule spéciale, soit par couplage adsorption d'azote – diffraction X. Les détails opératoires sont donnés en annexe I.

Il faut noter que dans le cas des couches minces et de l'appareillage conventionnel utilisant une cellule spéciale, l'évaluation de la masse du matériau poreux utilisé est délicate et de faible précision. Ceci peut induire des erreurs importantes sur les valeurs spécifiques mais ne change en aucun cas la forme de l'isotherme. Dans le cas du couplage adsorption d'azote – diffraction X, on peut également accéder à la forme de l'isotherme. L'ensemble des isothermes mesurées pour des échantillons P70 est reporté sur la figure V-18. A titre de comparaison, l'isotherme correspondant à un sol sans copolymère traité à 350°C est également ajoutée.

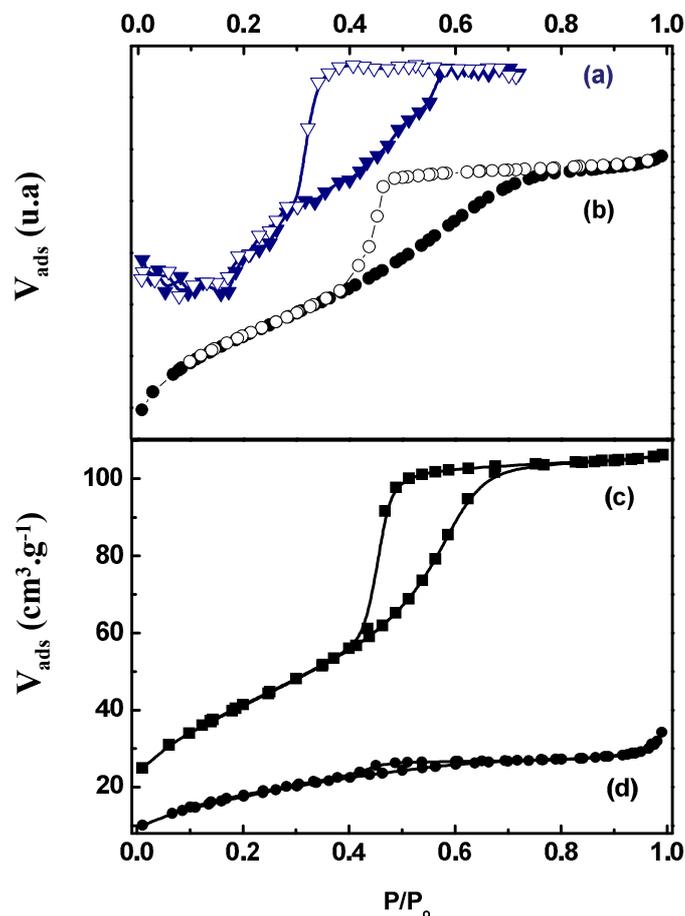


Figure V-18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote ; (a) couplage RX sur la couche mince P70 à 150°C et traitement UV, (b) couche P70 à 350°C, (c) poudre P70 à 350°C, (d) sans copolymère à 350°C.

Les caractéristiques obtenues sur la poudre P70 sont les suivantes :

$$S_{\text{BET}} = 197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1},$$

$$\text{Porosité} = 40 \text{ \%}.$$

Si l'on compare ces valeurs à celles du matériau obtenu sans copolymère, on a multiplié par 7,5 la surface spécifique, et par 4,5 la porosité totale par l'ajout du P123.

Nous avons précédemment déterminé la taille des nanocristallites d'anatase : $L = 9 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ à 350°C. Si l'on suppose que les cristallites sont sphériques, la surface spécifique correspondante peut être estimée à l'aide de la formule donnée par l'équation IV-2. La valeur ainsi calculée pour la surface spécifique est de $S_{\text{Sp}} = 175 \pm 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur

est assez proche de celle mesurée expérimentalement. Ainsi la quasi-totalité de la surface des nanocristallites d'anatase est accessible, ce qui permet de supposer que les murs de la mésostructure, sont constitués par l'arrangement compact de ces entités avec des surfaces de contact entre particules très faibles.

Les deux valeurs, expérimentale et calculée, qui sont obtenues sont significativement plus élevées que la valeur de la surface spécifique théorique, S_{hex} , calculée en considérant un réseau hexagonal 2D idéal, avec des pores cylindriques lisses et des murs denses de dioxyde de titane. Le calcul pour déterminer cette surface spécifique théorique est explicité dans l'annexe I. A partir des valeurs expérimentales obtenues, la valeur de S_{hex} vaut : $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'écart entre cette valeur théorique et la valeur mesurée s'explique par la nature poreuse des murs d'anatase.

La forme dissymétrique de la boucle d'hystérésis à l'adsorption et à la désorption, ne correspond pas à ce qui est attendu pour des pores parfaitement cylindriques (annexe I). Cette différence a déjà été observée pour différents oxydes mésoporeux avec des pores cylindriques^{14,15}. La chute brutale sur la branche de désorption peut être attribuée à la présence d'étranglements de mésopores aux joints entre domaines ordonnés. Le diamètre des pores obtenus par la technique BJH et la courbe d'adsorption est de $4,2 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ cette taille est en accord avec la valeur estimée à partir des clichés de MET : $4 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

Les mesures couplées de diffraction X et adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur la couche P70 traitée à 150°C et puis sous UV car c'est ce type de couche qui présente les intensités diffractées les plus fortes. On observe une diminution de l'intensité diffractée lorsque la pression relative d'azote augmente. Ce phénomène est dû à l'absorption additionnelle des RX par l'adsorbat et aux variations de contraste dans la densité électronique¹⁶. L'isotherme résultante est présentée sur la figure V-18a. La courbe a été inversée pour faciliter sa lecture et la comparaison avec l'isotherme classique d'adsorption/désorption d'azote de la poudre équivalente. Le diamètre de pore estimé à partir de la branche d'adsorption est d'environ $3,5 \text{ nm}$. Il apparaît donc que la taille moyenne des pores croît légèrement alors que le réseau mésoporeux prend du retrait lors du chauffage de 150°C à 350°C .

V-2-4 Effet de la composition

Comme cela avait été préalablement réalisé sur la silice et l'alumine, nous avons fait varier la fraction volumique de P123, ϕ_v (P123) dans le domaine hexagonal colonnaire prévu par le binaire eau – P123. Nous avons observé son influence sur l'intensité diffractée du pic principal (10). Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure V-19.

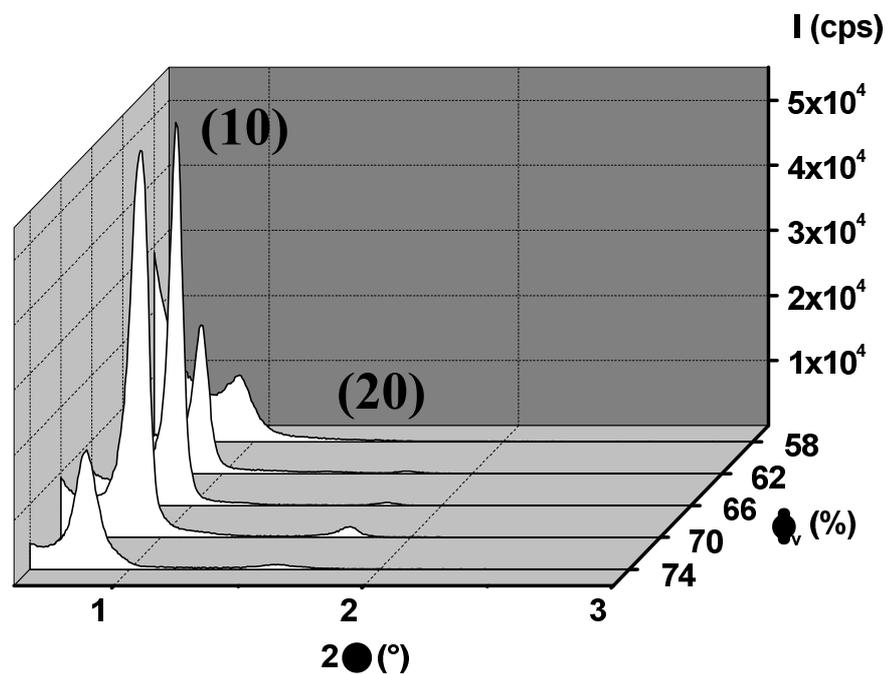


Figure V-19 : Evolution des diffractogrammes aux petits angles en fonction de ϕ_v (P123).

On peut remarquer qu'il y a une évolution de l'intensité diffractée.

Cette variation n'est pas liée à une variation d'épaisseur de la couche qui est quasiment la même, comme l'a montré la microscopie électronique à balayage. L'évolution de l'intensité du pic (10) en fonction de ϕ_v (P123) est donnée sur la figure V-20.

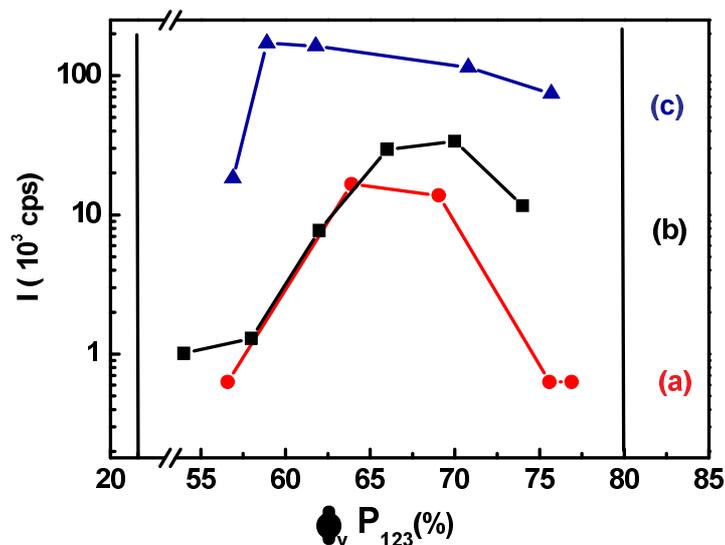


Figure V-20 : Evolution de l'intensité du pic (10) en fonction de $\phi_v(P123)$ après traitement à 150°C; (a) SiO₂, (b) TiO₂, (c) Al₂O₃, d'après ^{1,2,17}.

Les limites de la phase hexagonale à 30°C dans le diagramme binaire eau-P₁₂₃ sont matérialisées par les deux traits verticaux sur la figure V-20. Nous avons de plus reporté sur le graphique les résultats qui avaient été précédemment obtenus pour la silice et l'alumine^{1,2,17}. Le tracé pour la couche de TiO₂ coïncide avec ceux obtenus pour les deux autres oxydes. On observe un maximum pour la composition $\phi_v(P123) = 70\%$. D'autre part, le domaine de composition donnant lieu à des couches ordonnées est compris entre $60\% \leq \phi_v(P123) \leq 75\%$ en accord avec le domaine de formation de la phase hexagonales 2D dans le binaire eau-P123.

Les diffractogrammes en diffraction des rayons X 2D pour différentes valeurs de $\phi_v(P123)$ sont donnés sur la figure V-21.

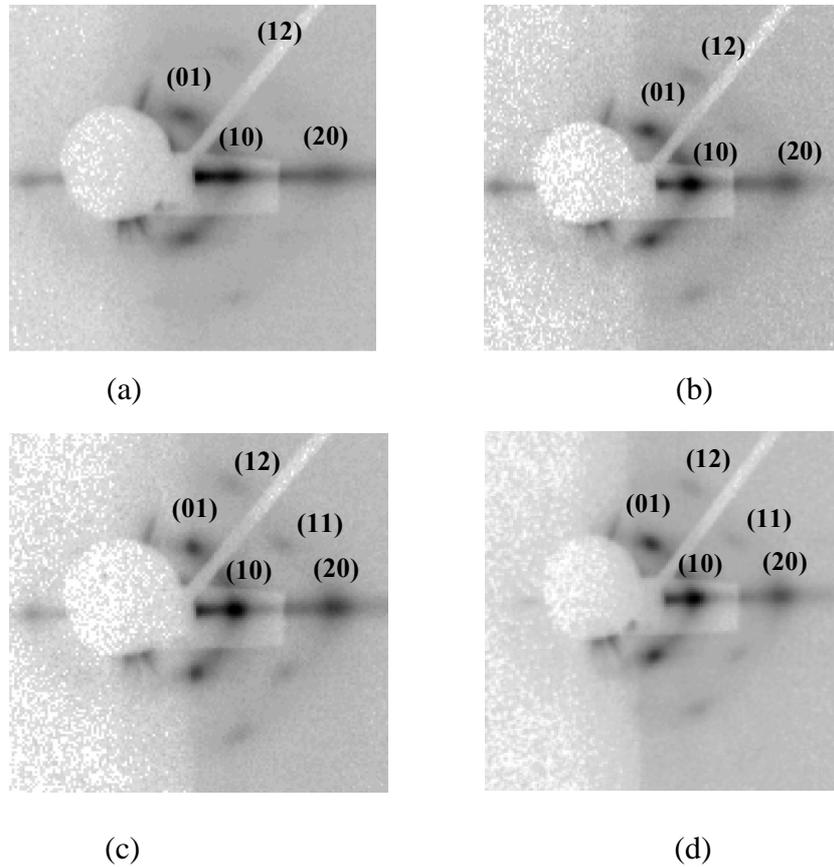


Figure V-21 : Diffractogrammes des rayons X 2D à 25°C des couches :
(a) P58, (b) P63, (c) P67, (d) P75.

Ces clichés confirment que c'est bien la phase hexagonale 2D, $p6mm$, qui est obtenue sur l'intervalle de composition balayé.

V-3 Couches minces à mésostructure cubique

La phase cubique bicontinue est intéressante pour la synthèse de matériaux membranaires car elle ne présente pas d'anisotropie structurale, mais elle présente une tortuosité plus importante que l'hexagonale 2D. L'utilisation d'une telle mésophase comme empreinte doit conduire à un réseau mésoporeux interconnecté à l'échelle de chaque domaine ordonné. Pour cela, nous avons utilisé le $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ (F127). En effet, le diagramme binaire eau-F127 montre que ce composé forme une phase cubique bicontinue ($Im3m$) sur une large gamme de compositions⁹ (figure III-6).

V-3-1 Etude structurale de la couche F67

Les diffractogrammes 2D, obtenus pour les couches F67 sont présentés sur la figure V-22.

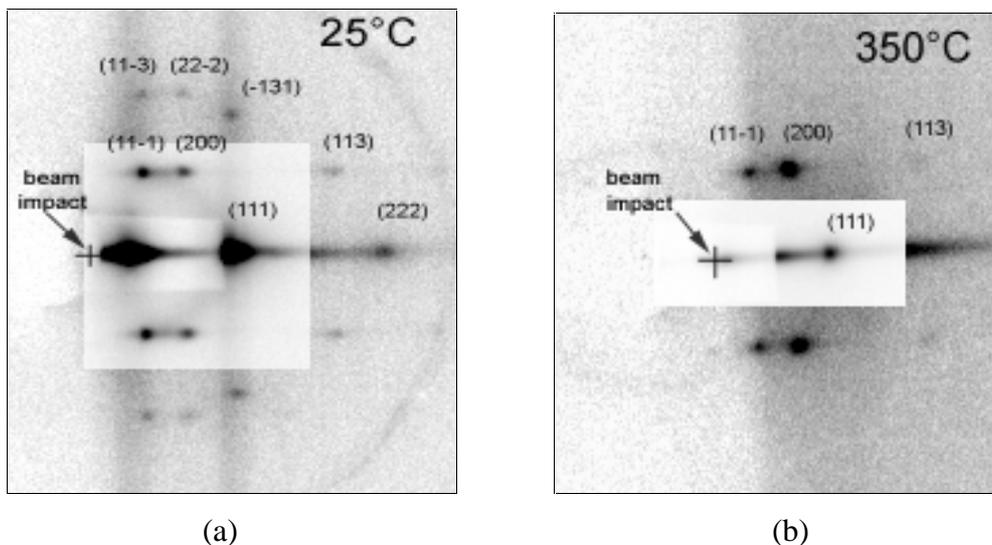


Figure V-22 : Diffractogrammes des rayons X 2D obtenus pour la couche F67 ;
(a) à 25 °C, (b) après traitement thermique à 400°C.

L'indexation des taches de diffraction permet d'affirmer que la structure de l'échantillon correspond au groupe d'espace $Fm3m$ que l'on rencontre dans les cas de micelles sphériques assemblées en un réseau cubique faces centrées¹⁸.

Cette structure n'est donc pas celle attendue à partir du binaire eau – F127. Une structure similaire a déjà été obtenue pour des matériaux ordonnés à base de silice et synthétisés à partir du copolymère triblocs F127^{19,20}. Une explication que l'on peut avancer pour cette différence est que lors du séchage, le fait d'avoir des nanoparticules, limite la contraction du système et bloque sur la structure Fm3m au lieu d'aboutir à la structure Im3m attendue dans le cas de murs denses.

Il faut par ailleurs noter qu'une telle différence entre la structure des mésophases obtenues dans l'eau pure et celle de mésophases empreintes de couches, a également été mise en évidence dans le système silice – CTAB²¹.

L'analyse faite en AFM de la surface des couches F67, traitées à 400°C, ne met pas en évidence une structure ordonnée ni de pores débouchant en surface (figure V-25). De telles images ont déjà été observées pour des échantillons de silice mésoporeuse synthétisés à partir de mésophases cubiques micellaires^{22,23}.

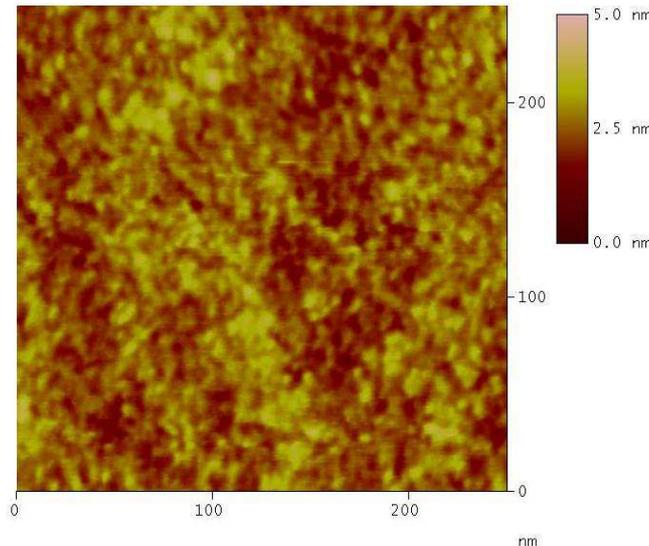


Figure V-23 : Image AFM de la surface de la couche F67, traitée à 400°C.

Comme pour les couches P70, les couches F67 ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET). Un des clichés obtenus est présenté sur la figure V-24.

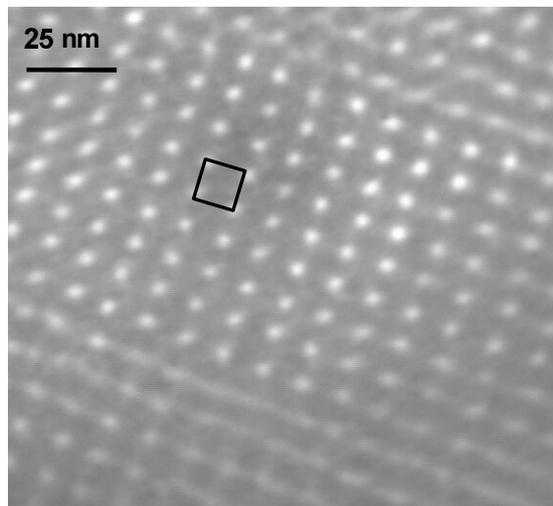


Figure V-24 : Image MET de la couche F67 traitée à 350°C.

L'arrangement cubique de la structure est bien visible sur cette image qui ressemble aux images préalablement obtenues pour la silice mésoporeuse cubique de même groupe d'espace^{11,19,20,23}. La distance entre les centres des pores peut être estimée à 9 ± 1 nm en accord avec le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X : $8,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. Le diamètre des pores, évalué à partir des clichés MET est de $4 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

V-3-2 Evolution thermique de la couche mésostructurée

V-3-2-1 Evolution de la structure cristalline des murs

Comme pour les poudres sans copolymères et P70, nous avons enregistré les diffractogrammes de rayons X aux grands angles de la poudre F67, pour différentes températures de traitement thermique (figure V-25).

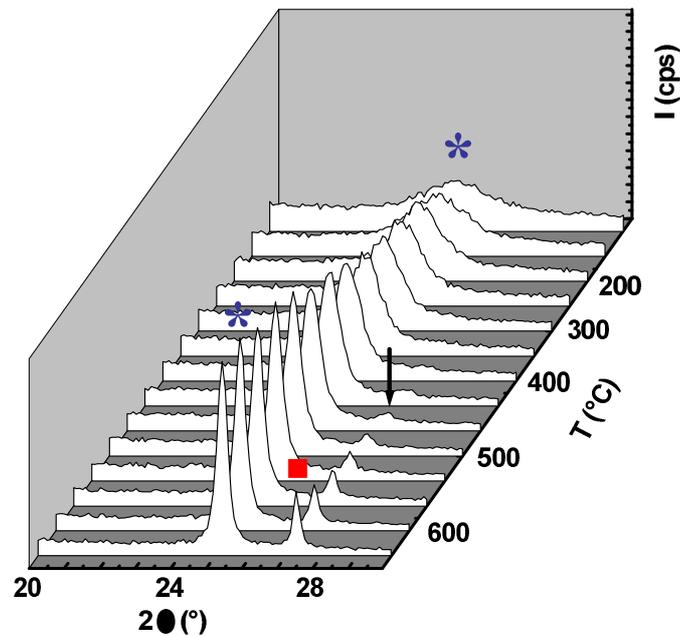


Figure V-25 : Evolution du diffractogramme des rayons X de l'échantillon F67 en fonction de la température de traitement thermique ; * anatase, ■ rutile.

L'apparition de la phase rutile se fait ici entre 450°C et 475°C, ce qui est matérialisé par la flèche noire sur la figure V-25. De même que pour le P123, l'utilisation du F127 retarde la transformation anatase - rutile. A partir de ces diffractogrammes des rayons X nous avons de plus pu estimer la taille des cristallites d'anatase et nous avons tracé l'évolution de celle-ci en fonction de la température du traitement thermique. Les résultats sont rassemblés sur la figure V-26 avec les courbes précédemment obtenues sur échantillons sans copolymère et P70.

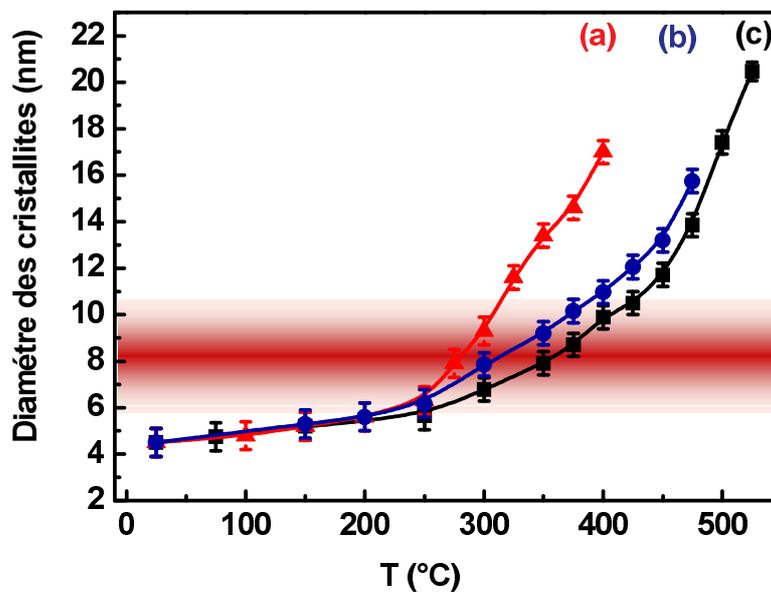


Figure V-26 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température ;
(a) sans copolymère, (b) F67, (c) P70.

Comme précédemment, les courbes se superposent à basse température et divergent à partir de 200°C. Ces résultats confirment que la présence du tensioactif retarde le grossissement des cristallites mais que le copolymère F127 semble légèrement moins efficace que le P123.

V-3-2-2 Stabilité thermique de la mésostructure

Nous avons également étudié la stabilité thermique de la mésostructure ordonnée des couches F67, à l'aide des diffractogrammes des rayons X 1D aux petits angles. Leur évolution en fonction de la température de traitement thermique est présentée sur la figure V-27. On remarque que la mésostructure est maintenue jusqu'à 475°C, comme on pouvait s'y attendre, au vu des résultats précédents sur les couches P70 et sachant que la cristallisation des murs en rutile se produisait entre 450°C et 475°C.

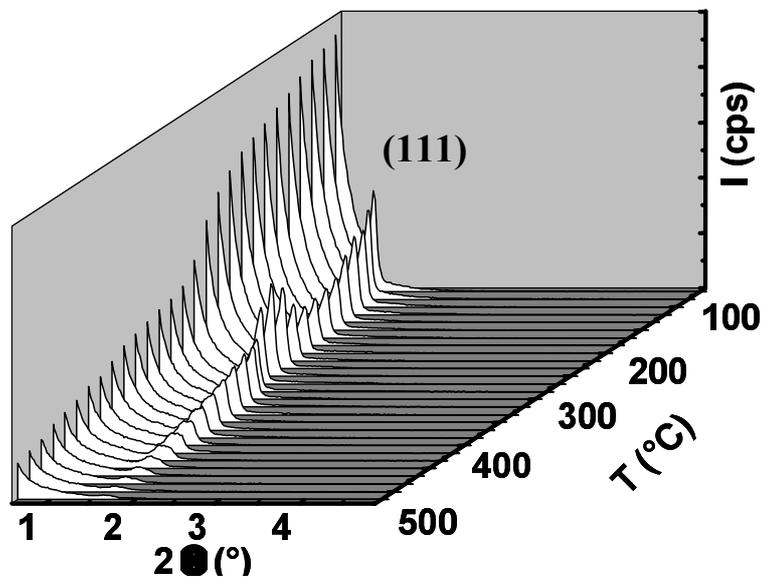


Figure V-27 : Evolution thermique des diffractogrammes des rayons X aux petits angles en fonction de la température du traitement thermique pour la couche F67.

Contrairement à ce que l'on avait pu remarquer pour la couche P70, il ne se produit qu'un très faible décalage du pic principal de diffraction pendant la calcination. La variation de position des pics de diffraction est ici du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale. Ces résultats sont en accord avec le fait que l'on n'ait pas observé de contraction sur les clichés de diffraction X 2D.

V-3-3 Etude de la texture poreuse

Nous avons étudié la porosité des échantillons F67 à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote, avec des expériences à la fois sur la poudre et sur les couches minces (figure V-28). Comme les pics de diffraction liés à la mésostructure sont beaucoup moins intenses que pour la couche P70, nous n'avons pas réalisé d'expérience de couplage adsorption/désorption d'azote et diffraction des rayons X.

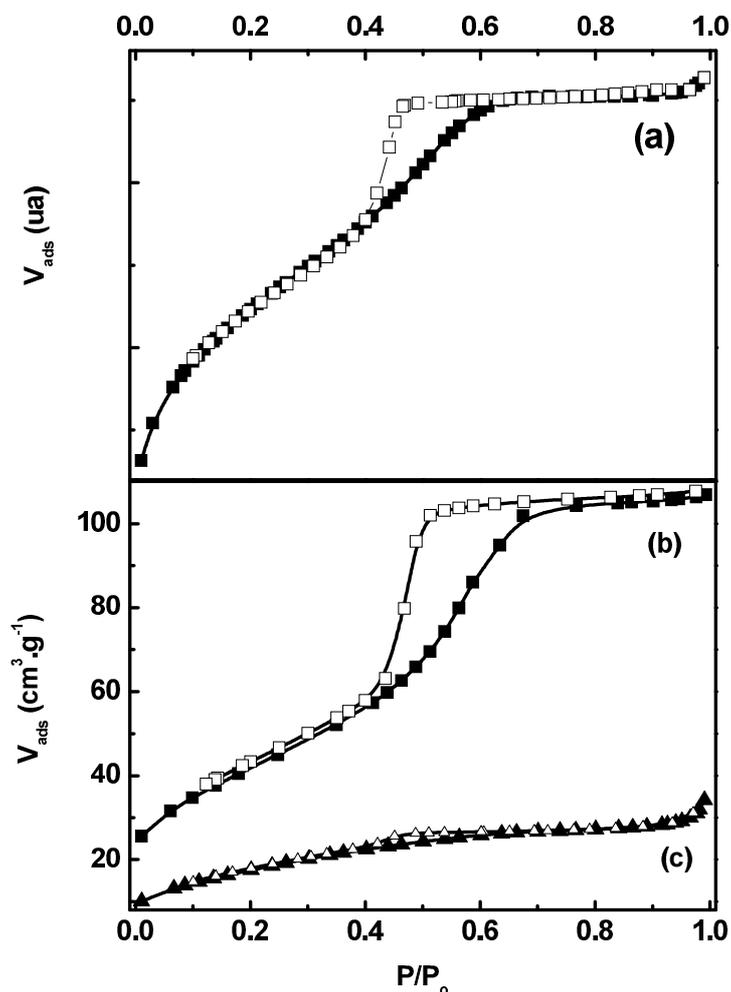


Figure V-28 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour des échantillons traités à 350°C ;
(a) couche F67, (b) poudre F67, (c) poudre sans copolymère.

La surface spécifique BET est égale à $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est assez proche de la valeur trouvée pour l'échantillon P70. A partir de ces isothermes d'adsorption/désorption, le diamètre moyen de pore²⁴, déterminé par la méthode BJH appliquée à la branche d'adsorption, est égal à $4,8 \pm 0,2 \text{ nm}$. Cette valeur est en accord avec celle évaluée à partir des clichés MET : $4 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

V-3-4 Effet de la composition

Nous avons également étudié l'influence de la fraction volumique de F127 sur la formation d'une couche mésostructurée. Les diffractogrammes des rayons X aux petits angles obtenus pour différentes compositions sont présentés sur la figure V-29.

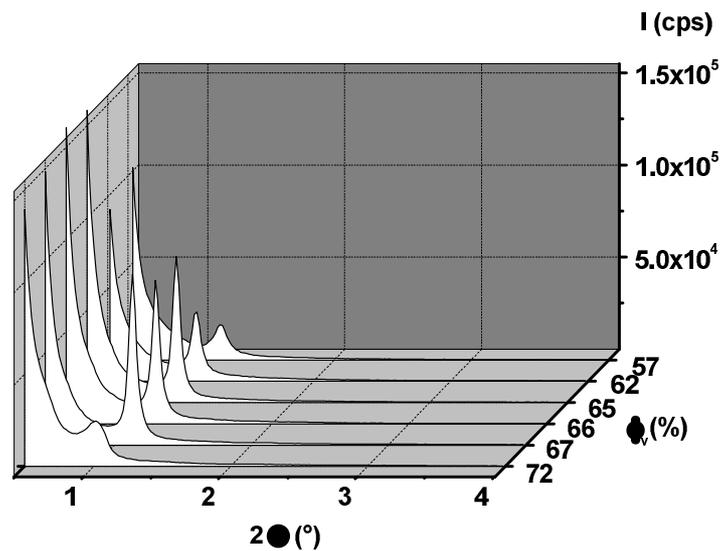


Figure V-29 : Evolution des diffractogrammes de rayons X aux petits angles de la couche FX en fonction de ϕ_v (F127).

On s'aperçoit qu'il y a une variation des intensités diffractées, comme ce que l'on avait pu observer sur les couches PX. Les variations de l'intensité du pic en fonction de la valeur de ϕ_v sont reportées sur la figure V-30.

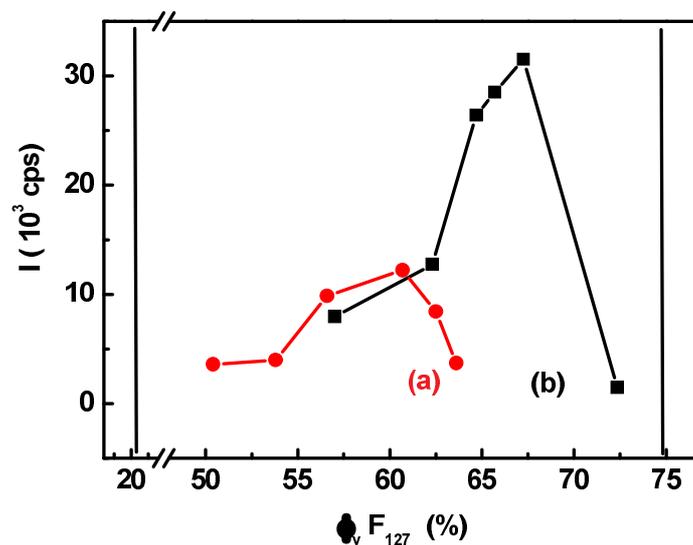


Figure V-30 : Evolution de l'intensité du pic principal de diffraction en fonction de ϕ_v (F127) à 150°C ; (a) SiO₂, (b) TiO₂.

Les limites de la phase cubique bicontinue Im3m à 30°C dans le diagramme eau-F127 sont représentées par les deux traits verticaux. Le domaine de composition donnant lieu à des couches ordonnées de type Fm3m est compris entre $55 \% \leq \phi_v \leq 70 \%$. Si l'on compare cette courbe à celle précédemment obtenue pour la silice²⁵, un décalage vers les plus grandes fractions volumiques est ici observé.

V-4 Conclusion générale sur les couches mésostructurées

Nous avons montré que l'on était capable de synthétiser des couches minces d'anatase à mésoporosité ordonnée présentant une structure hexagonale 2D de type p6mm sur différents supports, à partir du copolymère triblocs P123. La présence d'anatase permet de dégrader le structurant par photocatalyse à basse température. Nous avons mis aussi en évidence que la disparition de la mésostructure des couches à 500°C, est associée à la transformation anatase - rutil des murs. Les couches obtenues présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et nous avons vu que, dans ces conditions, la quasi-totalité de la surface des cristallites est accessible aux espèces chimiques ce qui est particulièrement important pour une utilisation de ces matériaux en photocatalyse.

Nous avons mis en évidence que dans les conditions expérimentales choisies, nous obtenions des couches présentant une structure cubique non attendue, Fm3m, lors de la synthèse avec le copolymère triblocs F127.

Bibliographie du Chapitre V

- (1) Klotz, M.; Ayral, A.; Guizard, C.; Cot, L. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 663.
- (2) Klotz, M.; Idrissi-Kandri, N.; Ayral, A.; Guizard, C. *Materials Research Society* **2000**, *628*, 7.4.1
- (3) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 109.
- (4) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Durand, D.; Sanchez, C. *Chem. Comm.* **2002**, 2298.
- (5) Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4562.
- (6) Grosso, D.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A. R.; Brunet-Bruneau, A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26*, 561.
- (7) Gibaud, A.; Grosso, D.; Smarsly, B.; Baptiste, A.; Bardeau, J. F.; Babonneau, F.; Doshi, D. A.; Chen, Z.; Brinker, C. J.; Sanchez, C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6114.
- (8) Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C. *Journal of Materials chemistry* **2003**, *13*, 61.
- (9) Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbrich, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.
- (10) Klotz, M.; Albouy, P. A.; Ayral, A.; Menager, C.; Grosso, D.; Van der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1721.
- (11) Yamada, T.; Zhou, H.-S.; Uchida, H.; Tomita, M.; Ueno, Y.; Ichino, T.; Honma, I.; Asai, K.; Katsube, T. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 812.
- (12) Hillhouse, H. W.; van Egmond, J. W.; Tsapatsis, M.; Hanson, J. C.; Larese, J. Z. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 639.
- (13) Idrissi-Kandri, N.; Ayral, A.; Klotz, M. *Materials Letters* **2001**, *50*, 57.
- (14) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.

- (15) Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1380.
- (16) Albouy, P.-A.; Ayrat, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3391.
- (17) Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3284.
- (18) Lisiecki, I.; Albouy, P. A.; Pileni, M.-P. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 712.
- (19) Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tian, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3146.
- (20) Kleitz, F.; Liu, D.; Anilkumar, G. M.; Park, I.-S.; Solovyov, L. A.; Shmakov, A. N.; Ryoo, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14296.
- (21) Besson, S. Films organisés de silice mésoporeuse: synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules. Thèse, Ecole Polytechnique, Paris, France, **2002**.
- (22) Paik, J.-A.; Kitazawa, N.; Fan, S.-K.; Kim, C.-J.; Wu, M. C.; Dunn, B. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **2000**, 657.
- (23) Kim, J. M.; Sakamoto, Y.; Hwang, Y. K.; Kwon, Y.-U.; Terasaki, O.; Park, S.-E.; Stucky, G. D. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2552.
- (24) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. *Langmuir* **2002**, *15*, 1550.
- (25) Klotz, M. Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes de silice à porosité ordonnée. Thèse de l'Université Montpellier II, France, **2000**.

Chapitre VI

Autres couches minces et membranes à base d'anatase

Chapitre VI	Autres couches minces et membranes à base d'anatase	141
VI-1	Couches minces ordonnées mixtes TiO₂-SiO₂	141
VI-1-1	Conditions de synthèse	141
VI-1-2	Structure cristalline de l'oxyde mixte	142
VI-1-3	Caractérisation des couches mixtes	145
VI-1-3-1	Morphologie des couches minces obtenues	145
VI-1-3-2	Mésostructure des couches mixtes	146
VI-1-3-3	Caractérisation de la porosité par adsorption/désorption d'azote	147
VI-1-4	Bilan sur les couches mixtes SiO ₂ -TiO ₂	148
VI-2	Couches minces ordonnées d'anatase dopée	149
VI-1-5	Conditions de synthèse	149
VI-1-6	Résultats	151
VI-2-2-1	Influence des dopants sur la structure cristalline	151
VI-2-2-2	Influence des dopants sur la mésostructure des couches	152
VI-2-2-3	Influence des dopants sur la porosité	153
VI-2-2-4	Influence des dopants sur le spectre UV-Visible	154
VI-1-7	Bilan sur la préparation de couches dopées	155
VI-3	Couches minces d'anatase obtenues à partir d'un sol commercial	156
VI-3-1	Présentation des sols commerciaux utilisés	156
VI-3-2	Préparation et caractéristiques des couches issues du sol acide A	157
VI-3-2-1	Préparation des couches	157
VI-3-2-2	Texture poreuse	157
VI-3-2-3	Morphologie des couches	158
VI-3-3	Préparation et caractéristiques des couches issues du sol basique B	159
VI-3-3-1	Préparation des couches	159
VI-3-3-2	Texture poreuse	159
VI-3-3-3	Morphologie des couches	160
VI-3-4	Bilan sur les couches issues de sols commerciaux	161
VI-4	Conclusion	161
Bibliographie du Chapitre VI		162

Chapitre VI Autres couches minces et membranes à base d'anatase

Comme on a pu le voir dans les deux chapitres précédents, nous avons mis au point la synthèse d'un sol contenant des nanoparticules d'anatase et permettant l'obtention de différentes couches minces mésostructurées. Nous avons souhaité dans un premier temps, étendre cette étude à l'obtention de matériaux mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Il a en effet été montré que cela pouvait améliorer la tenue mécanique de couches sans significativement diminuer leur activité photocatalytique.

Nous avons aussi étudié la faisabilité de couches en anatase dopée afin de décaler le gap vers le visible et favoriser ainsi une augmentation de la photoactivité en lumière naturelle.

Nous avons enfin mis en œuvre des sols commerciaux constitués de particules plus grosses de TiO_2 afin de réaliser des couches susceptibles de servir de couches intermédiaires pour le dépôt de couches mésostructurées d'anatase ou d'être utilisées pour l'élaboration de membranes photoactives en TiO_2 avec des seuils de coupures supérieurs.

VI-1 Couches minces ordonnées mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

VI-1-1 Conditions de synthèse

Nous avons utilisé le copolymère triblocs P123, comme agent structurant. Pour réaliser les couches mixtes le protocole suivant a été appliqué :

- 1- Préparation d'une solution éthanolique de tétraéthoxysilane (TEOS) ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$),
- 2- Ajout du sol optimisé d'anatase sous agitation ;
- 3- Ajout sous agitation du copolymère P123 ;
($\phi_v(\text{P123}) = 63\%$ ramené à l'ensemble des oxydes) ;
- 4- Vieillissement d'une heure sous agitation ;
- 5- Dépôt au trempé (vitesse de tirage 5 cm.min^{-1}) ;

- 6- Vieillissement sous atmosphère humide à 25°C ;
- 7- Traitement thermique.

C'est l'eau acide contenue dans l'hydrosol de TiO_2 qui sert à l'hydrolyse du TEOS. Nous avons fait varier le pourcentage molaire de TiO_2 entre 20 % et 100 %. Les échantillons seront notés $y\text{Ti}$, où y est le pourcentage molaire de TiO_2 dans le matériau final. Le pourcentage volumique choisi pour le copolymère P123 correspond à l'optimum d'intensité sur des diffractogrammes des rayons X aux petits angles pour la silice pure¹.

VI-1-2 Structure cristalline de l'oxyde mixte

L'évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la composition en TiO_2 montre l'apparition des pics caractéristiques de l'anatase à partir de 45 % molaire du TiO_2 (figure VI-1). L'oxyde mixte est donc de nature composite, avec un mélange de silice amorphe et de nanocristallites d'anatase.

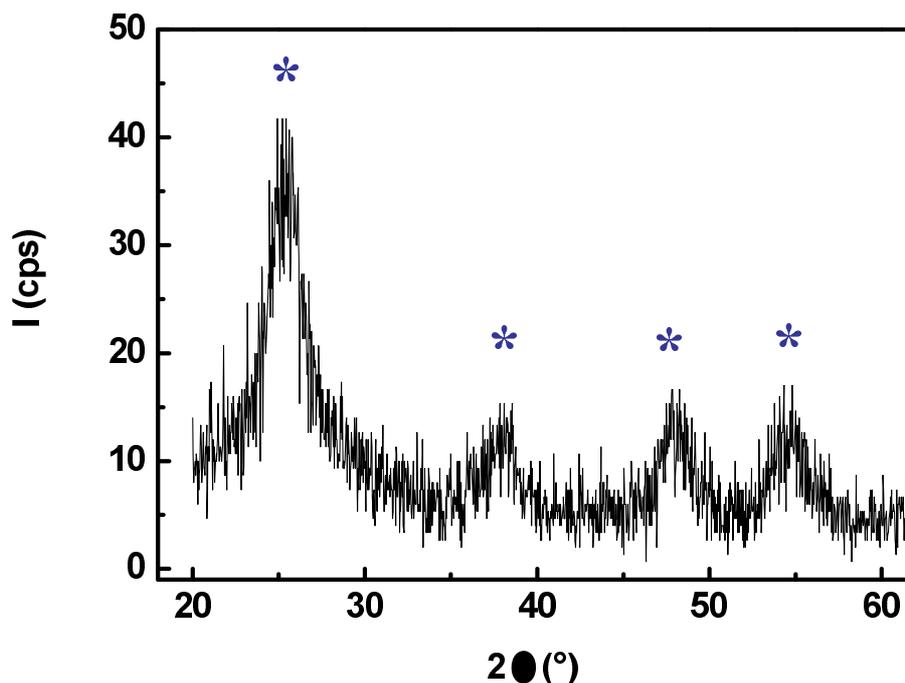


Figure VI-1 : Diffractogramme RX de la poudre 60Ti ; * anatase.

Nous avons également pu suivre l'évolution de la taille des cristallites de TiO_2 déterminée en utilisant la formule de Scherrer (figure VI-2). Cette taille varie entre 4,1 nm et

8,5 nm pour un traitement thermique de 350°C. Plus la proportion de SiO₂ est grande dans le matériau final, plus la taille des cristallites de TiO₂ est petite. La gamme optimale en terme d'activité photocatalytique débute à 60 % en TiO₂.

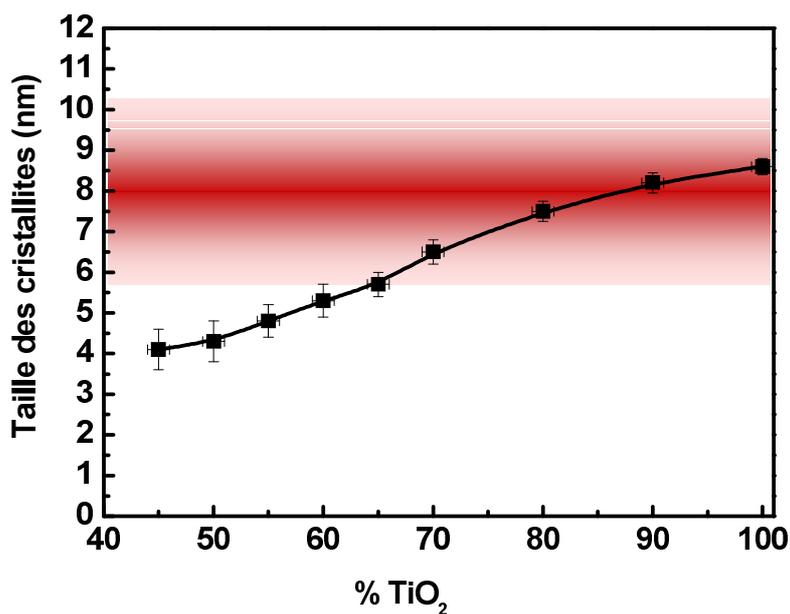


Figure VI-2 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la composition en TiO₂ dans le matériau final traité à 350°C.

En spectroscopie Raman, la silice amorphe² présente une bande large et peu intense à 440 cm⁻¹ ainsi que d'autres bandes plus au moins marquées à 492 cm⁻¹, 605 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹ et 1190 cm⁻¹. Dès 50 % de TiO₂ (figure VI-3), ce sont les bandes relatives à TiO₂ anatase qui prédominent. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution de la stœchiométrie de TiO₂ en fonction du pourcentage de cet oxyde dans le matériau final.

La position de la bande intense de l'anatase à 350°C, se situe à 146 cm⁻¹ pour la composition 50Ti. Elle semble évoluer vers les faibles nombres d'onde lorsque la teneur en TiO₂ augmente.

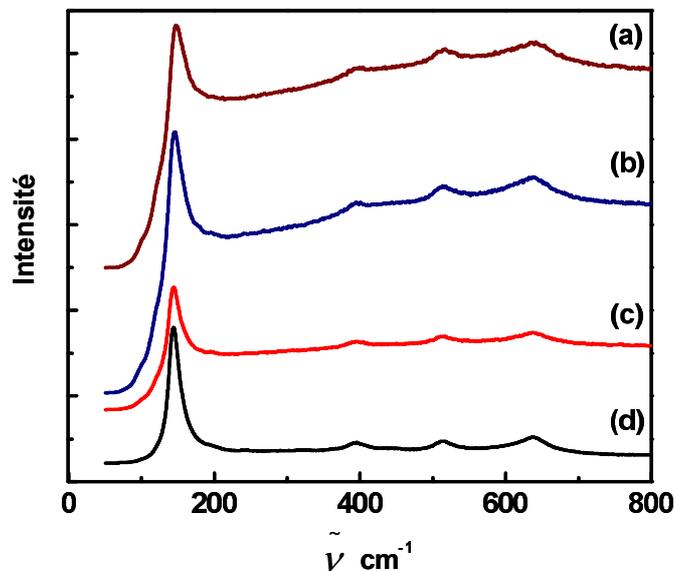


Figure VI-3 : Evolution des spectres Raman en fonction de la composition en TiO_2 ; (a) 50Ti, (b) 60Ti, (c) 80Ti, (d) 100Ti.

L'évolution de la stœchiométrie de l'oxyde de titane en fonction de la composition est tracée sur la figure VI-4.

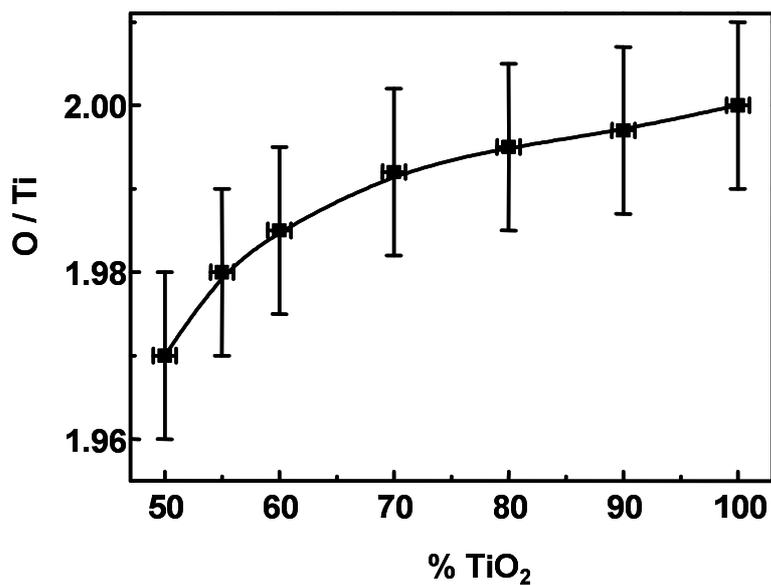


Figure VI- 4 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la composition en TiO_2 des poudres traitées à 350°C .

VI-1-3 Caractérisation des couches mixtes

VI-1-3-1 Morphologie des couches minces obtenues

Nous avons observé au microscope électronique à balayage l'évolution de la morphologie des couches minces déposées sur des lames de verre, en fonction de la composition en TiO_2 (figure VI-5).

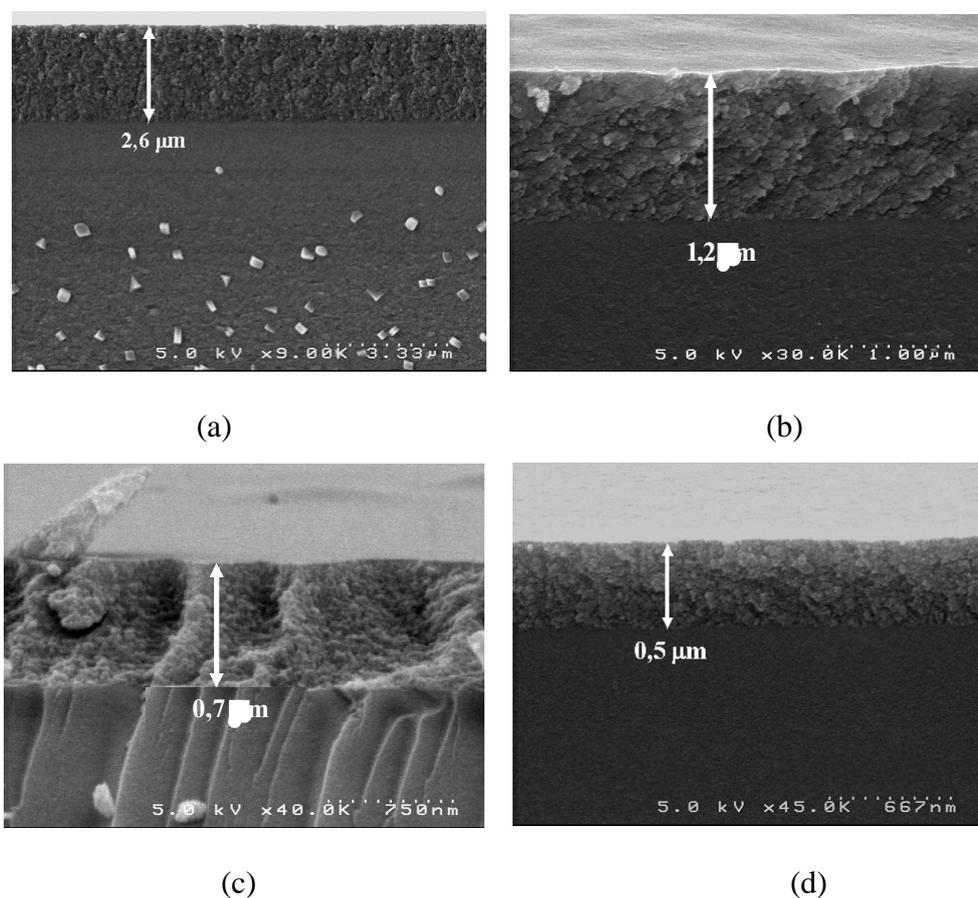


Figure VI-5 : Vues en coupe au MEB des couches mixtes traitées à 350°C ; (a) 45Ti, (b) 60Ti, (c) 70Ti, (d) 80Ti ; vitesse de tirage : 5 cm.min⁻¹.

Les couches sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure après traitement thermique.

Il y a une diminution de l'épaisseur de la couche lorsque la teneur en TiO_2 augmente. Ceci peut être relié à une décroissance de la viscosité du sol mixte avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 .

VI-1-3-2 Mésostructure des couches mixtes

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X 1D aux petits angles. L'évolution des diffractogrammes est présentée sur la figure VI-6.

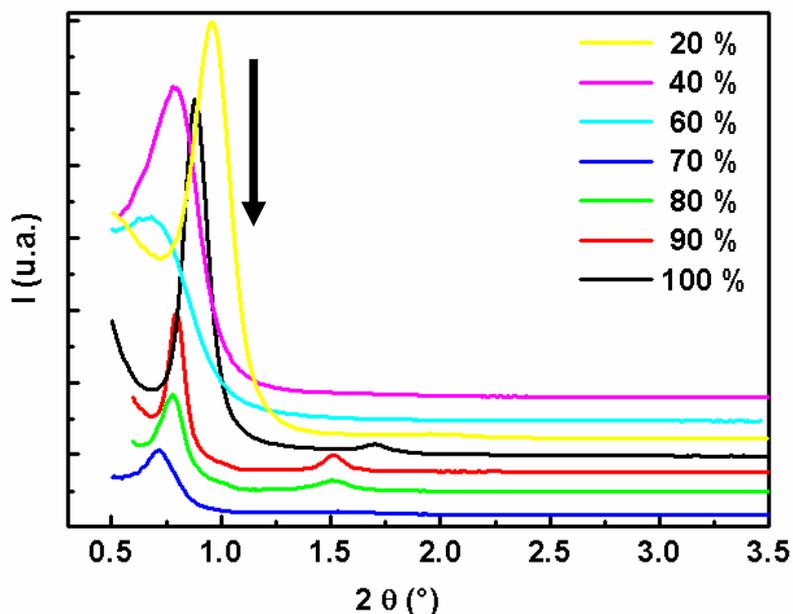


Figure VI-6 : Evolution des diffractogrammes des rayons X aux petits angles en fonction de la teneur en TiO_2 pour des couches traitées à 150°C ;
↓ position du pic principal pour SiO_2 mésostructuré avec du P123 (d'après³).

Les différentes couches obtenues sont mésostructurées. Pour les compositions à faible teneur en TiO_2 , le pic principal se situe à une position comparable à celle observée pour la silice pure. On observe ensuite une augmentation de d_{10} jusqu'à 60 % en TiO_2 puis une décroissance jusqu'à la valeur mesurée pour TiO_2 pur (figure VI-7).

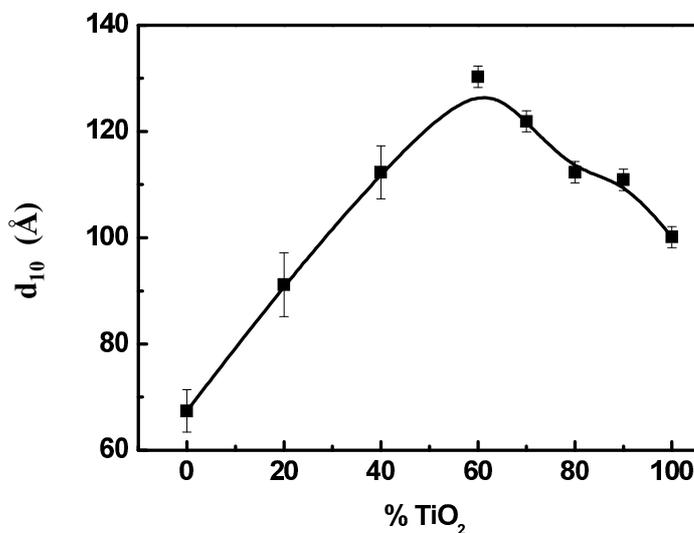


Figure VI- 7 : Evolution de la position du pic d_{10} en fonction de la composition yTi dans le matériau final traité à $150^{\circ}C$.

VI-1-3-3 Caractérisation de la porosité par adsorption/désorption d'azote

L'analyse de la texture poreuse a été réalisée sur des poudres présentant différents teneurs en TiO_2 . L'allure des courbes est sensiblement la même quelle que soit la proportion de dioxyde de titane dans le matériau final (figure VI-8). Elles présentent toutes une boucle d'hystérésis caractéristique d'un matériau mésoporeux.

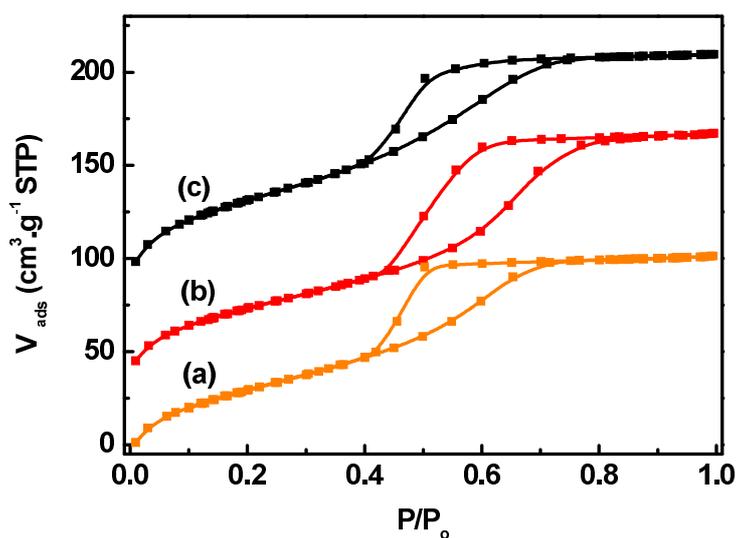


Figure VI-8 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des poudres traitées à $350^{\circ}C$;
 (a) 50Ti : $V_{50Ti} = V_{ads} + 50$, (b) 60Ti, (c) 45Ti : $V_{45Ti} = V_{ads} - 40$.

On observe cependant une évolution de la surface spécifique et de la taille des diamètres de pores des matériaux (tableau VI-1).

% Ti	45	50	55	60	70	80	90	100
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	320	275	260	230	225	212	209	197
ρ théorique calculé ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	3,9
S volumique ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)	900	800	780	755	750	730	760	770
Diamètre des pores (nm)	3,2	3,3	3,6	3,9	4,0	4,2	4,2	4,2
Porosité (%)	45	44	44	45	44	44	45	43

Tableau VI-1 : Caractéristiques de la porosité des poudres yTi traitées à 350°C.

La surface spécifique diminue lorsque la teneur en TiO_2 augmente. Pour tenir compte de la variation de masse volumique, on a introduit la surface volumique qui correspond au produit de la surface BET par la masse volumique théorique calculée. Elle représente la surface développée par cm^3 de solide. Pour des compositions au-delà de 50 % en TiO_2 , cette valeur est quasiment constante qu'elle que soit la composition ce qui suppose que l'état de division du système est comparable d'une composition à l'autre.

VI-1-4 Bilan sur les couches mixtes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Nous avons montré la faisabilité de couches minces mésostructurées mixtes de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La composition de l'oxyde mixte permet de faire varier la taille des cristallites et donc leur activité photocatalytique.

VI-2 Couches minces ordonnées d'anatase dopée

Comme on l'a montré dans le chapitre I, la lumière ultraviolette est nécessaire pour obtenir un état excité du dioxyde de titane. L'introduction de métaux de transition en tant que dopant permet d'abaisser ce gap d'énergie et d'étendre les capacités d'absorption et de conversion du dioxyde de titane à la partie visible du spectre de la lumière solaire. D'après différentes études, l'ordre d'efficacité pour un décalage vers le visible est le suivant⁴ : $V < Cr < Mn < Fe < Ni$. Nous avons décidé d'étudier seulement l'influence des trois cations métalliques suivants : Ni^{2+} , Mn^{2+} et le Fe^{3+} . Ils sont introduits sous forme de chlorures métalliques dans l'hydrosol d'anatase.

VI-1-5 Conditions de synthèse

Le protocole de synthèse mis en place est similaire à celui permettant la synthèse de couches mésostructurées de TiO_2 pur. La teneur en éléments dopants a été fixée à 2% massique en oxyde en se référant aux données de la littérature⁵⁻¹⁰. Les cations de métaux de transition ont été introduits sous forme de chlorures métalliques suivants : $NiCl_2, 6H_2O$; $MnCl_2, 4H_2O$ et $FeCl_3, 6H_2O$. Nous avons expérimenté deux modes d'introduction des dopants (figure VI-9).

Suivant la première voie de synthèse, les sels métalliques ont été introduits après la formation du sol d'anatase, en même temps que l'agent structurant. Dans le deuxième mode de synthèse, nous avons introduit les chlorures métalliques dans la solution aqueuse acide de synthèse de l'hydrosol. Dans les deux cas, nous avons obtenu des sols stables présentant un aspect transparent. Une coloration spécifique à chaque cation rajouté est cependant observée : une teinte rosée pour Ni_{II} , jaune pour Fe_{III} , avec Mn_{II} , le sol reste incolore.

Ces différents sols ont ensuite été déposés en couches minces sur des lames de verre ou séchés dans un cristalliseur pour obtenir les poudres équivalentes. Les lames de verres et les poudres ont été ensuite placées à l'étuve à $150^\circ C$, puis calcinées à $350^\circ C$ suivant le même traitement thermique que celui décrit précédemment (chapitre V). Les échantillons obtenus avec les dopants seront notés TiO_2-Z , où Z correspond au cation métallique ajouté.

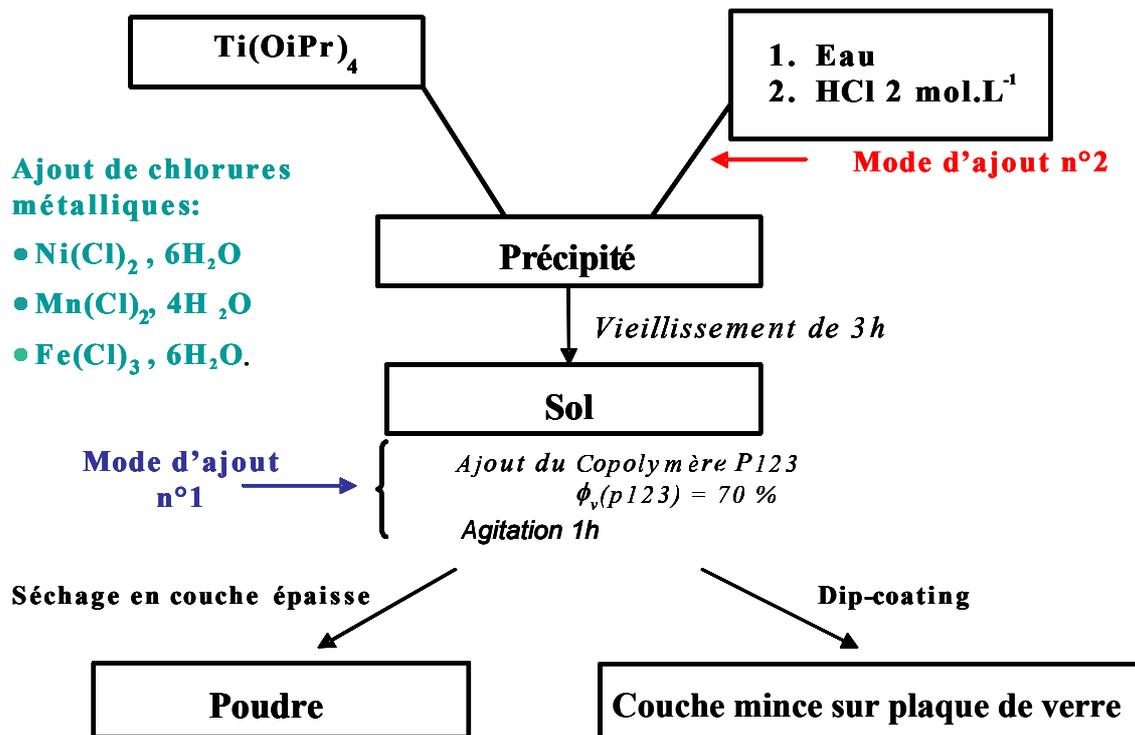


Figure VI-9 : Principe de la synthèse des couches minces ordonnées dopées.

Nous avons rencontré des problèmes d'adhérence sur les substrats de verre avec les couches dopées avec Fe_{III} et, dans une moindre mesure, avec Ni_{II} . Les conditions de synthèse sont encore à optimiser pour obtenir des couches minces homogènes et sans défaut. Les images de microscopie électronique à balayage des couches minces obtenues sont présentées sur la figure VI-10.

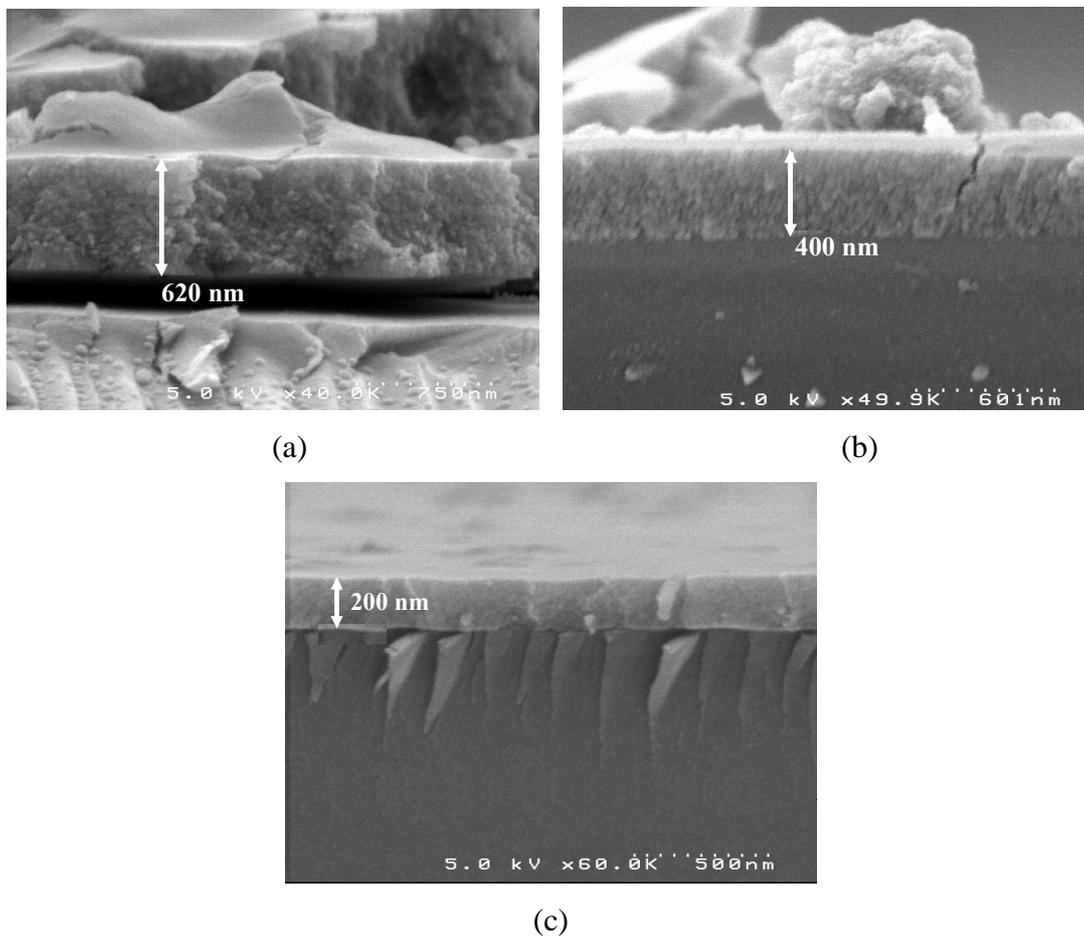


Figure VI-10 : Vue en coupe au MEB des couches traitées à 350°C ;
(a) TiO₂-Fe, (b) TiO₂-Ni, (c) TiO₂-Mn.

VI-1-6 Résultats

VI-2-2-1 Influence des dopants sur la structure cristalline

La nature de la phase cristalline mise en évidence par diffraction des rayons X reste inchangée : TiO₂ anatase (figure VI-11).

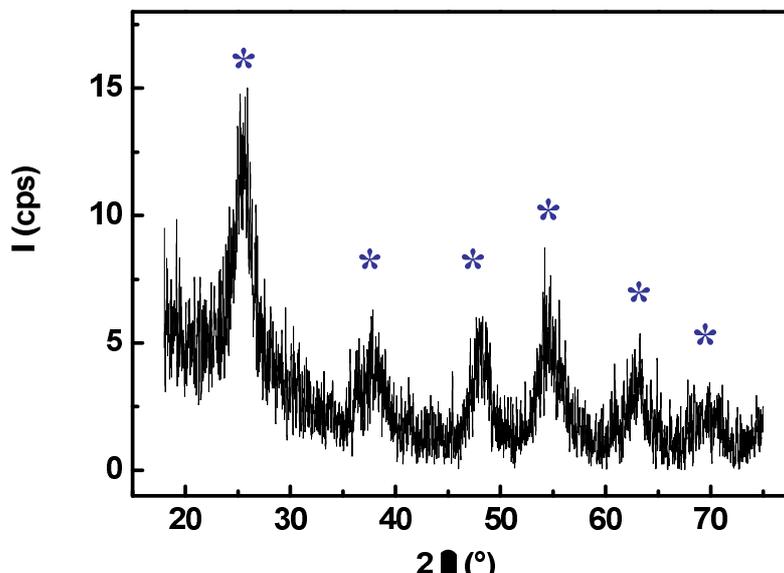


Figure VI-11 : Diffractogramme de TiO₂-Ni à 350°C ; * anatase.

On observe par ailleurs une modification de la taille moyenne des cristallites qui, pour un traitement à 350°C, passe de 8 nm pour TiO₂ pur à 12 nm pour le TiO₂ dopé. Cette taille de cristallite plus élevée reste cependant à la limite supérieure de l'intervalle optimal du point de vue de la photoactivité.

VI-2-2-2 Influence des dopants sur la mésostructure des couches

Nous avons remarqué que le mode d'introduction avait une influence sur l'obtention d'une couche mésostructurée. Le mode d'introduction 1 (ajout en même temps que le copolymère triblocs P123) est plus favorable pour la formation de la mésostructure des composés TiO₂-Mn et TiO₂-Ni, alors que ce mode ne permet pas d'obtenir de mésostructure ordonnée pour le TiO₂-Fe. En revanche si Fe_{III} est introduit suivant le mode 2 (avec la solution aqueuse de l'hydrolyse), une mésostructure ordonnée est obtenue. Pour TiO₂-Mn et TiO₂-Ni, le mode 2 conduit à une mésostructure moins stable et qui disparaît après le traitement thermique à 350°C. Les diffractogrammes des rayons X aux petits angles de différentes couches sont donnés sur la figure VI-12.

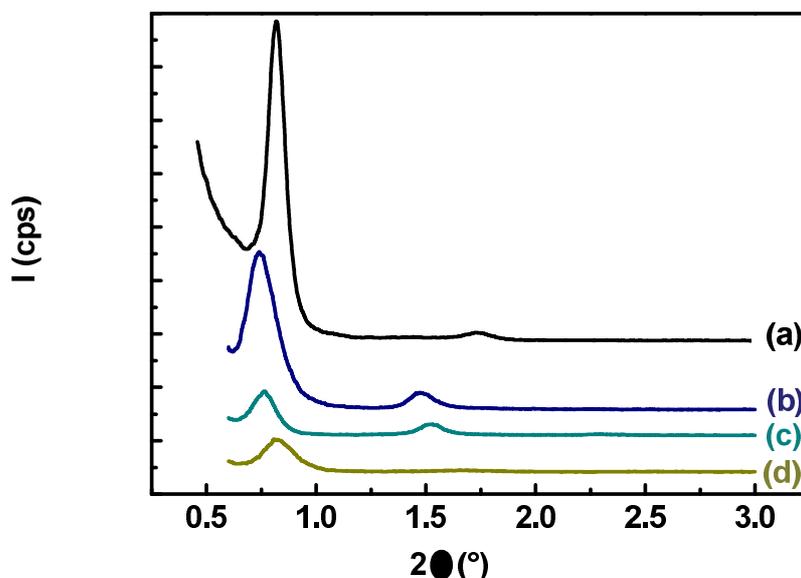


Figure VI-12 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de couches traitées à 150°C, (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-Mn-mode 1}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-Ni-mode 1}$, (d) $\text{TiO}_2\text{-Fe-mode 2}$.

Les diffractogrammes présentent les mêmes pics de diffraction, mais avec un léger décalage vers les petits angles pour le $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ni}$. Ces pics sont par ailleurs plus larges dans le cas des matériaux dopés ce qui met en évidence une diminution de la taille des domaines ordonnés. D'autre part, une étude préliminaire sur la stabilité thermique des couches dopées ordonnées, montre qu'à 350°C il ne reste qu'un pic large et peu intense. On peut supposer que la présence d'impuretés, sous la forme des dopants influe sur la vitesse de cristallisation des murs d'anatase, puisque la taille des cristallites est supérieure à celle espérée pour un matériau avec TiO_2 pur.

VI-2-2-3 Influence des dopants sur la porosité

Afin de connaître l'influence des dopants sur la porosité, nous avons étudié les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur les poudres calcinées à 350°C. Les résultats sont présentés dans le tableau VI-2.

	TiO ₂ -Fe	TiO ₂ -Mn	TiO ₂ -Ni	TiO ₂
Mode d'introduction	2	1	1	-
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	182	216	216	197
Diamètre moyen des pores (nm) (BJH désorption)	4,0	3,2	3,2	4,2

Tableau VI-2 : Caractéristiques de la porosité des poudres à 350°C.

La surface spécifique obtenue pour TiO₂-Fe, mode de synthèse 2, est comparable à celle observée pour le TiO₂ pur. En revanche, on observe une augmentation de la surface spécifique et une diminution associée de la taille des pores pour TiO₂-Mn et TiO₂-Ni obtenus par le mode de synthèse 1. Ces résultats ne sont pas directement corrélables avec l'évaluation des tailles des cristallites de TiO₂ anatase. Ils laissent donc supposer qu'aux températures appliquées, les cations dopants ne sont pas encore insérés dans la structure du TiO₂ anatase.

VI-2-2-4 Influence des dopants sur le spectre UV-Visible

Nous avons étudié l'évolution du spectre UV-visible du TiO₂ en fonction du dopant. Nous avons remarqué une différence uniquement pour TiO₂-Mn. Si l'on se réfère à l'influence des ions, ce n'est pas complètement inattendu puisque des trois dopants utilisés, Mn est présenté dans la littérature comme étant le plus actif. Les spectres du TiO₂ pur et du TiO₂-Mn sont reportés sur la figure VI-13.

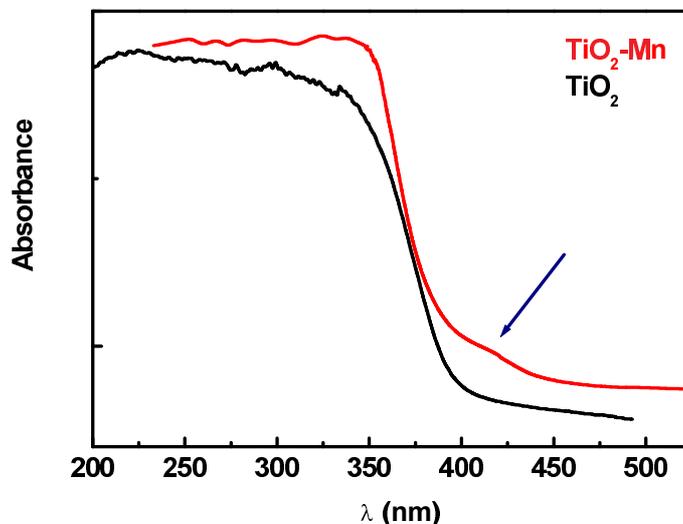


Figure VI-13 : Spectre UV-Visible du TiO_2 pur et du $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ à 350°C .

Il apparaît un épaulement vers **420 nm** sur le spectre du $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ (matérialisé par la flèche), et une remontée plus abrupte vers les faibles longueurs d'onde. Ce résultat reste à confirmer en photocatalyse par utilisation de la lumière naturelle du soleil, pour mettre en évidence l'effet du dopant Mn_{II} .

VI-1-7 Bilan sur la préparation de couches dopées

L'optimisation des conditions de synthèse doit être réalisée pour obtenir des couches minces dopées à porosité ordonnée, homogènes et sans défaut. Des tests sous lumière naturelle permettraient d'étudier l'effet escompté des dopants sur la photoactivité des couches.

VI-3 Couches minces d'anatase obtenues à partir d'un sol commercial

Le but de ces expériences était de préparer, à partir des sols commerciaux, une couche d'anatase de taille de pores supérieure, susceptible de servir de couche intermédiaire entre un support macroporeux et les couches mésostructurées d'anatase. Dans un premier temps, seront présentées les caractéristiques des sols commerciaux utilisés. Nous décrirons ensuite les modes de préparation et les caractéristiques des couches issues de ces sols.

VI-3-1 Présentation des sols commerciaux utilisés

Nous avons utilisé deux sols commerciaux, un sol acide, A, et un sol basique, B, fournis par Millenium Inorganic Chemicals, France. Leurs caractéristiques, données par le fournisseur sont présentées dans le tableau VI-3.

	Sol A	Sol B
Appellation commerciale	Sol S5-300A	Sol S5-300B
TiO ₂ (% massique)	20 ± 2	17,5 ± 2,5
pH	1,1 ± 0,4	11,5 ± 1
SO ₃ (% massique)	0,4	0,6
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	280	> 250
Phosphore P ₂ O ₅ (% massique)	< 0,1	0,06
Fe (mg.kg ⁻¹)	48	17
Forme cristalline	Anatase	Anatase
Taille des particules (nm)	30-60	30-60
Taille des cristallites (nm)	5-10	5-10

Tableau VI-3 : Propriétés des sols commerciaux A et B.

A partir des données de surface spécifique, taille des particules et taille de cristallites, on peut déduire que les particules sont constituées de petits agrégats ouverts de quelques cristallites d'anatase.

VI-3-2 Préparation et caractéristiques des couches issues du sol acide A

VI-3-2-1 Préparation des couches

Nous présenterons dans ce paragraphe, les conditions de synthèse donnant lieu aux couches les plus homogènes. On réalise un mélange contenant le sol A, de l'éthanol absolu et une solution de polyvinylacétate (PVAc) à 12% en masse dissout dans de l'éthanol absolu, dans les rapports volumiques 1 : 10 : 7,5. Le sol est déposé par engobage en couche mince sur un support poreux d'alumine tubulaire (0,2 μm de taille de pore pour la couche de surface). Les couches sont séchées suivant le même protocole que pour les couches ordonnées, mais le traitement thermique pour éliminer le liant organique, se fait à plus haute température : 450°C pendant 3 heures.

Après traitement thermique à 450°C la phase cristalline de TiO_2 reste de l'anatase. A partir du diffractogramme des rayons X, nous avons déterminé une taille moyenne de cristallites de l'ordre de 24 nm.

VI-3-2-2 Texture poreuse

L'analyse de la texture poreuse par adsorption/désorption d'azote donne, pour la poudre traitée à 450°C, une surface $S_{\text{BET}} = 160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est présentée sur la figure VI-14. On obtient une distribution de taille de pores très large, avec comme diamètre moyen de pore déterminé par BJH à partir de la branche d'adsorption de 11 nm.

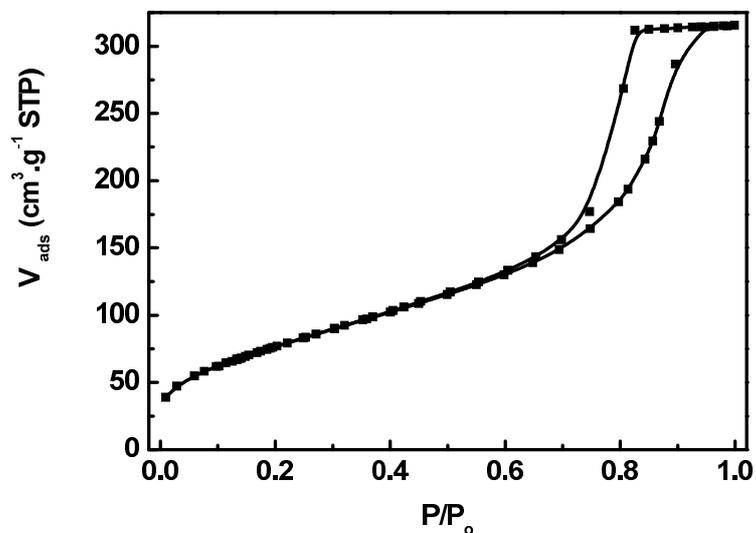


Figure VI-14 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour une poudre A traitée à 450°C.

VI-3-2-3 Morphologie des couches

Le dépôt est réalisé à l'intérieur du tube support avec une vitesse de vidange de 2 cm.min⁻¹. Des images de microscopie électronique à balayage sont données sur les figures VI-15a et VI-15b.

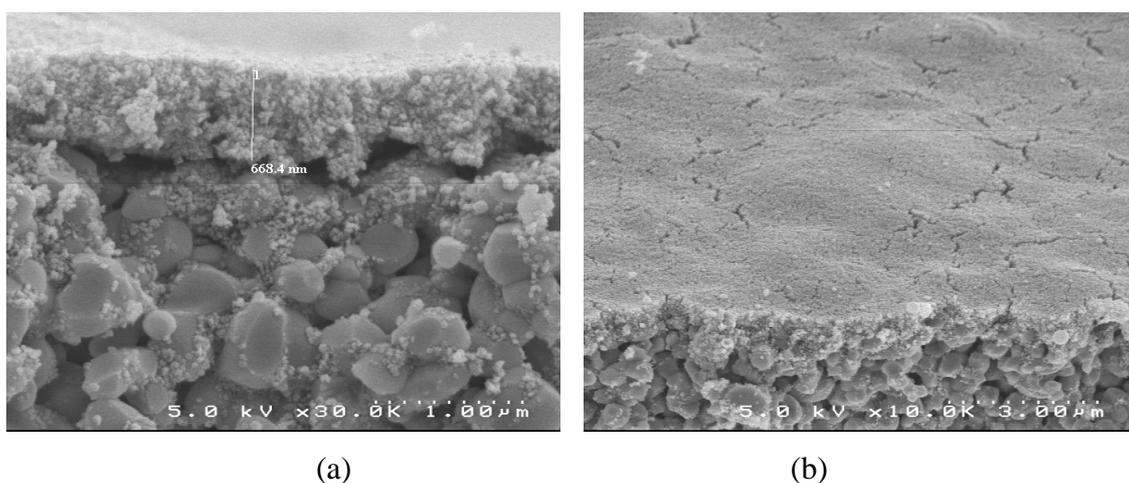


Figure VI-15 : Micrographies de la couche A traitée à 450°C ; (a) vue en coupe, (b) surface.

On obtient une couche d'épaisseur voisine de 650 nm. La surface présente quelques craquelures et des irrégularités en surface. On s'aperçoit aussi qu'il y a eu une imprégnation limitée du support d'alumine. Le protocole de préparation nécessite encore d'être optimisé pour pouvoir éliminer les défauts observés.

VI-3-3 Préparation et caractéristiques des couches issues du sol basique B

VI-3-3-1 Préparation des couches

Dans cette partie, seront présentées les conditions de synthèses ayant donné lieu à des couches homogènes, sans défaut.

On prépare un sol B dilué, à 10% en volume dans une solution ammoniacale à $\text{pH} = 11,5$. On prélève 7,5 volumes de cette solution et l'on rajoute 1 volume d'une solution d'hydroxyéthyl cellulose (HEC) à 2% en masse dissout dans de l'eau.

Les couches B sont ensuite obtenues dans les mêmes conditions que les couches A. Comme pour le matériau A, la phase cristalline détectée après traitement à 450°C reste de l'anatase. La taille des cristallites est identique, elle vaut ~ 24 nm.

VI-3-3-2 Texture poreuse

L'allure de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la poudre B (figure VI-16) présente une allure générale proche de celle obtenue pour la poudre A (figure VI-14). La surface spécifique est légèrement plus grande, $S_{\text{BET}} = 190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le diamètre de pore moyen est lui aussi légèrement plus grand : 12 nm.

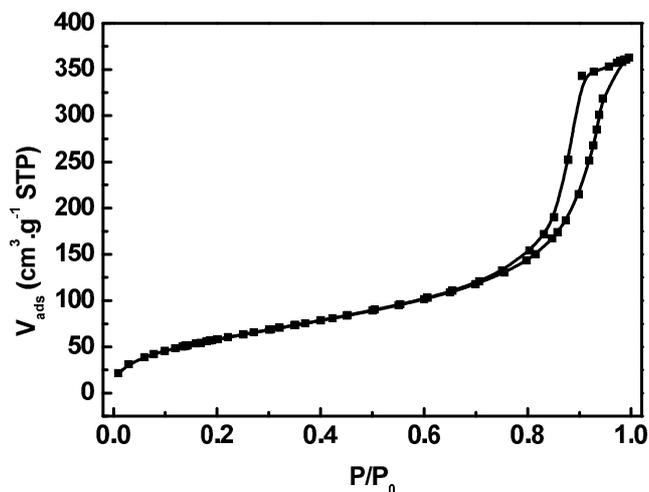


Figure VI-16 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote, poudre B.

VI-3-3-3 Morphologie des couches

Il est possible de réaliser une couche homogène d'épaisseur proche de 2 μm . Les défauts observés en surface semblent liés à la présence d'irrégularités initialement présentes sur le support poreux utilisé (figure VI-17).

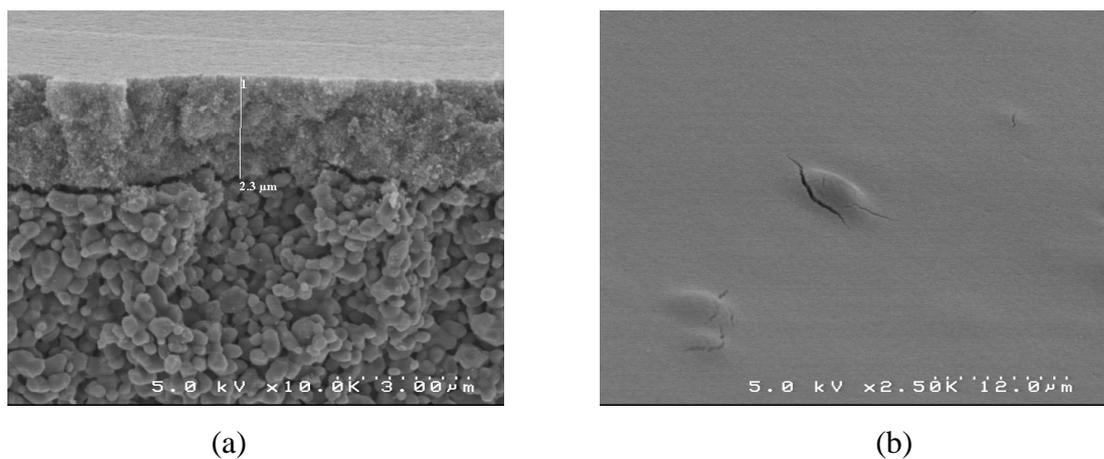


Figure VI-17 : Vues au microscope électronique à balayage des couches B traitées à 450°C ; (a) tranche, (d) surface.

VI-3-4 Bilan sur les couches issues de sols commerciaux

Il est possible, à partir de sols commerciaux de TiO_2 , de réaliser des couches d'anatase homogènes, présentant des tailles de pores autour de 10 nm, et susceptibles de servir de couches intermédiaires pour les couches mésostructurées en anatase préalablement décrites.

VI-4 Conclusion

A travers ce chapitre nous avons montré la faisabilité de différentes couches : couches minces mésostructurées mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, couches minces ordonnées dopées ou couches minces d'anatase à partir de sols commerciaux.

Dans le cas des couches mixtes nous avons vu que la composition de l'oxyde mixte permet de faire varier la taille des cristallites et, par voie de conséquence, l'activité photocatalytique.

Pour les couches minces dopées, nous avons vu qu'il était encore nécessaire d'optimiser les paramètres de synthèse pour obtenir des couches sans défaut.

Les couches obtenues à partir de sols commerciaux, sont susceptibles d'être utilisées en tant que couches séparatives ou comme couches intermédiaires pour les couches mésostructurées d'anatase.

Bibliographie du Chapitre VI

- (1) Klotz, M. Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes de silice à porosité ordonnée. Thèse de l'Université Montpellier II, France, **2000**.
- (2) Kailer, A.; Nickel, K. G.; Gogotsi, Y. G. *Journal of Raman spectroscopy* **1999**, *30*, 939.
- (3) Klotz, M.; Albouy, P. A.; Ayrat, A.; Menager, C.; Grosso, D.; Van der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1721.
- (4) Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis - Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, **2002**.
- (5) Piera, E.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Zorn, M. E.; Anderson, M. A. *Applied Catalysis B : Environmental* **2003**, *46*, 671.
- (6) Parlog, C.; Gartner, M.; Osiceanu, P.; Teodorescu, V.; Moise, F.; Ianculescu, A. *Ceramics International* **1996**, *22*, 95.
- (7) Wang, J.; Uma, S.; Klabunde, K. J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *In Press*.
- (8) Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Neppolian, B.; Anpo, M. *Catalysis Today* **2003**, *84*, 191.
- (9) Ranjit, K. T.; Viswanathan, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *108*, 79.
- (10) Litter, M. I.; Navio, J. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *98*, 171.

Chapitre VII

Propriétés photocatalytiques des matériaux développés

Chapitre VII	Propriétés photocatalytiques des matériaux développés	167
VII-1	Dégradation en condition statique d'acide stéarique adsorbé	167
VII-1-1	Protocole expérimental	167
VII-1-2	Dégradation sur les couches mésostructurées ou non en TiO₂ pur	170
VII-1-3	Dégradation sur les couches mixtes SiO₂-TiO₂	171
VII-1-4	Dégradation sur les couches dopées	173
VII-2	Dégradation en condition statique du bleu de méthylène en solution aqueuse	174
VII-2-1	Protocole expérimental	174
VII-2-2	Résultats des expériences de dégradation	175
VII-3	Dégradation en condition dynamique d'acide orange 7 en solution aqueuse - Ecoulement sur plaque	177
VII-3-1	Protocole expérimental	177
VII-3-2	Résultats des expériences de dégradation	180
VII-3-2-1	Influence de la nature de la plaque	180
VII-3-2-2	Influence de la nature de la couche	181
VII-3-2-3	Influence de la concentration initiale de AO-7	182
VII-3-2-4	Influence du nombre de cycles d'utilisation	184
VII-3-2-5	Influence de l'intensité à la surface de la membrane	186
VII-4	Dégradation en condition dynamique du bleu de méthylène en solution aqueuse - Diffusion à travers une membrane	187
VII-4-1	Protocole expérimental	187
VII-4-2	Détermination du coefficient de diffusion du bleu de méthylène à travers les membranes P70 et F67	188
VII-4-3	Dégradation du bleu de méthylène en continu	195
VII-4-4	Dégradation du bleu de méthylène en alternance	196
VII-5	Conclusion générale	199
	Bibliographie du Chapitre VII	200

Chapitre VII Propriétés photocatalytiques des matériaux développés

Après avoir préparé différentes couches minces et poudres d'anatase, nous avons analysé leurs propriétés photocatalytiques. Pour déterminer les performances des matériaux développés, nous avons étudié la photo-oxydation de différents composés organiques modèles.

L'étude des propriétés photocatalytiques a été conduite en plusieurs étapes. La photoactivité des différentes couches a d'abord été évaluée en suivant, en condition statique, la dégradation, sous irradiation, d'acide stéarique adsorbé.

Afin de pouvoir comparer les résultats à un matériau de référence disponible uniquement sous forme de poudre, le TiO₂ P25 (Degussa), nous avons ensuite réalisé des essais de dégradation, en condition statique, d'un colorant organique en solution aqueuse, le bleu de méthylène.

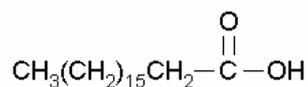
Dans le but de nous rapprocher des conditions opératoires pour un couplage séparation membranaire/photocatalyse, nous avons enfin effectué des expériences en condition dynamique, tout d'abord par écoulement sur plaque d'une solution aqueuse d'acide orange 7 puis par diffusion à travers une membrane poreuse, de bleu de méthylène en solution aqueuse.

VII-1 Dégradation en condition statique d'acide stéarique adsorbé

Pour ces expériences, nous avons adapté une procédure décrite dans la littérature¹ qui est basée sur l'analyse de la dégradation de l'acide stéarique adsorbé à la surface d'une couche à base de TiO₂.

VII-1-1 Protocole expérimental

On prépare une solution d'acide stéarique, dont la formule chimique est donnée ci-dessous, de concentration $C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans du méthanol.



Les lames de verre sur lesquelles a été déposée au préalable la couche active de TiO_2 sont trempées dans cette solution. L'utilisation d'un cache permet de déposer l'acide stéarique uniquement sur l'une des deux faces de la lame. C'est cette face qui sera ensuite exposée à l'irradiation UV. Le temps d'immersion est de 1 minute et la vitesse de tirage est de $50 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons secs sont ensuite irradiés par une source UV dont le spectre et les caractéristiques sont présentés dans le tableau VII-1 et sur la figure VII-1.

Puissance d'émission totale de la lampe	Puissance reçue par unité de surface d'échantillon	Domaine d'émission	$\lambda (I_{\max})$
600 W	$280 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$	200-450 nm	384 nm

Tableau VII-1 : Caractéristiques de la source UV utilisée.

Sur la figure VII-1, nous avons reporté sur le spectre d'émission de la lampe, le spectre d'absorption typique pour une poudre P70 ou F67 traitée à 350°C ainsi que la valeur donnée dans la littérature pour le gap de l'anatase. Comme on peut le voir la lampe utilisée est adaptée pour l'irradiation de nos échantillons.

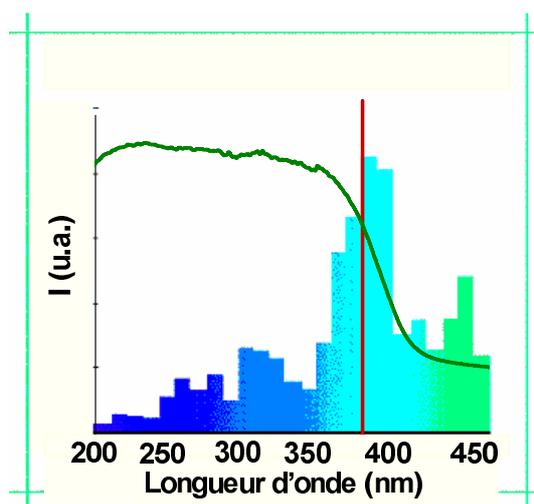


Figure VII-1 : Spectre d'émission de la lampe UV utilisée ; la courbe verte représente le spectre UV pour le matériau P70 ; le trait vertical correspond à la valeur du gap de l'anatase donnée dans la littérature².

Pour suivre la dégradation de l'acide stéarique, nous avons utilisé l'analyse par spectrométrie IR à transformée de Fourier. L'évolution en fonction du temps de l'absorbance à 2925 cm^{-1} , nombre d'onde correspondant au maximum de la bande de vibration $\nu_{\text{C-H}}$ de l'acide stéarique, a été déterminée.

Sur la figure VII-2, on a reporté à titre d'exemple, l'évolution du spectre IR en fonction du temps d'irradiation, sur une couche P70. Pour chaque expérience, nous avons utilisé un témoin qui est un dépôt d'acide stéarique réalisé sur une lame de verre sans aucun photocatalyseur à sa surface. Cette lame de référence a subi le même traitement UV que les échantillons présentant une couche de TiO_2 . Il est à noter que les lames de verre sont suffisamment transparentes au rayonnement IR dans la zone d'observation pour ne pas influencer sur les mesures.

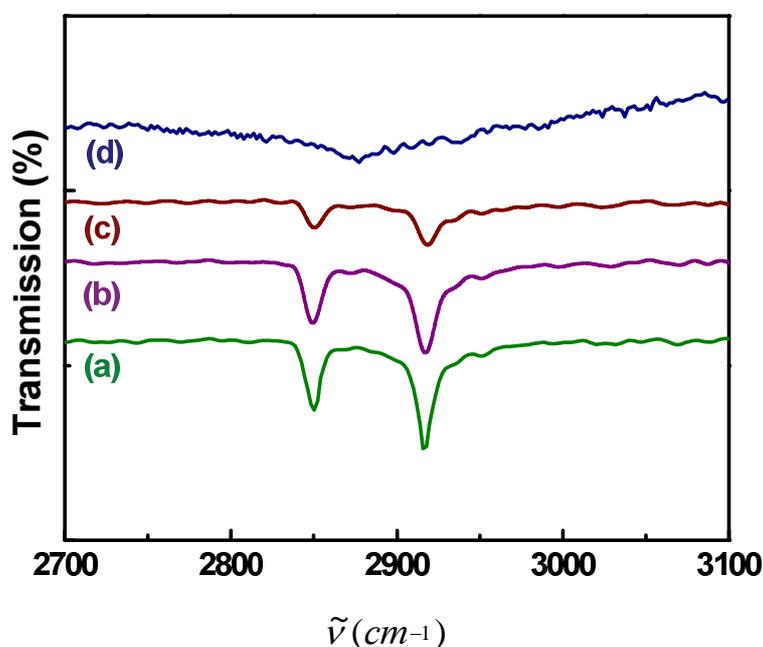


Figure VII-2 : Evolution du spectre IR de l'acide stéarique en fonction du temps d'irradiation pour la couche P70 ; (a) $t = 0$, (b) $t = 5\text{ s}$, (c) $t = 10\text{ s}$, (d) $t = 15\text{ s}$.

Pour diminuer les incertitudes sur les mesures, on utilise un cache pour être certain d'enregistrer le spectre IR sur la même zone du dépôt.

VII-1-2 Dégradation sur les couches mésostructurées ou non en TiO_2 pur

Les résultats concernant les couches P70 et F67, sont présentés sur la figure VII-3. A titre de comparaison, sont également donnés les résultats relatifs à la couche obtenue sans copolymère.

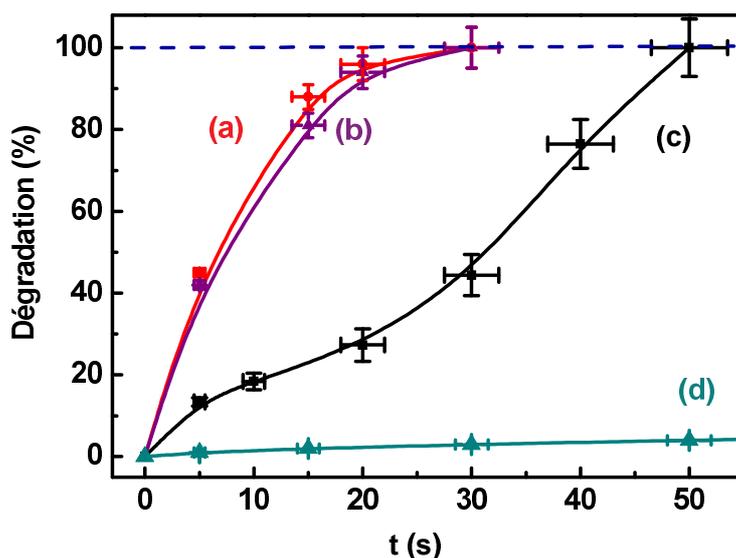


Figure VII-3 : Dégradation de l'acide stéarique en fonction de la durée d'irradiation sur différentes couches ;(a) P70, (b) F67, (c) bicouche sans ajout de copolymère, (d) référence sans dépôt de TiO_2 .

Les couches P70 et F67 sont nettement plus efficaces que la couche synthétisée sans copolymère. La dégradation complète est cinq fois plus rapide pour les couches à mésoporosité ordonnée. Cette efficacité plus grande peut être expliquée par le fait qu'elles possèdent une porosité et une surface accessible plus grandes. Cette porosité favorise le transport de l'oxygène à l'intérieur de la couche et aussi l'extraction des produits de dégradation. En revanche, il n'y a pas de différence très notable entre la couche présentant une structure hexagonale 2D, dont les pores sont orientés parallèlement à la surface et la couche possédant une structure cubique.

L'allure particulière obtenue pour la bicouche élaborée sans copolymère peut être expliquée par une texture poreuse différente pour les deux couches successives (figure V-2c).

VII-1-3 Dégradation sur les couches mixtes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Nous avons effectué les tests de dégradation pour quatre compositions différentes en TiO_2 : 50 %, 60 %, 70 %, et 80 % molaire. Les résultats sont présentés sur la figure VII-4.

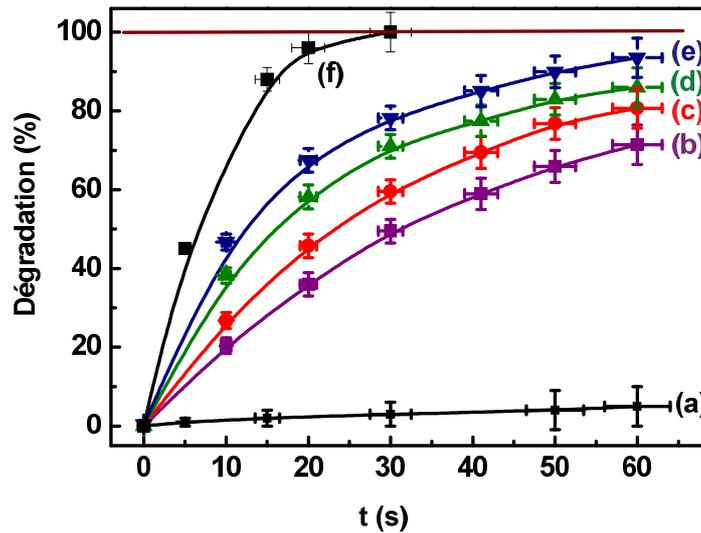


Figure VII-4 : Dégradation sur des couches mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ – courbes brutes ; (a) référence sans couche de TiO_2 , (b) 50%, (c) 60%, (d) 70%, (e) 80%, (f) 100%.

L'allure des courbes brutes de dégradation (figure VII-4) est similaire quelle que soit la teneur en TiO_2 dans le matériau.

Pour pouvoir comparer les résultats par rapport à TiO_2 pur, on les a corrigés en tenant compte de la fraction volumique en TiO_2 et des variations d'épaisseur en fonction de la teneur en TiO_2 (figure VII-5). Les valeurs de dégradation corrigées sont obtenues en utilisant la relation VII- 1.

$$Dégradation_{corrigée} = \frac{Dégradation_{brute}}{\Phi_{\text{TiO}_2}} \times \frac{e_{\text{TiO}_2, \text{pur}}}{e_{y\text{Ti}}} \quad \text{VII- 1}$$

Avec Φ_{TiO_2} , la fraction volumique de TiO_2 pour une composition y Ti, $e_{\text{TiO}_2, \text{pur}}$, l'épaisseur de la couche de TiO_2 pur, et $e_{y\text{Ti}}$, l'épaisseur de la couche pour une composition y Ti.

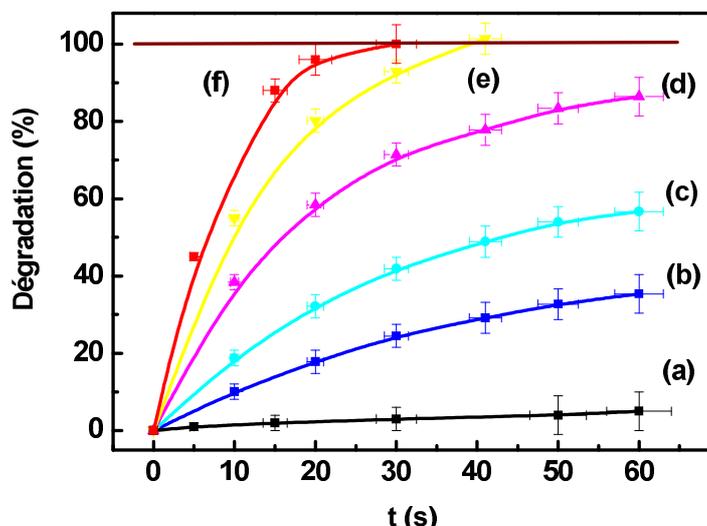


Figure VII-5 : Courbes corrigées vis-à-vis de la fraction volumique en TiO₂ et de l'épaisseur de la couche ; (a) référence sans couche de TiO₂, (b) 50%, (c) 60%, (d) 70%, (e) 80%, (f) 100%.

On voit que la photoactivité de TiO₂ est réduite lorsque l'on est en présence d'un mélange TiO₂-SiO₂, l'écart par rapport au TiO₂ pur diminuant avec la teneur en SiO₂. Ceci peut être expliqué par une limitation de la surface de TiO₂ accessible du fait de la matrice de silice.

Considérons $t_{1/2}$, temps nécessaire pour dégrader la moitié de l'acide stéarique. L'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de la teneur en TiO₂ présentée sur la figure VII-6 permet de voir que l'écart de photoactivité se réduit nettement pour les plus faibles teneurs en SiO₂.

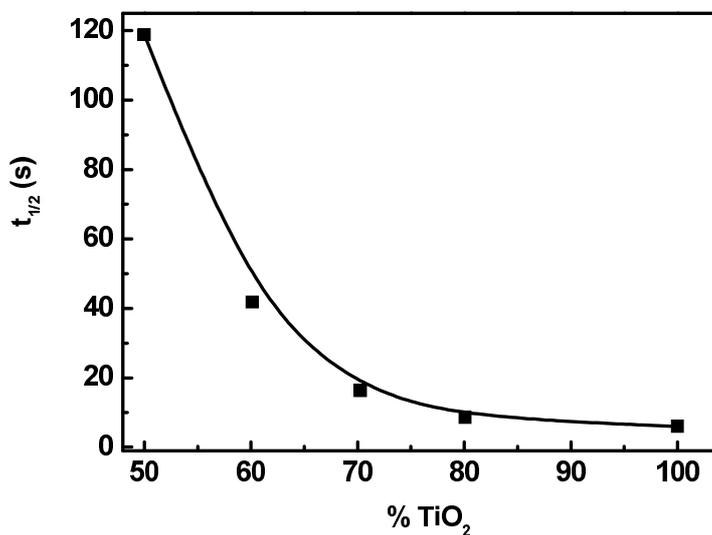


Figure VII- 6 : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la teneur en TiO₂ (données corrigées).

VII-1-4 Dégradation sur les couches dopées

Des expériences identiques ont été réalisées sur les couches minces mésostructurées dopées avec le manganèse II, le nickel II et le fer III. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VII-7.

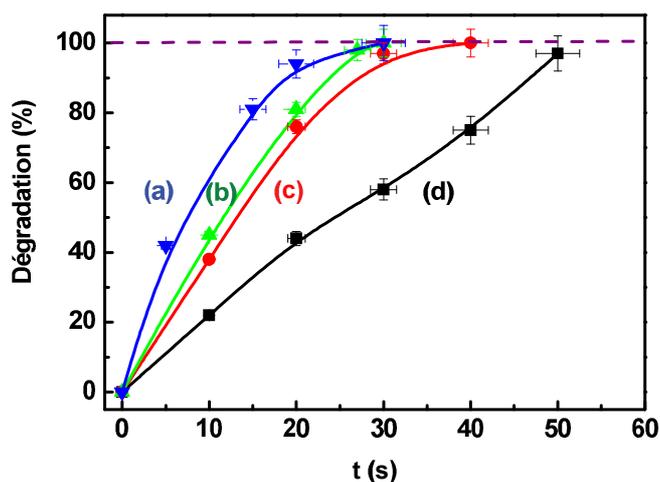


Figure VII-7 : Dégradation de l'acide stéarique en fonction de la durée d'irradiation sur différentes couches traitées à 350°C ; (a) P70, (b) TiO₂-Mn, (c) TiO₂-Ni, (d) TiO₂-Fe.

Pour les couches dopées avec Mn_{II} et Ni_{II}, l'allure des courbes semble s'accorder avec celle de la couche non dopée, avec une activité photocatalytique légèrement inférieure à celle observée précédemment. D'après les résultats décrits dans le chapitre VI, la taille des cristallites à 350°C est environ deux fois plus grande pour les matériaux dopés. Avec une taille des cristallites supérieure à 20 nm, on se situe en dehors de la zone d'optimum de l'activité photocatalytique. D'autre part, pour mettre en évidence clairement l'influence du dopage sur le déplacement du gap, il faudrait comparer l'efficacité de chacune des couches en utilisant la lumière solaire.

Pour la couche TiO₂-Fe, la différence de comportement peut s'expliquer par le fait que d'après les observations au microscope électronique à balayage (figure VI-9a), il y a des défauts dans la couche de TiO₂ et donc des domaines de moindre photoactivité.

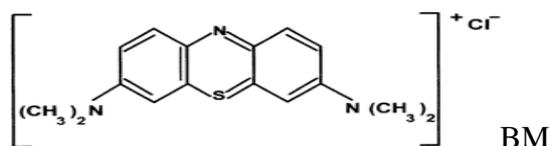
VII-2 Dégradation en condition statique du bleu de méthylène en solution aqueuse

Nous avons souhaité comparer les propriétés photocatalytiques des couches élaborées par rapport à une référence largement utilisée pour les études en photocatalyse, la poudre P25 (Degussa). Pour cela, nous avons mis en place un deuxième mode opératoire consistant à mettre en contact des couches et des poudres avec une solution aqueuse contenant un colorant organique dont la concentration est analysée par colorimétrie.

VII-2-1 Protocole expérimental

Des essais préliminaires avec l'hélianthine ont mis en évidence des problèmes expérimentaux liés à la différence d'acidité des échantillons de TiO₂ testés. En effet, pour les échantillons les plus acides, on observait un changement de coloration lié au déplacement d'équilibre vers la forme acide de cet indicateur de pH.

Nous avons sélectionné le bleu de méthylène (BM) dont la formule est présentée ci-dessous.



Les inconvénients principaux du bleu de méthylène (BM), sont : la très forte adsorption des molécules à la surface du TiO₂ et sa photosensibilité. En effet, au bout de quatre mois, une bouteille contenant la solution de BM laissée à la lumière naturelle, s'est quasiment toute décolorée.

Une plaque recouverte sur une face (5 cm²) par une couche de TiO₂ ou 10 mg de poudre de TiO₂, était placée au fond d'une boîte de Pétri contenant 10 mL de solution aqueuse à 5 mg.L⁻¹ de bleu de méthylène. La variation de concentration en MB en fonction du temps a été étudiée par mesure colorimétrique à $\lambda = 664 \text{ nm}$.

Dans le cas des poudres, celles-ci étaient séparées de la solution par centrifugation préalablement à l'analyse colorimétrique.

La masse de TiO₂ mise en jeu dans le cas des plaques (< 1 mg) étant inférieure à celle utilisée pour les poudres (10 mg), le calcul suivant a donc été réalisé pour accéder à un pourcentage de dégradation directement comparable.

$$Q_{calculée} = Q_{couche} \times \frac{m_{poudre}}{m_{couche}} \quad \text{VII- 2}$$

Avec $Q_{calculée}$, la quantité dégradée calculée pour 10 mg de TiO₂ en couche ; Q_{couche} , la quantité réellement dégradée par la plaque ; m_{poudre} , la masse de poudre de TiO₂ fixée à 10 mg ; m_{couche} , masse estimée de TiO₂ sur la plaque (en mg).

VII-2-2 Résultats des expériences de dégradation

La figure VII-8 montre l'évolution de la dégradation pour la poudre et la couche P70, la correction de masse ayant été effectuée. Ces résultats démontrent une activité comparable pour les deux formes d'un même matériau.

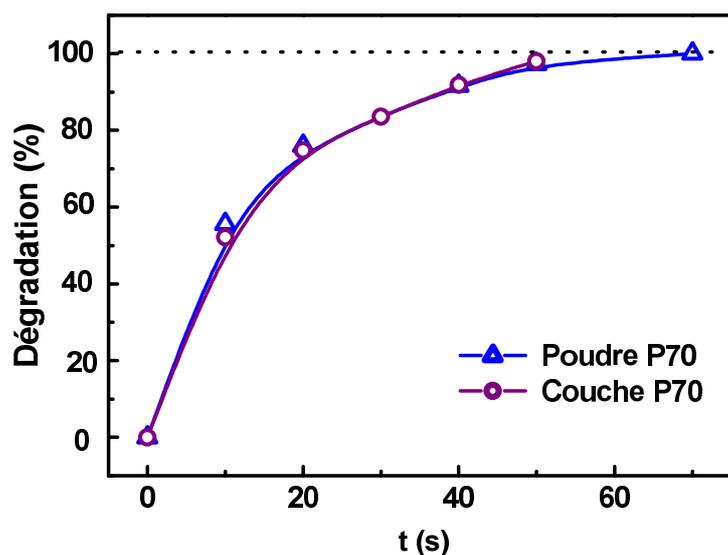


Figure VII- 8 : Comparaison de l'activité photocatalytique de la poudre et de la couche P70.

Sur la figure VII-9, on peut voir que les couches P70 et F67 présentent des performances comparables et très proches de celle de la poudre référence P25.

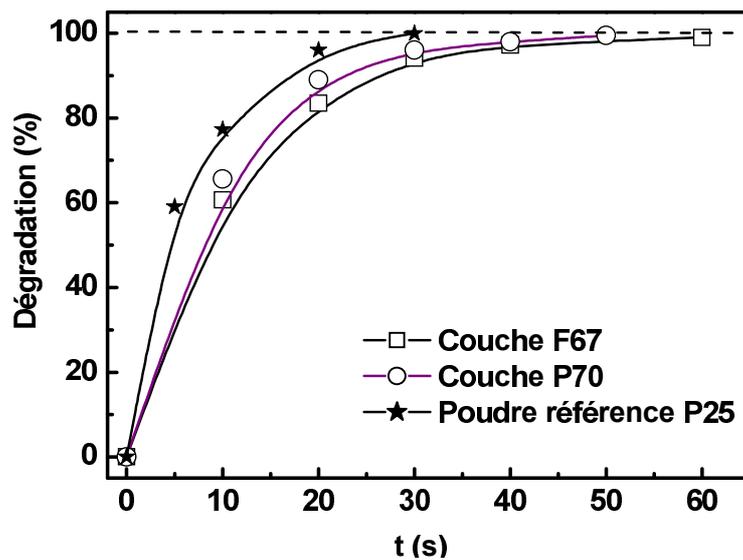


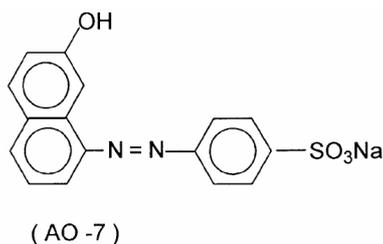
Figure VII-9 : Comparaison de l'activité photocatalytique des couches mésostructurées avec celle de la poudre de référence P25.

VII-3 Dégradation en condition dynamique d'acide orange 7 en solution aqueuse - Ecoulement sur plaque

Des expériences en condition dynamique ont été conduites par écoulement d'une solution aqueuse de colorant organique sur des couches de TiO₂ déposées sur des disques poreux céramiques. Ces expériences ont été réalisées à l'Institute of Chemical Technology de Prague (ICTP) dans le laboratoire du Professeur B. Bernauer.

VII-3-1 Protocole expérimental

Nous avons choisi l'acide orange 7 (AO-7, $M = 350,32 \text{ g.mol}^{-1}$), dont la formule est donnée ci-dessous, car ce produit est stable à la lumière en l'absence de photocatalyseur. D'autre part, il présente une très grande solubilité dans l'eau et s'adsorbe peu sur la surface du TiO₂.



Le montage utilisé est schématisé sur la figure VII-10. Il est constitué d'un becher contenant le disque poreux revêtu sur une face d'une couche de TiO₂. Dans le bécher est plongé un agitateur mécanique dont on peut contrôler la vitesse de rotation. Au dessus, est installée une lampe UV de puissance 40 W.m^{-2} pour une hauteur donnée pouvant varier de 15 cm à 23 cm. Le spectre d'émission de la lampe UV utilisée est présenté sur la figure VII-11.

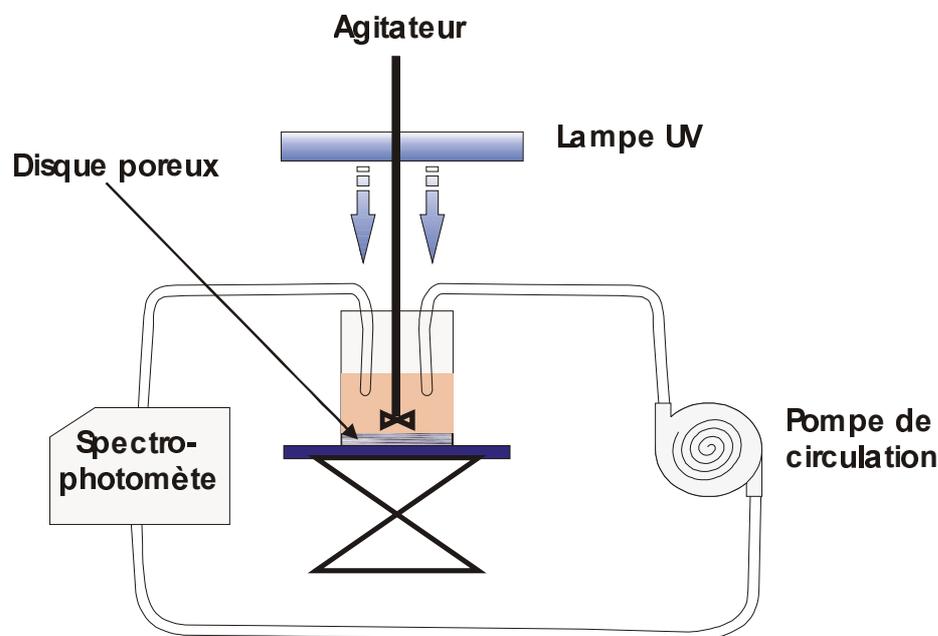


Figure VII-10 : Schéma de principe du dispositif expérimental.

Le bécher est posé sur un support ajustable en hauteur qui permet de faire varier la distance entre la surface de la membrane et de la source UV, c'est-à-dire l'intensité reçue à la surface de la membrane.

Le suivi de la dégradation de l'AO-7 se fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible qui mesure l'évolution de l'absorption de la solution en fonction du temps. Les mesures s'effectuent à intervalles réguliers et en circuit fermé à l'aide d'une pompe qui assure la circulation de la solution du bécher vers le spectrophotomètre et qui renvoie la solution analysée vers le bécher.

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la durée de l'irradiation sont enregistrées sur un ordinateur connecté au spectrophotomètre. Le spectre de l'AO-7 présente un maximum d'absorption à $\lambda = 485 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire qui est égal à $\epsilon = 21400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Il a été observé que, durant l'irradiation UV, le spectre de la solution d'AO-7 ne subit pas de déformation, ce qui signifie qu'il n'y a pas la formation d'intermédiaire absorbant dans le même domaine spectral utilisé pour le dosage³.

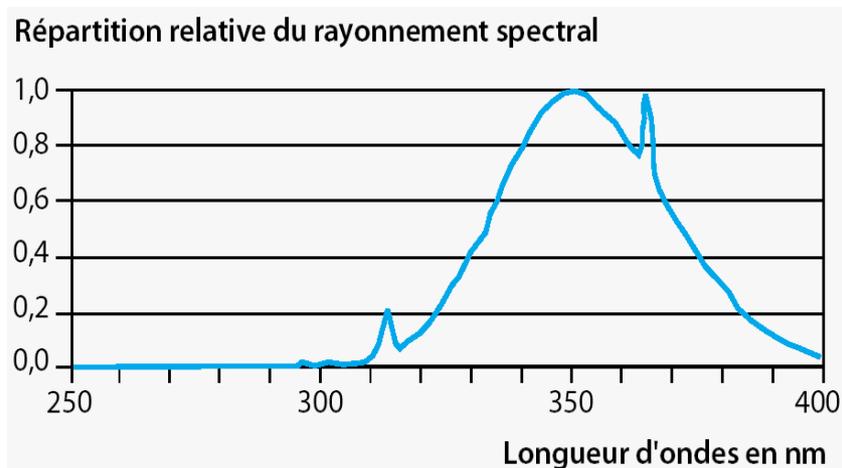


Figure VII-11 : Spectre d'émission de la lampe UV utilisée.

Pour toutes les expériences, les paramètres suivants ont été maintenus constants:

- vitesse d'agitation : 165 t.min^{-1} ;
- volume de la solution d'AO-7 : 30 mL ;
- vitesse de circulation : $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mL.s}^{-1}$;
- surface active de la membrane: $17,35 \text{ cm}^2$;
- vitesse d'évaporation: $2,8 \text{ mL.h}^{-1}$ (toutes les valeurs de concentrations données tiennent compte de cette correction).

Différents types de dépôt ont été réalisés : une couche mince de TiO_2 sans copolymère, des couches P70 et F67. Elles ont été déposées sur un disque poreux céramique de ZrO_2 présentant une couche de surface avec une taille moyenne de pores de 3 nm (figure VII-12a et VII-12b). Un enrobage a été fait sur un support poreux d' Al_2O_3 avec une taille moyenne de pores de $1,8 \mu\text{m}$ (figure VII-12c et VII-12d).

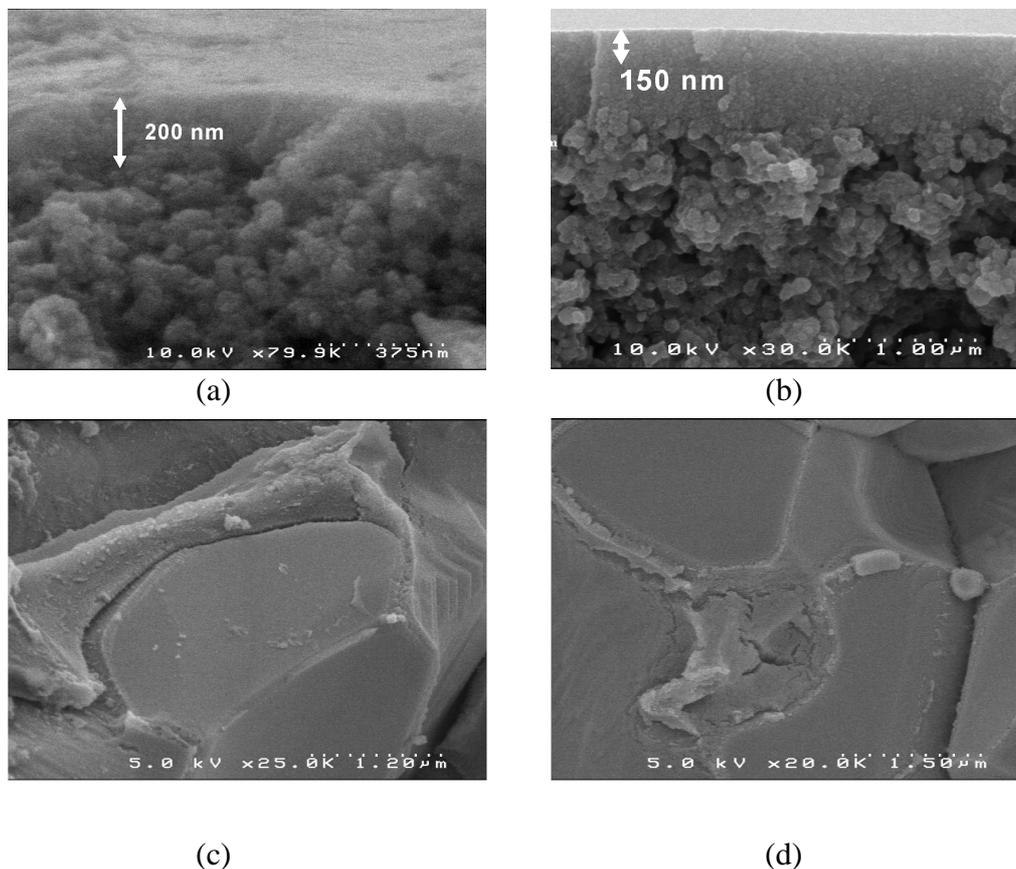


Figure VII-12 : Vues en coupe au MEB des couches sur les différents supports ;
Sur disque de ZrO₂- 3 nm (a) P70, (b) F67,
Sur disque de Al₂O₃- 1,8 μm (c) P70, (d) F67.

VII-3-2 Résultats des expériences de dégradation

VII-3-2-1 Influence de la nature de la plaque

La concentration de départ en AO-7 était fixée à $2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. L'évolution de la concentration de AO-7 en fonction de la durée de l'irradiation est présentée sur la figure VII-13 pour un dépôt P70 en couche mince (support ZrO₂-3 nm) ou en enrobage (support Al₂O₃-1,8 μm).

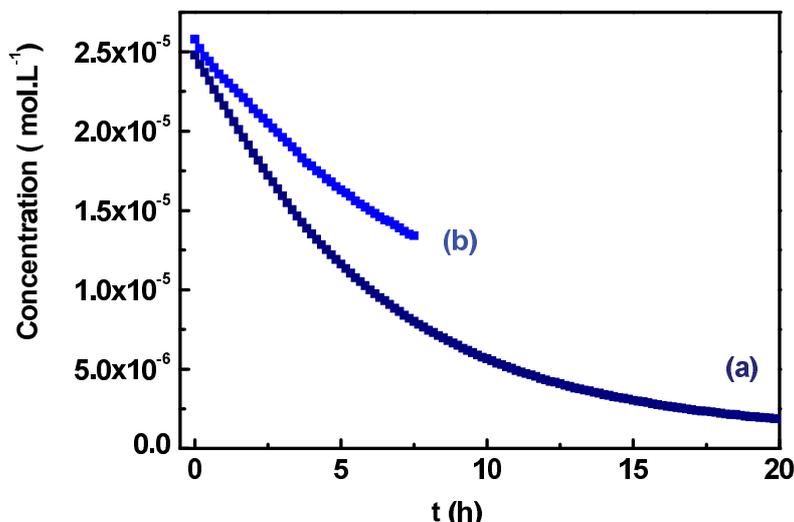


Figure VII-13 : Evolution de la concentration en AO-7 en fonction du temps d'irradiation ;
(a) P70 sur Al_2O_3 -1,8 μm , (b) P70 sur ZrO_2 -3 nm.

On peut remarquer que la dégradation se fait plus rapidement avec le support enrobé qu'avec la couche. La différence peut s'expliquer par le fait que la quantité de TiO_2 engagée est différente. L'enrobage du support Al_2O_3 -1,8 μm , offre une surface de TiO_2 accessible à l'irradiation plus importante en comparaison d'une couche continue déposée sur ZrO_2 -3 nm. En statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur mise en jeu. Cela indique que le processus catalytique est bien de nature hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de quantité de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur^{4,5}.

VII-3-2-2 Influence de la nature de la couche

Des expériences ont été réalisées sur différentes couches déposées sur le même type de substrat, ZrO_2 -3 nm, afin de se dégager de l'influence du support. Les résultats qui sont présentés sur la figure VII-14, correspondent aux couches P70, F67 et sans copolymère.

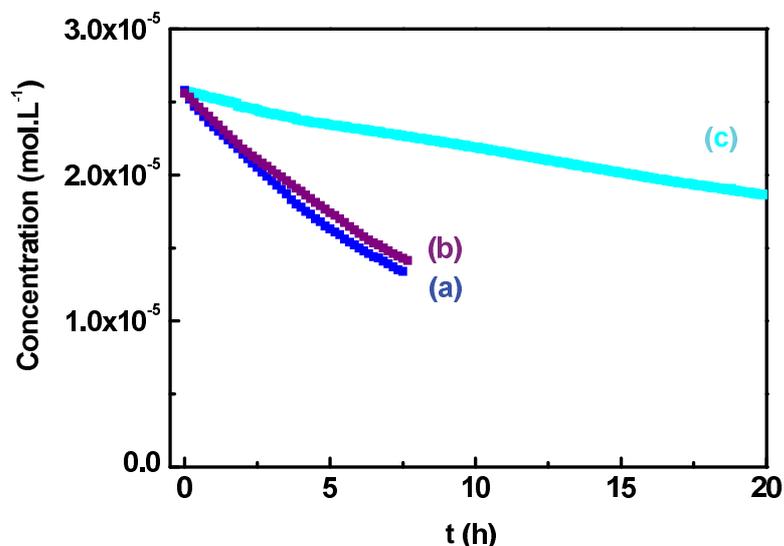


Figure VII-14 : Evolution de la dégradation de l'AO-7 en fonction de nature de la couche déposée sur support ZrO_2 - 3nm ; (a) P70, (b) F67, (c) sans copolymère.

Dans le chapitre V, on avait montré que les surfaces spécifiques des matériaux P70 et F67 étaient très voisines respectivement, $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces deux couches se comportent quasiment de la même manière au niveau de leur activité photocatalytique. En revanche la couche obtenue sans copolymère (surface spécifique, $26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de moindre épaisseur, présente une activité moins importante.

La couche offre moins de sites actifs du fait de sa plus faible surface spécifique. Ces résultats confirment ceux déjà obtenus lors des tests précédents.

VII-3-2-3 Influence de la concentration initiale de AO-7

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la concentration initiale en AO-7 en utilisant la membrane obtenue par enrobage de P70 sur Al_2O_3 - $1,8 \mu\text{m}$, étant donnée que c'est cet échantillon qui présente une activité photocatalytique plus importante. Les résultats sont donnés sur la figure VII-15. La campagne d'expériences réalisées à l'ICT de Prague étant limitée dans le temps, nous n'avons pu étudier que deux concentrations initiales différentes : $C_{o,1} = 2,5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{o,2} = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

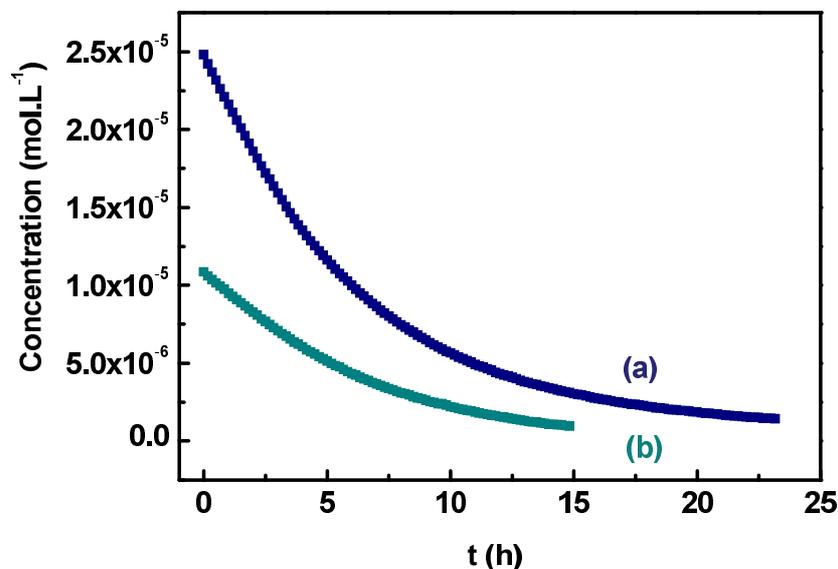


Figure VII-15 : Evolution de la dégradation en fonction de la concentration, (a) $C_{0,1}$; (b) $C_{0,2}$.

Il est connu qu'en photocatalyse, le taux de dégradation, d'un composé organique présente un phénomène de saturation^{6,7}. Lorsqu'une certaine concentration est atteinte, le taux de dégradation n'augmente plus et même, dans certains cas, décroît. L'optimum de concentration des contaminants dans l'eau avant le traitement photocatalytique doit ainsi être déterminé. Malheureusement, par manque de temps, il n'a été possible de réaliser le nombre d'expériences suffisant pour déterminer cet optimum.

Pour pouvoir exploiter les résultats expérimentaux obtenus, nous avons déterminé la constante de vitesse de la réaction de photodégradation. Pour une faible concentration initiale, C_0 , la vitesse de dégradation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H)⁸. Pour le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur et l'équation régissant l'évolution de la concentration en fonction du temps peut alors s'écrire:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't \quad \text{VII-3}$$

Ainsi, pour analyser l'influence de la concentration initiale C_0 , nous avons tracé sur la figure VII-16, $\text{Ln}(C_{0,i}/C(t))=f(t)$.

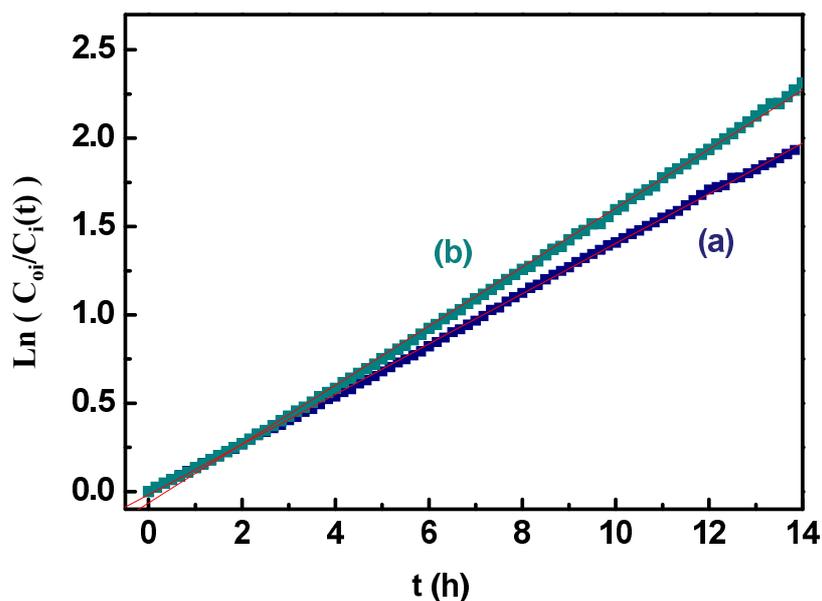


Figure VII-16 : Détermination de la constante de vitesse apparente de photodégradation ; (a) $C_{0,1}$, (b) $C_{0,2}$.

On obtient, pour la concentration $C_{0,1}$, une valeur de $k'_1 = 0,141 \text{ h}^{-1}$ et pour $C_{0,2}$, $k'_2 = 0,167 \text{ h}^{-1}$. Pour la concentration plus faible, la constante de vitesse est plus grande. Dans la littérature⁹, nous avons trouvé une valeur de constante de vitesse de $0,354 \text{ h}^{-1}$, pour le P25 à 2 g.L^{-1} , et une concentration initiale en AO-7 de $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs que l'on obtient sont donc deux fois plus faibles.

VII-3-2-4 Influence du nombre de cycles d'utilisation

Nous avons voulu connaître l'influence du nombre de cycles d'utilisation de 15 heures de la plaque poreuse Al_2O_3 - $1,8 \mu\text{m}$ enrobée de TiO_2 P70 sur la constante de vitesse de photodégradation. Les résultats sont présentés sur la figure VII-17, pour une même concentration initiale, $C_0 = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Après 15 heures d'utilisation dans le dispositif expérimental, la plaque a d'abord été rincée à l'eau distillée puis maintenue pendant au moins une heure dans un bac contenant de l'eau distillée avant d'être remise en contact avec la solution de AO-7 pour recommencer l'expérience pendant encore 15 heures.

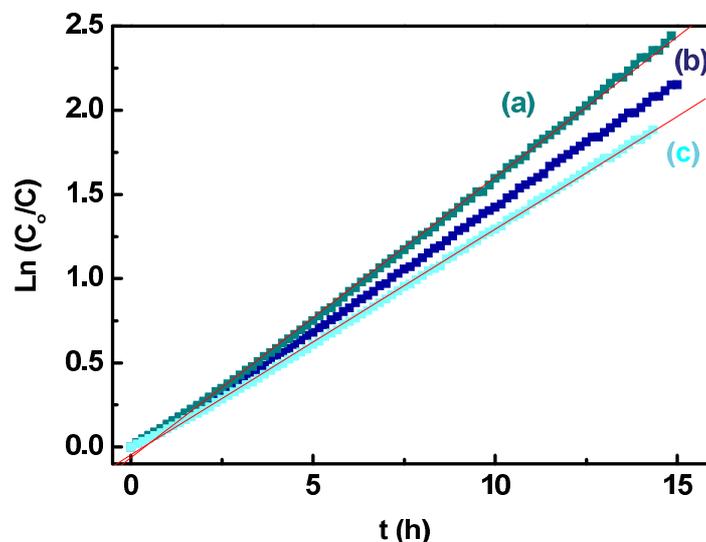


Figure VII-17 : Détermination de la constante de vitesse en fonction du nombre de cycles d'utilisation ; (a) x2, (b) x3, (c) x4.

Comme on peut le constater sur les courbes de la figure VII-17, au fur et à mesure des cycles d'utilisation, il y a une diminution de la constante de vitesse. Les valeurs des constantes de vitesse déterminées à partir des données présentées sur la figure VII-17, sont reportées dans le tableau VII-2.

Nombre de cycle d'utilisation	2	3	4
k' (h^{-1})	0,167	0,146	0,134

Tableau VII-2 : Evolution de la valeur de la constante de vitesse avec le nombre d'utilisation.

On observe une décroissance de 12,5 % de la constante de vitesse entre le deuxième et le troisième cycle utilisation et elle de 8 % entre le troisième et le quatrième.

VII-3-2-5 Influence de l'intensité à la surface de la membrane

Nous avons fait varier la distance entre le becher et la lampe UV de 7 cm. L'intensité est passée de $I_1 = 40 \text{ W.m}^{-2}$ à $I_2 = 54 \text{ W.m}^{-2}$. Nous avons effectué l'expérience en conservant la même concentration initiale, $C_0 = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et le même type de plaque que précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure VII-18.

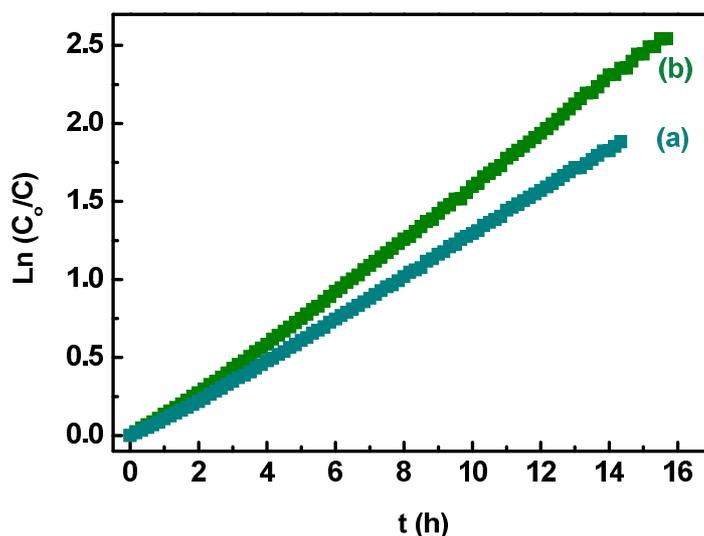


Figure VII-18 : Influence de la puissance surfacique d'irradiation sur la constante de vitesse de photodégradation ; (a) $I_1 = 40 \text{ W.m}^{-2}$, (b) $I_2 = 54 \text{ W.m}^{-2}$.

Nous avons trouvé, pour I_2 , une constante de vitesse $k'_2 = 0,167 \text{ h}^{-1}$, alors que pour I_1 , après quatre cycles d'utilisation nous avons $k'_1 = 0,134 \text{ h}^{-1}$. On a une augmentation de 24 % de la constante de vitesse pour une augmentation de 35 % de la puissance UV.

VII-4 Dégradation en condition dynamique du bleu de méthylène en solution aqueuse – Diffusion à travers une membrane

Le dernier type d'expérience, réalisé en condition dynamique dans une cellule de diffusion, préfigure les utilisations potentielles d'une membrane couplant séparation et photocatalyse. La configuration adoptée correspondrait au cas d'une couche séparative inerte d'un point de vue photocatalytique et d'un support poreux formé de grains enrobés de TiO_2 avec irradiation UV sur la face aval, opposée à la couche séparative (figure VII-19). Un type d'application possible est celui d'une membrane d'ultrafiltration basse pour le traitement d'eau usée, avec rétention de macromolécules et de colloïdes et élimination photocatalytique de petites molécules organiques non retenues par la membrane.

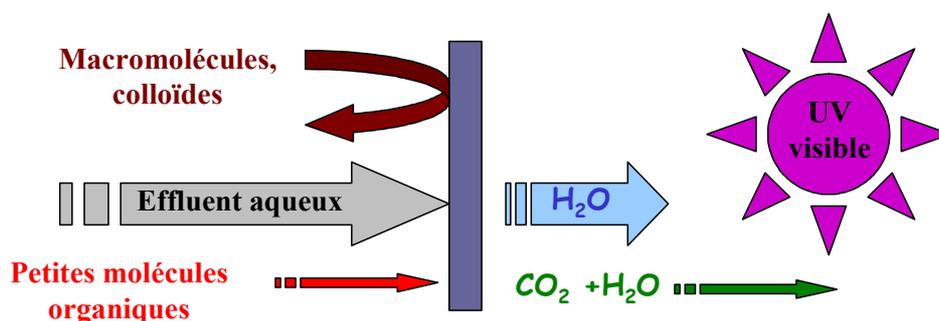


Figure VII-19 : Principe de l'application du couplage direct séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux avec une membrane d'ultrafiltration basse à support photoactif.

VII-4-1 Protocole expérimental

Le montage utilisé est présenté sur la figure VII-20. Il est constitué par une cellule de dialyse avec deux compartiments séparés par la membrane. Dans chaque compartiment de volume identique, est placé un barreau aimanté pour permettre l'homogénéisation de la solution contenue à l'intérieur. Pour minimiser l'évaporation, chaque récipient est fermé hermétiquement. Sous l'effet d'un gradient de concentration, le bleu de méthylène diffuse à travers la membrane et il est dégradé en sortie sous l'action des UV. Les caractéristiques de l'irradiation sont les suivantes : lampes de puissance 15 W dont le spectre d'émission était représenté sur la figure VII-11.

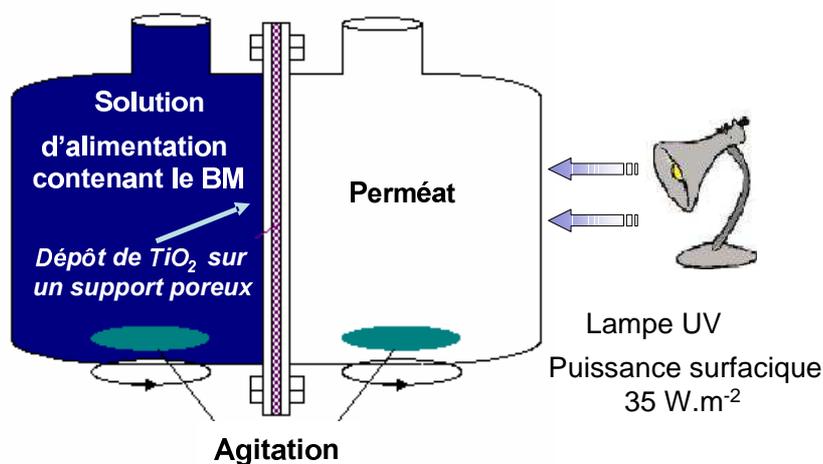


Figure VII-20 : Schéma du dispositif expérimental.

La membrane a été préparée par engobage d'un support plan Al_2O_3 - $1,8 \mu\text{m}$ avec un sol P70 ou F67 (figure VII-12c et VII-12d).

Dans un premier temps, une mesure du coefficient de diffusion du bleu de méthylène à travers la membrane a été effectuée sans l'application de l'irradiation UV. Ensuite, deux procédures ont été utilisées :

- la première consiste à dégrader en continu le bleu de méthylène qui traverse la membrane,
- la seconde consiste à dégrader périodiquement le bleu de méthylène présent dans le compartiment perméat.

VII-4-2 Détermination du coefficient de diffusion du bleu de méthylène à travers les membranes P70 et F67

Considérons un flux de molécules, \mathbf{J} , mis en mouvement par une force motrice résultant d'un gradient de concentration dC/dx . La première loi de Fick s'écrit :

$$\mathbf{J} = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{VII-4}$$

Avec \mathbf{D} le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, \mathbf{C} concentration en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et \mathbf{J} en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

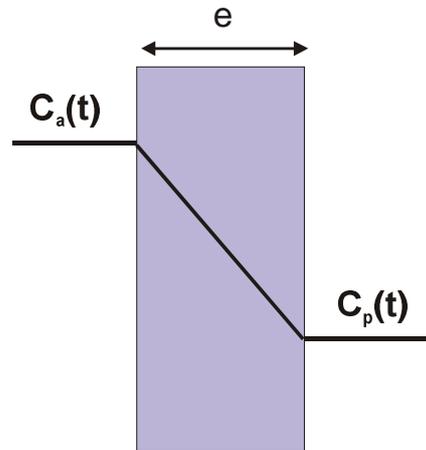


Figure VII-21 : Profil de concentration à l'intérieur de la membrane.

Si l'on fait l'approximation que la concentration est uniforme de part et d'autre de la membrane et que le gradient est linéaire sur l'épaisseur de la membrane (figure VII-21), l'équation VIII- 4 peut s'écrire :

$$J = D \frac{C_a(t) - C_p(t)}{e} \quad \text{VII- 5}$$

avec $C_a(t)$, la concentration à l'instant t dans le compartiment d'alimentation ; $C_p(t)$ la concentration à l'instant t dans le compartiment du perméat ; e l'épaisseur de la membrane.

Comme on travaille à volume constant V (m^3) dans les deux compartiments, la concentration $C_a(t)$ peut s'écrire :

$$C_a(t) = C_{a,0} - C_p(t) \quad \text{VII- 6}$$

avec $C_{a,0}$, la concentration initiale dans le compartiment d'alimentation. La concentration initiale dans le compartiment perméat, $C_{p,0} = 0$. Le débit Q , exprimé en $mol.s^{-1}.m^{-2}$, s'écrit :

$$Q = J \times S \quad \text{VII- 7}$$

avec S , la surface offerte au flux (m^2).

La quantité de matière présente au temps t dans le compartiment du perméat, $n(t)$ peut s'exprimer ainsi :

$$n_p(t) = \int_0^t Q dt = \int_0^t J \times S dt \quad \text{VII- 8}$$

or, d'après le bilan de matière, $C_p(t)$ peut aussi écrire :

$$C_p(t) = \frac{n_p(t)}{V} \quad \text{VII- 9}$$

Ainsi à l'aide des équations VII- 6, VII- 7, VII- 8 et VII- 9, on peut exprimer le coefficient de diffusion D en utilisant la relation suivante :

$$D = \frac{V \times e}{S} \times \frac{\frac{dC_p(t)}{dt}}{C_{a,0} - 2C_p(t)} \quad \text{VII- 10}$$

Avec la membrane P70, nous avons réalisé des expériences avec deux concentrations initiales différentes en bleu de méthylène, $C_{a,0}^1 = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{a,0}^2 = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons suivi l'évolution de la concentration du compartiment du perméat, $C_p(t)$, à l'aide d'un spectrophotomètre (figure VII-22).

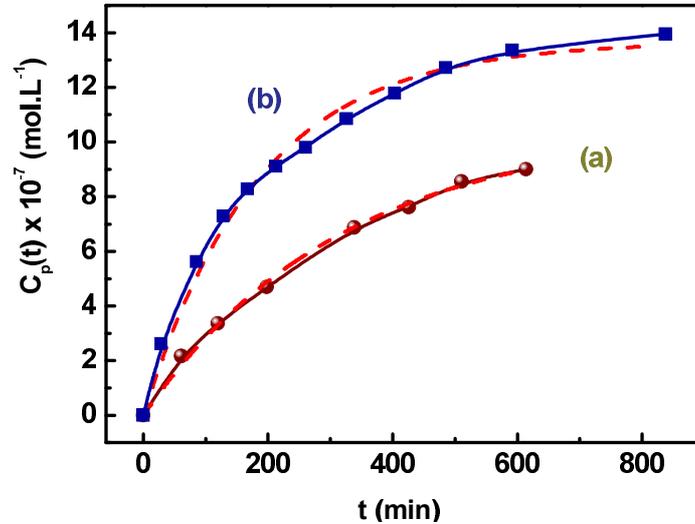


Figure VII-22 : Evolution de la concentration $C_p(t)$ en fonction du temps, $T=20^\circ\text{C}$ pour la membrane P70 ; (a) $C_{a,0}^1$, (b) $C_{a,0}^2$.

A l'aide du logiciel Origin 6.1, nous avons simulé une équation de type $y = a(1 - e^{-bt})$ ce qui nous a permis d'obtenir les courbes en pointillé sur la figure VII-22. Les équations obtenues sont les suivantes :

$$C_p^2(t) = 1.10^{-6}(1 - e^{-3,1.10^{-3}t}) \quad (\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{VII- 11}$$

$$C_p^1(t) = 2.10^{-6}(1 - e^{-1,9.10^{-3}t}) \quad (\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{VII- 12}$$

En utilisant les équations VII- 10, VII- 11 et VII- 12, nous avons estimé la valeur du coefficient de diffusion pour la membrane P70 pour les deux concentrations initiales choisies. Les résultats sont présentés dans le tableau VII-3. Pour le calcul, nous avons utilisé les caractéristiques suivantes du dispositif et de la membrane :

$$V_p = 70 \text{ mL} = 70.10^{-6} \text{ m}^3 ;$$

$$S = S_M \cdot \varepsilon = 6,25 \text{ cm}^2 = 6,25.10^{-4} \text{ m}^2, \text{ où } \varepsilon \text{ est la porosité et } S_M, \text{ la surface de la membrane ;}$$

$$e = 1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m.}$$

t (s)	$1,23.10^4$	$2,39.10^4$	$3,62.10^4$
D_{C1} ($m^2.s^{-1}$)	$3,26.10^{-10}$	$2,79.10^{-10}$	$1,44.10^{-10}$
D_{C2} ($m^2.s^{-1}$)	$3,07.10^{-10}$	$2,36.10^{-10}$	$1,38.10^{-10}$

Tableau VII-3 : Détermination expérimentale du coefficient de diffusion D dans la membrane P70.

Le coefficient de diffusion du bleu de méthylène dans l'eau pure peut être calculé par la relation de Stokes-Einstein¹⁰.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{VII- 13}$$

avec r , le rayon de la molécule diffusante (m); k_B , la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹); T , la température absolue de la solution (K); η , la viscosité dynamique de l'eau ($\eta = 1,0019.10^{-3}$ Pa.s à 298 K).

Le rayon de la molécule diffusante peut être calculé à partir de la masse molaire de la molécule en utilisant l'équation suivante¹¹ :

$$\text{Log } r = -1,3363 + 0,3951 \text{ Log } M_w \quad \text{VII- 14}$$

avec l'unité du rayon r , en nm et M_w , la masse molaire exprimée en g.mol⁻¹.

Ceci permet d'obtenir un coefficient de diffusion calculé pour le bleu de méthylène dans l'eau pure de :

$$D_{BM}^0 = 4,5.10^{-10} m^2.s^{-1} \quad \text{VII- 15}$$

Pour une membrane présentant une taille de pore voisine de 2 μm , la valeur du coefficient de diffusion du bleu de méthylène devrait être voisine de celle obtenue dans l'eau pure. D'après les résultats obtenus, le coefficient de diffusion dans la membrane est environ 2 fois plus petit et décroît dans le temps. Ce comportement peut être attribué au phénomène d'adsorption du bleu de méthylène à la surface du TiO_2 qui induit une obstruction progressive de la porosité.

Pour la membrane F67, nous avons également utilisé deux concentrations différentes, $C_{a,0}^1$ et $C_{a,0}^2$ afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du bleu de méthylène dans cette membrane. Les variations avec le temps de la concentration dans le compartiment du perméat, $C_p(t)$ sont présentées sur la figure VII-23.

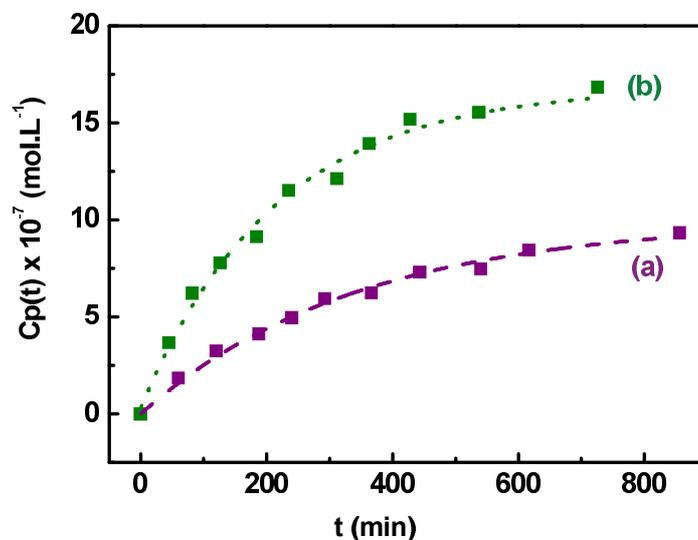


Figure VII-23 : Evolution de la concentration $C_p(t)$ en fonction du temps, $T=20^\circ\text{C}$ pour la membrane F67 ; (a) $C_{a,0}^1$, (b) $C_{a,0}^2$.

Nous avons effectué les mêmes ajustements que pour les courbes de la couche P70. Nous obtenons les équations suivantes :

$$C_p^1(t) = 0,99 \cdot 10^{-6} (1 - e^{-2,9 \cdot 10^{-3} t}) \quad (\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{VII-16}$$

$$C_p^2(t) = 1,78 \cdot 10^{-6} (1 - e^{-4,6 \cdot 10^{-3} t}) \quad (\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{VII-17}$$

Les valeurs du coefficient de diffusion sont présentées dans le tableau VII-4. Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour la membrane P70.

t (s)	$1,2 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$
D_{C1} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$2,92 \cdot 10^{-10}$	$1,61 \cdot 10^{-10}$	$0,94 \cdot 10^{-10}$
D_{C2} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$3,05 \cdot 10^{-10}$	$2,62 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$

Tableau VII-4 : Détermination expérimentale du coefficient de diffusion D du BM dans la membrane F67.

VII-4-3 Dégénération du bleu de méthylène en continu

Pour cette expérience, nous avons dès le départ irradié en continu la face aval de la membrane, à l'aide de la lampe UV. Nous avons effectué cette manipulation sur les membranes P70 et F67. Le but était de voir si le dépôt de TiO_2 permettait de détruire les molécules de bleu de méthylène au fur et à mesure de leur arrivée dans le compartiment perméat.

Nous avons reporté sur la figure VII-24, les résultats obtenus avec la membrane P70 pour les deux concentrations initiales avec et sans insolation UV en continu.

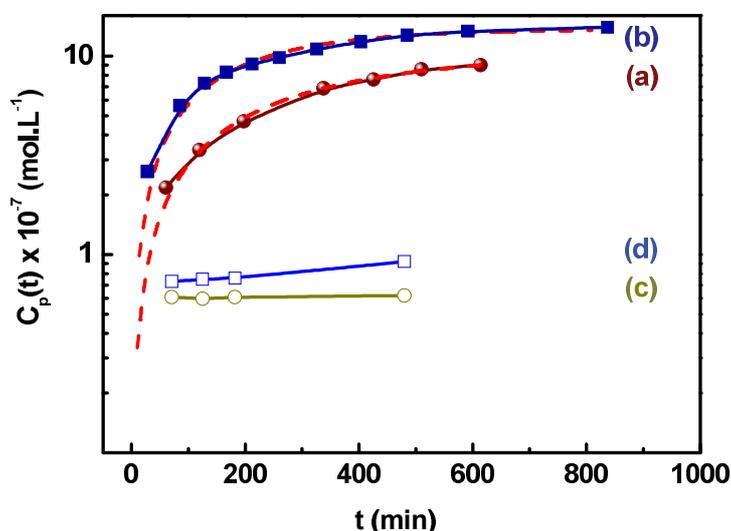


Figure VII-24 : Evolution de la concentration $C_p(t)$ en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$ pour la membrane P70 ;
 sans irradiation (a) $C_{a,0}^1$ et (b) $C_{a,0}^2$;
 avec irradiation (c) $C_{a,0}^1$ et (d) $C_{a,0}^2$.

D'après la figure VII-24, on se rend compte qu'il y a toujours présence de bleu de méthylène dans le compartiment perméat, mais que la quantité est très faible et n'augmente quasiment pas dans le cas où la concentration initiale du compartiment d'alimentation est la plus faible $C_{a,0}^1$. Elle augmente très légèrement quand la concentration initiale est $C_{a,0}^2$. Donc, en ajustant la concentration d'alimentation, on est capable de trouver le mode de fonctionnement pour lequel la totalité de la quantité qui diffuse est détruite par l'enrobage actif de TiO_2 déposé sur la membrane poreuse.

Pour la membrane F67, l'évolution de la concentration $C_p(t)$ en fonction du temps, avec et sans irradiation UV, est présentée sur la figure VII-25.

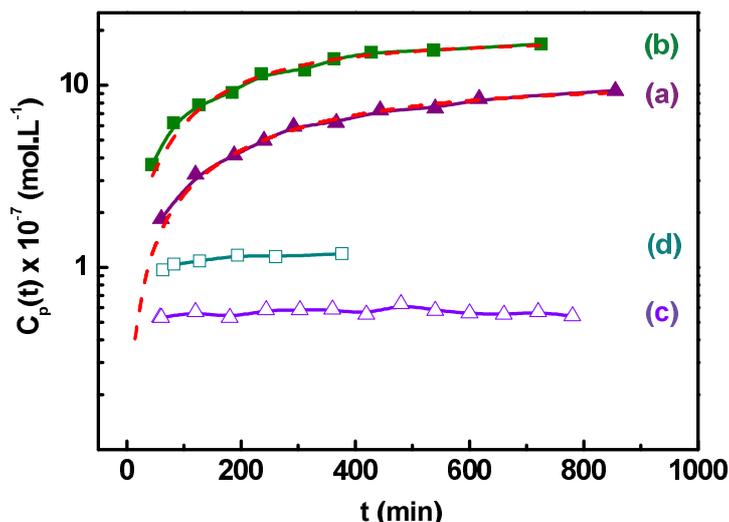


Figure VII-25 : Evolution de la concentration $C_p(t)$ en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$ pour la membrane F67 ;
 sans irradiation (a) $C_{a,0}^1$ et (b) $C_{a,0}^2$
 avec irradiation (c) $C_{a,0}^1$ et (d) $C_{a,0}^2$.

On retrouve le même comportement que pour la membrane P70.

VII-4-4 Dégénération du bleu de méthylène en alternance

Dans ce cas, on a laissé diffuser le bleu de méthylène à travers la membrane pendant environ 12 heures. On a irradié ensuite périodiquement ce compartiment pendant une heure avec une période intermédiaire d'une heure sans irradiation.

Dans le cas de la membrane P70, nous avons, au départ, une concentration dans le compartiment alimentation de $C_{a,0} = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A $t = 0$, pris au moment où la première irradiation est effectuée, la concentration initiale dans le compartiment perméat était de $1,26.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Sur la figure VII-26, les parties hachurées correspondent aux périodes d'insolation UV.

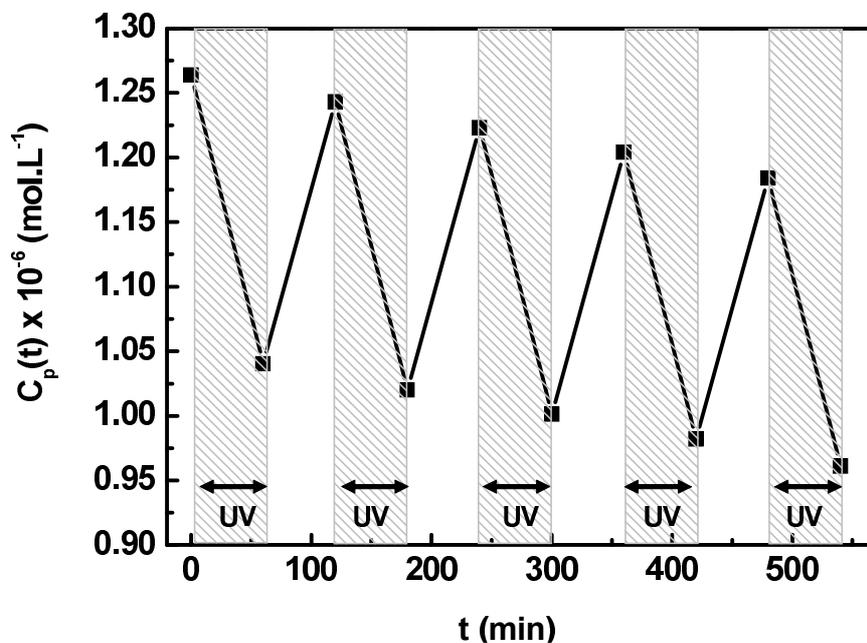


Figure VII-26 : Dégradation du BM avec insolation UV par alternance pour la membrane P70, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{a,0} = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

On se rend compte que, globalement, on détruit plus de molécules de bleu de méthylène que la quantité qui pénètre dans le compartiment perméat.

A l'aide de ces données, on a déterminé la quantité de matière moyenne de BM qui était dégradée par unité de temps sous irradiation :

$$n_{P70}^{\circ} = 6,3.10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$$

Si l'on ramène ce nombre à la surface macroscopique de TiO_2 irradié, on obtient δ , le nombre de mole de bleu de méthylène dégradée par unité de surface de TiO_2 et par unité de temps.

$$\delta_{P70} = 1.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$$

Dans ce cas de la membrane F67, nous avons au départ, une concentration dans le compartiment d'alimentation $C_{a,0} = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A $t = 0$, pris au moment où la première irradiation est effectuée, la concentration dans le perméat était de $7,8.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. La figure VII-27, montre l'évolution de $C_p(t)$ avec le temps.

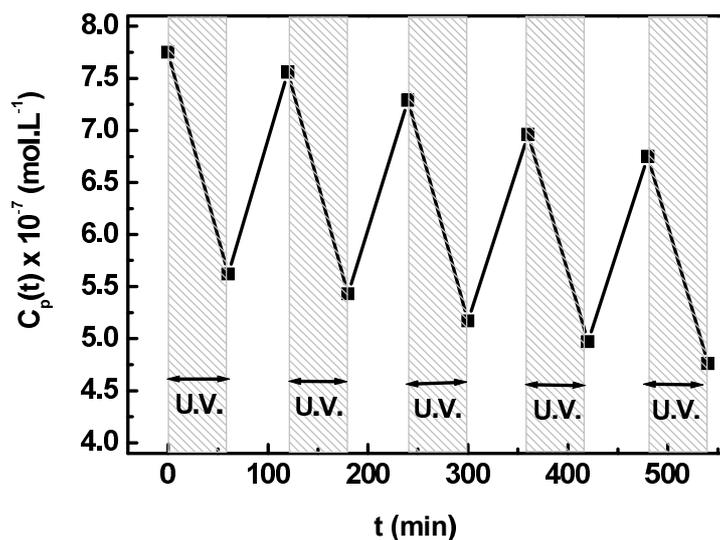


Figure VII-27 : Dégradation du BM avec insolation UV en alternance pour la membrane F67, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{a,0} = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme précédemment, nous avons déterminé n'_{F67} et δ_{F67} à l'aide des résultats présentés sur la figure VII-27. On obtient alors :

$$n'_{F67} = 5,8.10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\delta_{F67} = 9,3.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$$

Les valeurs obtenues pour les membranes P70 et F67 sont très proches. Comme observé avec les autres essais de dégradation, il n'y a pas d'influence marquée de la mésostructure de l'enrobage de TiO_2 sur l'activité photocatalytique de la membrane.

VII-5 Conclusion générale

Nous avons déterminé en condition statique, les performances des couches minces développées, avec la dégradation de l'acide stéarique, puis celles des poudres par la dégradation du bleu de méthylène. Les résultats obtenus avec le bleu de méthylène ont mis en avant l'activité comparable d'un matériau qu'il soit sous forme de poudre, ou soit déposé en couche mince. La photoactivité des matériaux mésostructurés est comparable à celle de la poudre de référence P25 (Degussa).

Nous avons vu que dans le cas des couches mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ la photoactivité était réduite par rapport à TiO_2 pur, mais l'écart se réduit lorsque la teneur en silice est faible. Pour les couches dopées, nous avons montré que l'activité photocatalytique était légèrement inférieure à celle du TiO_2 pur. Il faudrait comparer leur efficacité en utilisant la lumière solaire pour mettre en évidence l'influence des dopants sur leur photoactivité.

Lors de la dégradation de l'acide orange 7 en condition dynamique par écoulement sur plaque, nous avons montré l'influence du support de dépôt, de la nature de la couche déposée, de la concentration initiale en composé à dégrader, du nombre de cycle d'utilisation et de l'intensité UV reçue à la surface de la plaque.

Des expériences préliminaires sur le couplage direct séparation/photodégradation ont été menées. Nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion du bleu de méthylène à travers les deux types de membranes enrobées de TiO_2 . Ce coefficient est inférieur à celui des molécules de bleu de méthylène diffusant dans l'eau pure et décroît au cours du temps. Ce comportement est attribué à l'adsorption du bleu de méthylène.

Sous irradiation UV continue, nous avons montré que le colorant choisi était complètement détruit dès qu'il parvenait dans le compartiment récepteur. Nous avons aussi évalué la quantité dégradée par seconde et par mètre carré de membrane, δ , pour les membranes enrobées de couches P70 et F67 : $1.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $0,9.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Au travers des différentes expériences réalisées, nous avons mis en évidence l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés pour la photodégradation de trois composés organiques modèles. Des expériences complémentaires sur l'utilisation des matériaux développés pour la dégradation de polluants sous lumière solaire naturelle sont maintenant à mener.

Bibliographie du Chapitre VII

- (1) Ammerlaan, J. A. M.; McCurby, R. J.; Hurst, S. J. In *J. International Patent*; WO 00/75087 A1, **2000**.
- (2) Ueda, M.; Ohtsuka, T. *Corrosion Science* **2002**, *44*, 1633.
- (3) Rao, K. V. S.; Lavédrine, B.; Boule, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *154*, 189.
- (4) Dionysiou, D.; Suidan, M.; Bekou, E.; Baudin, I.; Laine, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *26*, 153.
- (5) Muneer, M.; Theurich, J.; Bahnemann, D. *Res. Chem. Intermed.* **1999**, *25*, 667.
- (6) Assabane, A.; Ichou, Y. A.; Tahiri, H.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *24*, 71.
- (7) Herrmann, J.-M. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 2731.
- (8) Cunningham, J.; Al-Sayyed, G.; Sedlak, P.; Caffrey, J. *Catalysis Today* **1999**, *53*, 145.
- (9) Chen, Y.; Wang, K.; Lou, L. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 281.
- (10) Lefebvre, X. Etude des modèles de transfert en Nanofiltration. Application du modèle hybride basé sur les équations de Nernst-Planck étendues par le développement du logiciel de simulation Nanoflux. Thèse de l'Université Montpellier II, **2003**.
- (11) Bowen, W. R.; Mohammad, A. W. *Trans IChem E.* **1998**, *76*, 885.

Chapitre VIII

Etude en perméation des membranes développées

Chapitre VIII	Etude en perméation des membranes développées	203
VIII-1	Préparation des membranes	203
VIII-1-1	Préparation des membranes sur support tubulaire	203
VIII-1-1	Préparation des membranes sur fibres creuses	206
VIII-2	Etude en perméation des liquides	208
VIII-2-1	Dispositif expérimental	208
VIII-2-2	Caractérisation en perméation	209
VIII-2-2-1	Mesure des perméabilités à l'eau	209
VIII-2-2-2	Détermination des perméabilités à l'eau	210
VIII-2-3	Détermination du seuil de coupure	213
VIII-2-4	Bilan sur la perméation des liquides	217
VIII-3	Etude en perméation des gaz	218
VIII-3-1	Dispositif expérimental	218
VIII-3-2	Mesures de perméation - analyse de la perméance	220
VIII-3-3	Sélectivité de la membrane étudiée	224
VIII-3-4	Bilan sur la perméation gazeuse	225
VIII-4	Conclusion sur la perméation	226
Bibliographie du Chapitre VIII		227

Chapitre VIII Etude en perméation des membranes développées

Une membrane poreuse présente une couche filtrante avec un réseau poreux interconnecté et une porosité débouchant sur chaque face. Si l'on souhaite utiliser la porosité intrinsèque de la couche filtrante pour la séparation, celle-ci doit former un film continu et exempt de défauts.

Les couches à mésoporosité ordonnée ont une distribution en taille de pores très étroite, les mésopores présentent une faible tortuosité ce qui doit faciliter le transport de matière et limiter les pertes de charge. Cependant, nous avons vu dans le chapitre V, que lors de la formation de la couche mince mésostructurée P70, les pores cylindriques obtenus s'alignent préférentiellement de façon parallèle au support.

Une membrane F67, de mésostructure isotrope, ne présente pas cet inconvénient d'orientation des mésopores. Malgré cela, la mésostructure obtenue par effet d'empreinte est formée de pores sphériques non tangents et donc non directement interconnectés. Nous avons vu d'autre part, avec les mesures statiques de la porosité et les caractérisations de l'activité photocatalytique, que les murs de TiO_2 ne sont pas denses et sont donc susceptibles de contribuer et de limiter le processus de transport au travers des membranes P70 et F67.

Des mesures dynamiques de perméation de liquide et de gaz ainsi que de séparation en milieu liquide ont donc été conduites pour compléter la caractérisation des membranes P70 et F67 développées. Pour les mesures en phase liquide, les supports utilisés sont des tubes monocanal alors que pour les mesures en phase gazeuse, il s'agit de fibres creuses.

VIII-1 Préparation des membranes

VIII-1-1 Préparation des membranes sur support tubulaire

Nous avons choisi de réaliser le dépôt des couches à mésoporosité ordonnée, à l'intérieur d'un support tubulaire (ϕ externe = 10 mm ; ϕ interne = 7 mm) en alumine α , avec une couche de surface interne en alumine γ et un diamètre moyen de pore de 5 nm

(Pall Exekia). Nous avons réalisé ces dépôts sur des longueurs de tube de 200 mm afin de pouvoir tester les membranes ainsi obtenues sur un des pilotes de filtration du laboratoire.

Une fois coupé à la bonne longueur, le support est d'abord rincé à l'éthanol puis calciné à 350°C sous flux d'air pour débarrasser la surface interne des éventuels polluants organiques.

Pour la méthode de dépôt, nous avons choisi d'utiliser le coulage de la solution à l'intérieur du tube (engobage ou "slip-casting"). Le dispositif utilisé est présenté sur la figure VIII-1.

Il permet de maîtriser le temps de contact de la solution avec le support et la vitesse de vidange du tube. Pour tous les dépôts, le temps de contact a été de 2 min et la vitesse de vidange de 10 cm.min⁻¹. Les membranes ont été maintenues à température ambiante pendant 24 h sous atmosphère humide, puis traitées thermiquement jusqu'à 350°C ou 400°C.

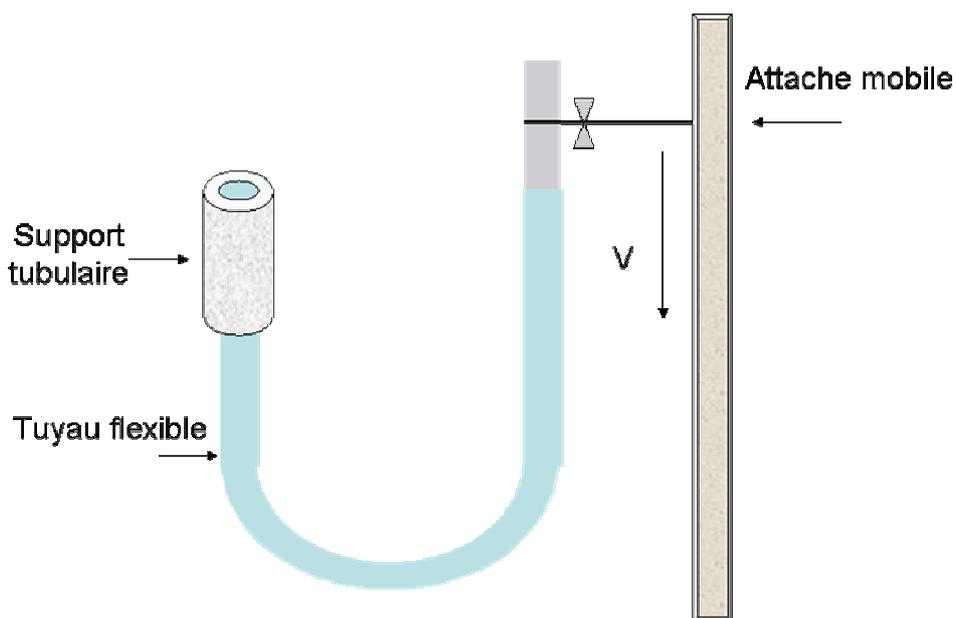


Figure VIII-1 : Dispositif de dépôt par engobage à l'intérieur de supports tubulaires.

L'analyse morphologique des différentes couches ainsi que la mesure de leur épaisseur, ont été réalisées à partir des observations faites en microscopie électronique à balayage. Les micrographies sont présentées sur les figures VIII-2a et VIII-2b. Les clichés ont été pris sur des éléments représentatifs, prélevés au centre des tubes.

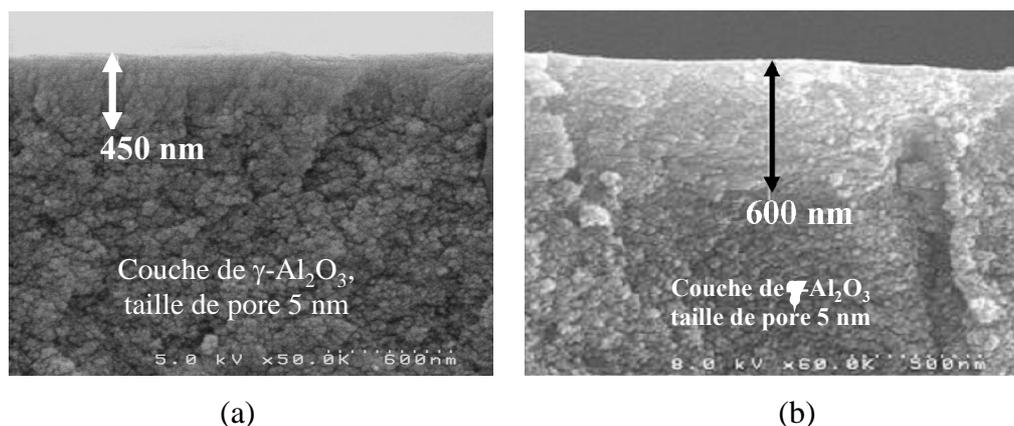


Figure VIII-2 : Vues en coupe au MEB pour les membranes traitées à 350°C ; (a) F67, (b) P70.

Les couches obtenues présentent un aspect homogène, sans défaut. Pour la couche P70, l'épaisseur approximative est de 600 nm et pour la couche F67, de 450 nm.

Afin de vérifier l'existence de la mésoporosité ordonnée sur le support poreux, nous avons analysé le dépôt sur un support équivalent mais de géométrie plane (Inocermic) de manière à pouvoir effectuer une analyse en diffraction X aux petits angles. Les diffractogrammes obtenus pour les couches P70 et F67 sont représentés sur la figure VIII-3a et VIII-3b.

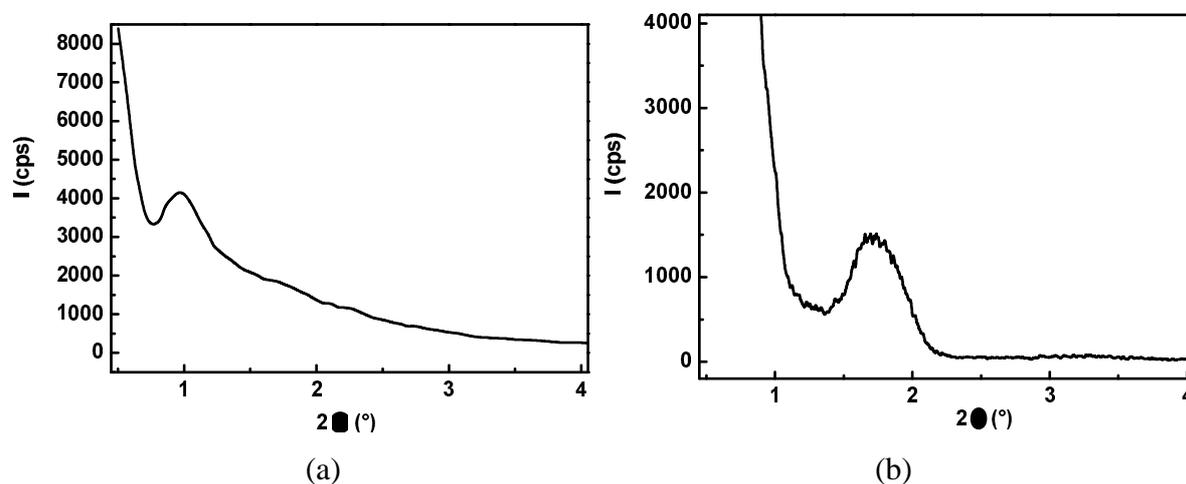


Figure VIII-3 : Diffractogrammes des rayons aux petits angles pour les couches mésostructurées déposées sur un support poreux; (a) P70 traité à 350°C , (b) F67 traité à 400°C.

D'après ces diffractogrammes, il y a toujours une mésostructuration de la couche déposée. La qualité moindre des diffractogrammes est principalement liée à un défaut de planéité des supports, très dommageable en diffraction X aux petits angles.

VIII-1-1 Préparation des membranes sur fibres creuses

Dans le but de diminuer les tailles des réacteurs photocatalytiques à membranes (figure II-15), on peut envisager de déposer les couches mésostructurées d'anatase à l'intérieur de fibres creuses.

Nous avons utilisé pour ces travaux des fibres creuses commerciales (Mann & Hummel) imprégnées du matériau F67. Ces fibres creuses sont en alumine α . Elles ont un diamètre externe de l'ordre de 550 μm et un diamètre interne de l'ordre de 250 μm . Leur porosité est de 55% et elles possèdent un diamètre de pore moyen de 0,3 μm (caractéristiques obtenues par porosimétrie à mercure). Leur morphologie présentée sur les clichés de la figure VIII-4, obtenus par microscopie électronique à balayage, montrent que ces fibres sont obtenues par la technique d'inversion de phase caractérisée par la présence de très gros macropores allongés et radiaux.

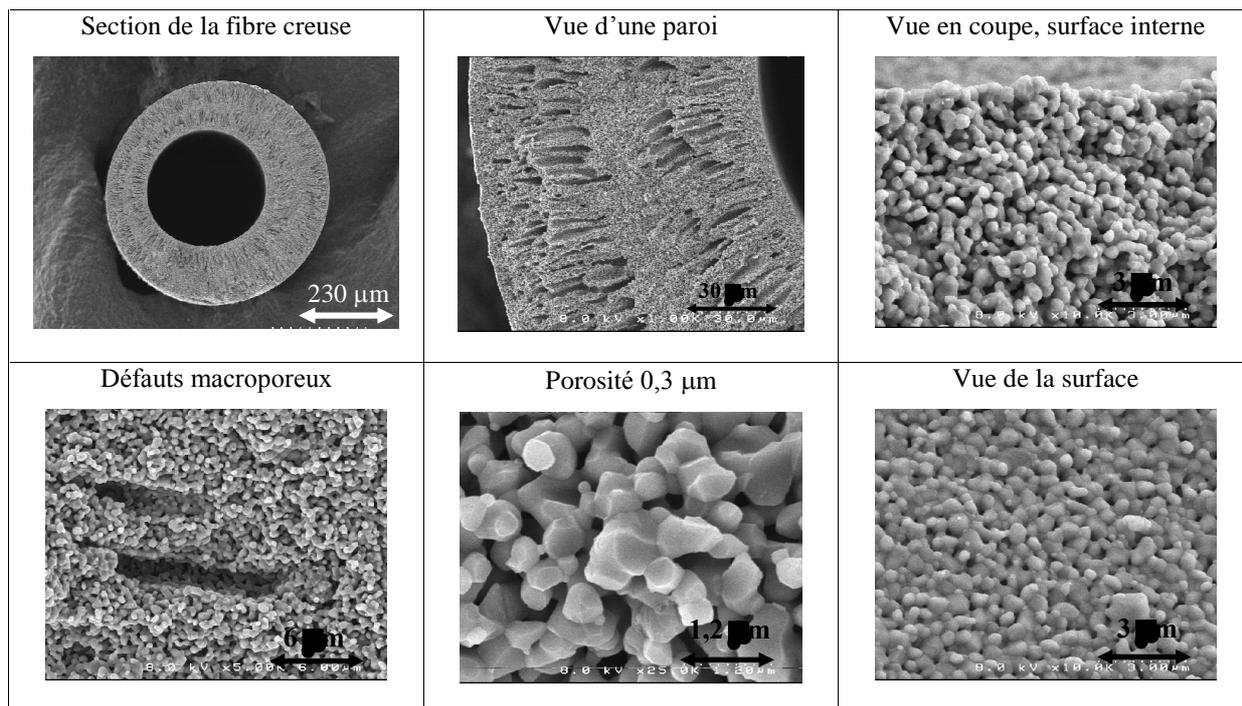


Figure VIII-4 : Vues au MEB des fibres creuses.

On a cherché dans ce cas à promouvoir l'infiltration du sol pour combler la macroporosité du support et obtenir ainsi une barrière mésoporeuse continue. Pour cela, la fibre creuse a été plongée pendant 20 min dans le sol F67, puis maintenue à température ambiante et traitée thermiquement suivant le même protocole que celui utilisé pour les membranes tubulaires.

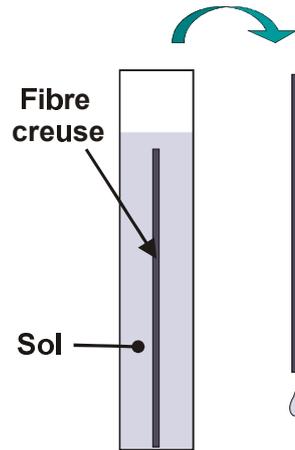


Figure VIII- 5 : Dispositif expérimental d'engobage des fibres creuses.

A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous avons vérifié que les fibres creuses étaient effectivement imprégnées (figure VIII-6). Comme on peut le voir, les plus gros pores internes à la fibre ne se sont pas comblés mais le remplissage de la porosité des zones superficielles est correct. De plus, il y a un enrobage des grains d'alumine en surface permettant d'assurer une activité photocatalytique des fibres creuses ainsi obtenues.

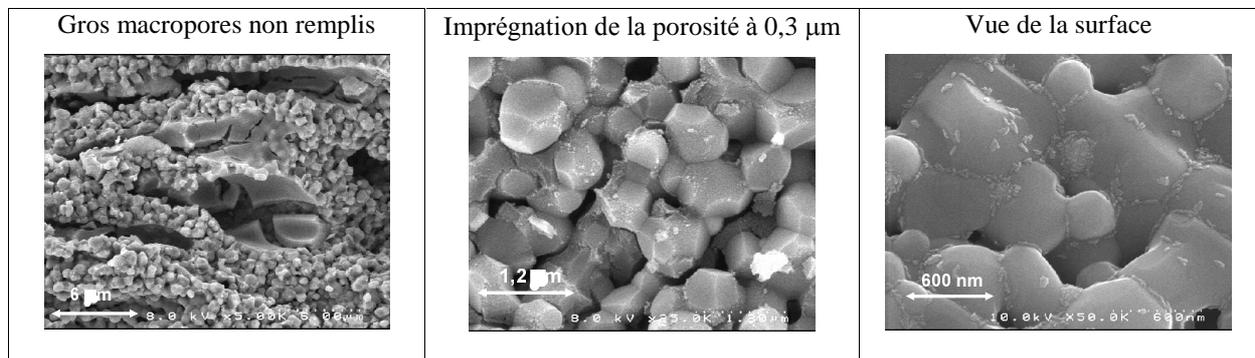


Figure VIII-6 : Vues au MEB des fibres creuses imprégnées.

VIII-2 Etude en perméation des liquides

La perméabilité à l'eau d'une membrane est un paramètre important pour définir les conditions opératoires de filtration. Nous avons réalisé les mesures sur les supports vierges, puis sur les supports revêtus des couches mésostructurées de TiO₂. Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats de perméabilité à l'eau des membranes P70 et F67 ainsi que la détermination de leur seuil de coupure.

VIII-2-1 Dispositif expérimental

Les tests ont été réalisés en filtration tangentielle dans un pilote présenté sur le schéma de la figure VIII-7. Les mesures ont été faites pour des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 6 bar, la mise en pression du bac d'alimentation se faisant grâce à une bouteille d'azote. On laisse le compartiment perméat à la pression atmosphérique et la mesure de la pression en amont et en aval de la membrane se fait par l'intermédiaire de deux manomètres. La vitesse de circulation de l'eau dans la membrane est fixée à 2,7 m.s⁻¹ par la pompe de circulation. De manière à maintenir une température constante de l'eau, un système de refroidissement, dans lequel circule de l'eau, est placé autour du réservoir d'alimentation, la température est de environ 21°C. On récupère le perméat par une sortie latérale placée sur le carter contenant la membrane.

Les mesures de débit sont réalisées en chronométrant le temps nécessaire pour remplir un volume déterminé. Le flux est alors obtenu en divisant le débit par la surface filtrante de la membrane. Cette surface a été estimée à 3,30.10⁻³ m².

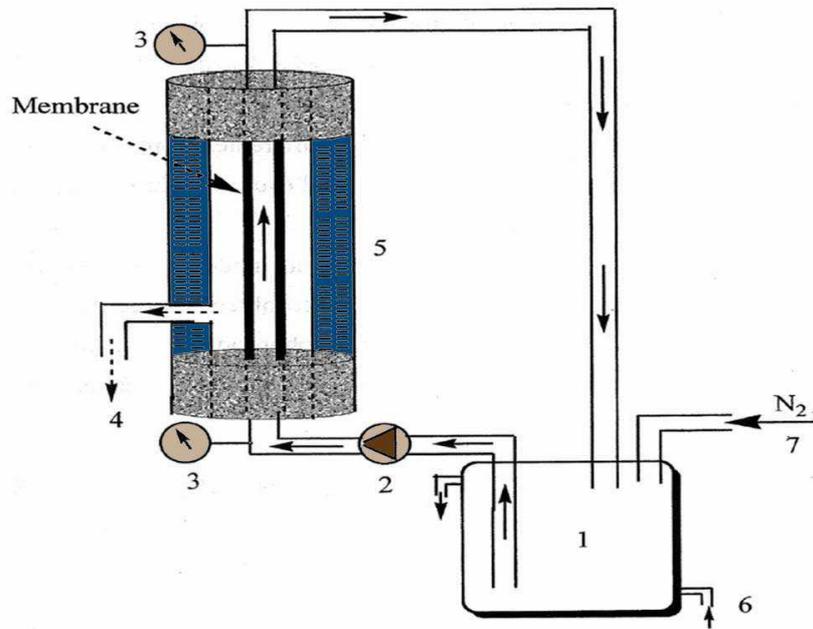


Figure VIII-7 : Schéma du montage de perméation de liquide utilisé ;
(1) bac d'alimentation, (2) pompe de circulation,
(3) manomètres amont et aval, (4) sortie du perméat, (5) carter contenant la membrane,
(6) eau de refroidissement, (7) azote pour ajuster la pression.

Les membranes sont maintenues dans l'eau ultra pure entre chaque expérience et l'on fait circuler l'eau pendant environ deux heures avant d'effectuer les premières mesures, permettant ainsi une stabilisation du flux du perméat.

VIII-2-2 Caractérisation en perméation

VIII-2-2-1 Mesure des perméabilités à l'eau

La figure VIII-8 montre l'évolution du flux volumique de l'eau pure en fonction de la pression transmembranaire pour les deux membranes P70 et F67.

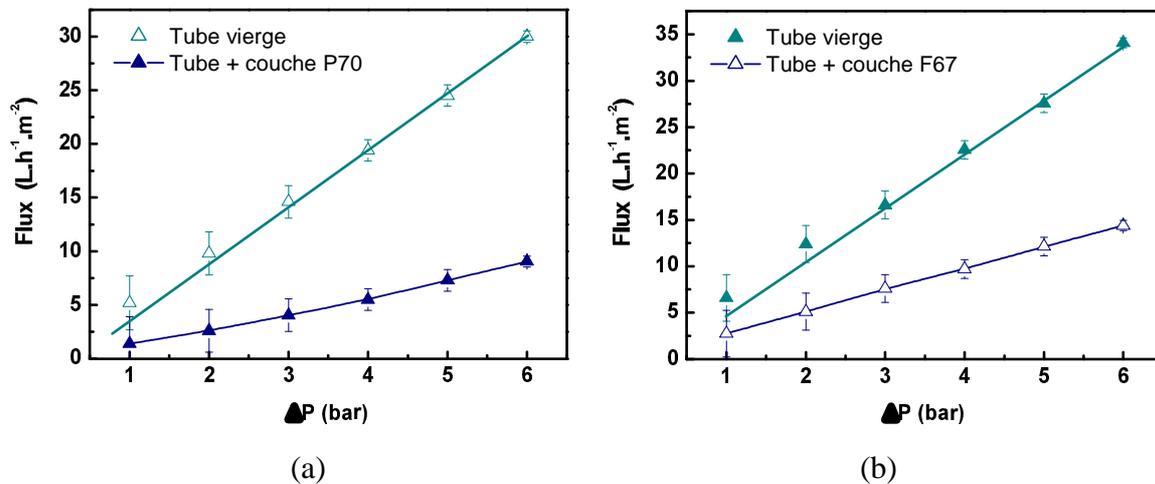


Figure VIII-8 : Variation du flux du perméat en fonction de la différence de pression transmembranaire, $T = 21^\circ C$
(a) membrane P70, (b) membrane F67.

VIII-2-2-2 Détermination des perméabilités à l'eau

Afin de pouvoir déterminer la perméabilité, caractéristique intrinsèque des couches mésoporeuses ordonnées, nous avons adopté un modèle simplifié pour décrire la membrane. Dans ce cas, le support de la membrane est assimilé à sa couche possédant la plus petite taille de pores, car c'est dans cette couche que se produit la quasi-totalité de la perte de charge du support. Dans notre cas, c'est la couche de diamètre moyen de pores 5 nm de l'alumine gamma. La représentation schématique de la membrane est présentée sur la figure VIII-9.

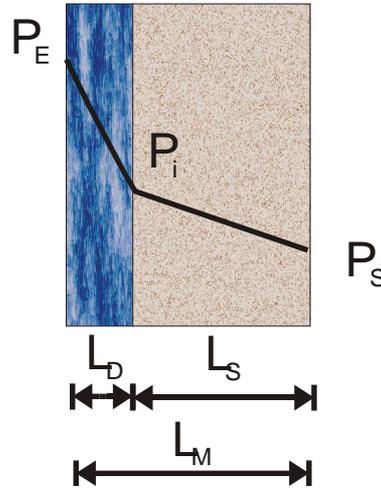


Figure VIII-9 : Schéma de la membrane à deux couches avec le profil de pression ; avec P_E , pression amont, P_i pression à l'interface des deux couches, P_S pression aval, L_D épaisseur du dépôt à porosité ordonnée, L_S épaisseur du support, L_M épaisseur de la membrane complète.

Si l'on se place en régime statique, le flux qui traverse la membrane peut s'écrire :

$$J = P_M \times (P_E - P_S) = \frac{F_M}{L_M} \times (P_E - P_S) = \frac{F_D}{L_D} \times (P_E - P_i) = \frac{F_S}{L_S} \times (P_i - P_S) \quad \text{VIII-1}$$

avec : J , le flux, en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$,
 P_M , la perméance de la membrane, en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$,
 F_i , la perméabilité de la couche i , en m^2 ,
 L_i l'épaisseur de la couche i , en m ,
 P_E et P_S , les pressions d'entrée et de sortie, en Pa .

On sait que :

$$L_M = L_S + L_D \quad \text{VIII-2}$$

et

$$\frac{L_M}{F_M} = \frac{L_S}{F_S} + \frac{L_D}{F_D} \quad \text{VIII-3}$$

Alors, en combinant les relations VIII- 1, VIII- 2, et VIII -3, on obtient :

$$F_D = \frac{L_D}{\frac{(L_S + L_D)}{F_M} - \frac{L_S}{F_S}} \quad \text{VIII- 4}$$

A l'aide de la relation VIII- 4, il est alors possible de calculer la valeur de la perméabilité, F_D , du dépôt TiO_2 seul, connaissant l'épaisseur des deux couches et connaissant les perméabilités du support seul, F_S , et de la membrane avec le dépôt, F_M .

D'autre part, connaissant les caractéristiques poreuses du dépôt de TiO_2 : surface spécifique, porosité et densité de la couche, il est possible de calculer la valeur théorique de la perméabilité du dépôt. Pour cela, on utilise la formule suivante (équation de Kozeny-Carman, chapitre II) :

$$F_{\text{calculée}} = \frac{\varepsilon^3}{5[(1 - \varepsilon) \times S_{\text{BET}} \times \rho_D]^2} \quad \text{VIII- 5}$$

avec ε , la porosité de la couche, S_{BET} , la surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et ρ_D , la masse volumique du matériau en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $F_{\text{calculée}}$ sera alors exprimé en m^2 .

Les valeurs théoriques et expérimentales qui sont obtenues pour les membranes P70 et F67 sont reportées dans le tableau VIII-1.

	P70	F67
$F_{\text{expérimentale}} (\text{m}^2)$	$5,1 \cdot 10^{-20}$	$7,1 \cdot 10^{-21}$
$F_{\text{calculée}} (\text{m}^2)$	$5,7 \cdot 10^{-20}$	$2,1 \cdot 10^{-20}$

Tableau VIII-1 : Perméabilités expérimentales et calculées des membranes P70 et F67.

Les valeurs expérimentales et théoriques pour la membrane P70 semblent assez proches ; par contre pour la membrane F67, la valeur expérimentale est trois fois plus faible

que la valeur attendue. Cette différence peut en partie être expliquée par le fait que le calcul de F_D dépend de l'épaisseur du dépôt. Si l'on regarde, en microscopie électronique à balayage, le support après dépôt, on se rend compte qu'il y a infiltration de la couche F67 à l'intérieur du support et que l'épaisseur mesurée sur le cliché de la figure VIII-2a est sous évaluée. En effet, si l'on considère que l'infiltration s'est faite jusqu'à 60% de profondeur dans la couche γ Al_2O_3 - 5nm, la valeur théorique calculée correspond bien à la valeur expérimentale obtenue.

VIII-2-3 Détermination du seuil de coupure

Pour déterminer la taille des pores efficaces en séparation, nous avons utilisé des solutions de polymères hydrosolubles de masses moléculaires différentes et nous avons déterminé ainsi leur taux de rétention. Généralement, lorsque la membrane comporte des pores de quelques nanomètres, on utilise des polyéthylène glycol (PEG). On considère que seule, leur masse conditionne leur taux de rétention, car ces molécules ne présentent pas de charge électrique. Nous avons préparé différentes solutions aqueuses à partir de PEG de masses molaires comprises entre 500 g.mol^{-1} et 2000 g.mol^{-1} . Ces solutions ont été filtrées sous une pression transmembranaire de 7 bars à 21°C . Le perméat analysé est récupéré lorsque le flux est constant. L'analyse des solutions est faite par réfractométrie. Entre chaque solution différente de PEG, la membrane est rincée à l'eau ultra pure jusqu'à ce que l'on retrouve la valeur du flux obtenue pour l'eau pure.

Le taux de rétention est calculé à partir de la relation suivante :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad \text{VIII- 6}$$

avec C_p , concentration du perméat et C_a , la concentration de la solution d'alimentation.

Les résultats sont présentés sur la figure VIII-10.

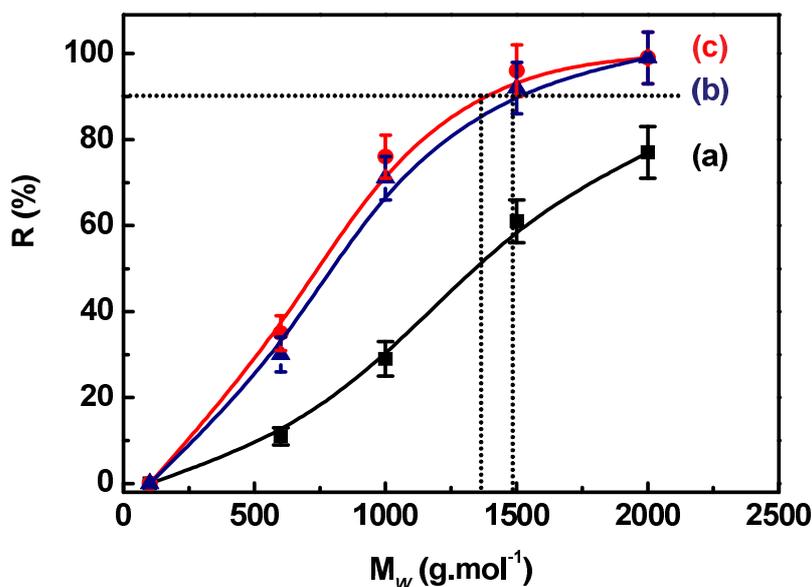


Figure VIII-10 : Détermination du seuil de coupure à 7 bar, (a) support vierge, (b) F67, (c) P70.

Le seuil de coupure, défini au chapitre I, est 1,35 kDa pour la membrane P70 et de 1,5 kDa pour la membrane F67. Ces valeurs correspondent aux seuils de coupures obtenus pour une membrane d'ultrafiltration basse.

Si l'on considère la taille des mésopores obtenus par l'effet d'empreinte dans les couches P70 et F67 (4,2 nm et 4,8 nm), la valeur du seuil de coupure attendue correspond à des masses molaires beaucoup plus hautes. La valeur du rayon de pore correspondant au seuil de coupure expérimental peut être estimé à partir d'une courbe expérimentale reliant la masse molaire M du PEG au rayon hydrodynamique de la molécule¹ (figure VIII-11).

L'équation de la courbe est la suivante :

$$R_H = 0,0480 M^{0,384} \quad \text{VIII-7}$$

avec R_H exprimé en nm et M , en g.mol⁻¹.

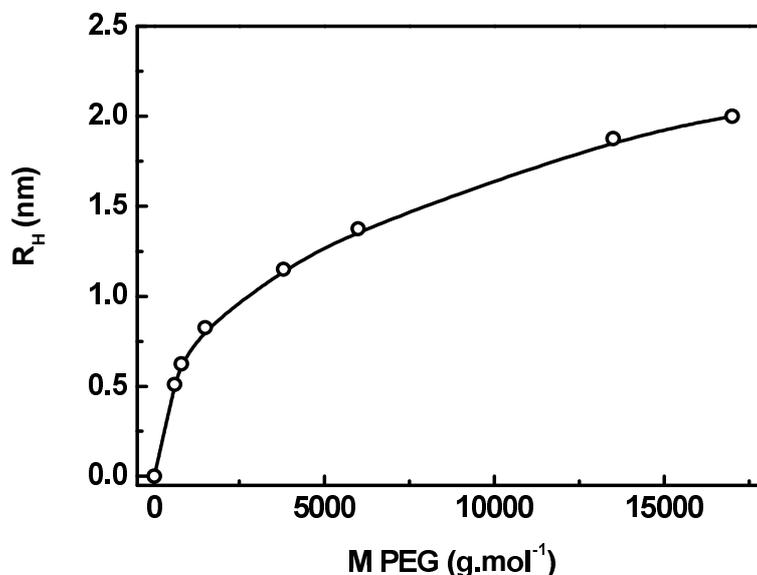


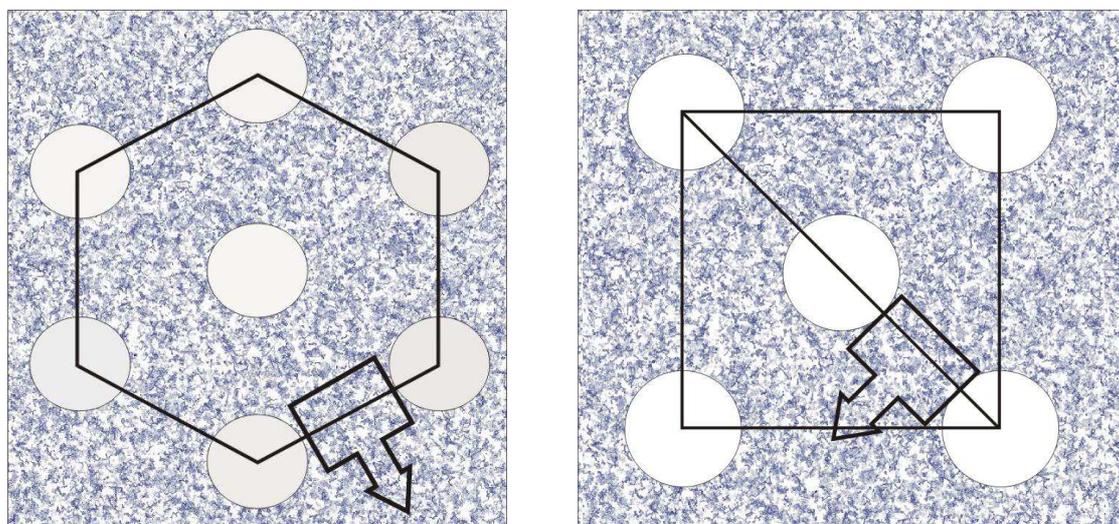
Figure VIII-11 : Relation entre M et R_H , d'après¹.

Si l'on considère que la molécule, de rayon R_H , est retenue lorsque $R_H \geq R_{p,SC}$, rayon du pore, on obtient alors un rayon de pore de :

$$R_{p,SC} = 0,8 \text{ nm}$$

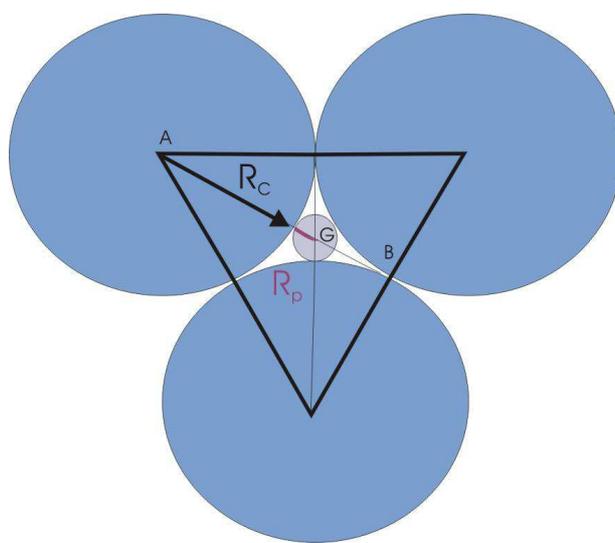
Ces résultats peuvent trouver leur explication dans le fait que la rétention est définie dans ce cas par la porosité plus fine des murs de TiO_2 .

Pour déterminer la taille des pores, correspondant à cette porosité connectant les mésopores ordonnés et définissant le seuil de coupure, on considère principalement les zones de tangence de ces mésopores ordonnés (figure VIII-12a et VIII-12b). En tenant compte que l'épaisseur des murs dans ces zones est d'un même ordre de grandeur que le diamètre des cristallites d'anatase, on peut les assimiler localement à un arrangement bidimensionnel plan de cristallites. Si l'on considère un arrangement compact (coordinaance 6) on aboutit à la représentation schématique de la figure VIII-12c, où les disques représentent les cristallites d'anatase de rayon $R_c = L/2$ et l'espace laissé libre entre ces cercles, correspond au pore que l'on assimile au petit cercle de rayon $R_{p, géo}$.



(a)

(b)



(c)

Figure VIII-12 : (a) Représentation schématique de l'arrangement des mésopores ordonnés dans la structure hexagonale 2D (P70), (b) Représentation schématique de l'arrangement des mésopores ordonnés dans la structure cubique (F67), (c) Représentation schématique de la porosité des murs de TiO_2 dans les zones de tangence des mésopores ordonnés ; avec $R_c = L/2$, rayon des cristallites d'anatase et $R_{p,\text{géo}}$ le rayon des pores correspondants.

$R_{p,géo}$ est donné par la relation suivante :

$$R_{p,géo} = \frac{2}{3} R_c \sqrt{3} - R_c \quad \text{VIII- 8}$$

On obtient alors un rayon de pore de : $R_{p,géo} = 0,8 \text{ nm}$ en cohérence avec le seuil de coupure mesuré.

VIII-2-4 Bilan sur la perméation des liquides

Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs des perméabilités à l'eau des membranes P70 et F67. Pour la membrane P70, cette valeur est très proche de la valeur calculée à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman. Si l'on tient compte de l'infiltration pour la membrane F67, la perméabilité mesurée est aussi cohérente avec la valeur calculée.

Les membranes élaborées sont des membranes d'ultrafiltration qui possèdent un seuil de coupure de 1,35 kDa pour la membrane P70 et de 1,5 kDa pour la membrane F67. Ces valeurs sont inférieures à celles attendues d'après les tailles des mésopores générés par effet d'empreinte (diamètres de pore de 4,2 nm et 4,8 nm). La perméabilité peut être expliquée par la porosité plus fine existant dans les murs d'anatase.

VIII-3 Etude en perméation des gaz

VIII-3-1 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental original, pouvant accueillir une seule fibre creuse, a été mis au point, pour s'adapter sur un pilote déjà existant (figure VIII-13). Le point le plus délicat a été de sceller la fibre creuse sur des capillaires en inox et d'obturer de façon étanche l'autre extrémité de la cellule. Ceci a été fait avec une résine époxy à forte stabilité chimique et thermique. La longueur effective de la fibre utilisée était de 5,9 cm. Les mesures de débit des gaz ont été effectuées 20 min environ après la mise à la pression désirée pour que le débit soit stabilisé, car la longueur des canalisations apportant le gaz étant comparativement très grande.

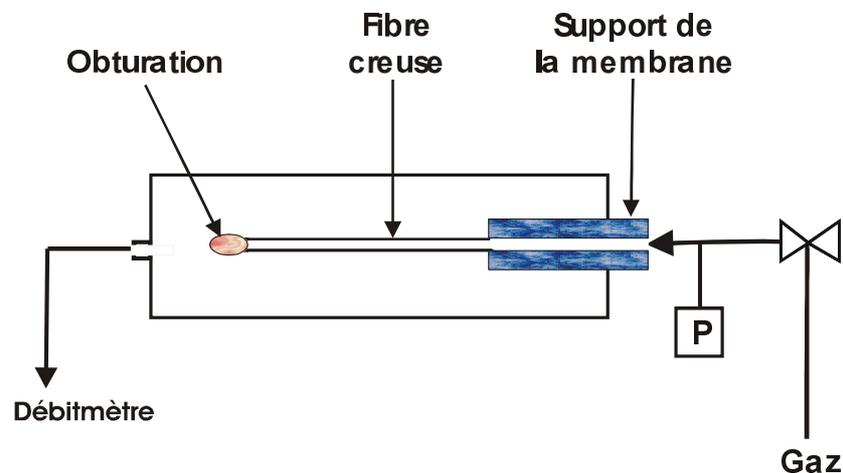


Figure VIII-13 : Montage de perméation de gaz pour fibre creuse.

Les mesures de perméance ont été réalisées dans une pièce thermostatée à 294 K sur les fibres creuses F67. Ces mesures ont été menées en collaboration avec Alejandro Mourgues, dans le cadre de sa thèse sur la modélisation du transport des gaz dans les membranes.

Nous avons étudié sept gaz purs. Leurs caractéristiques principales sont présentées dans le tableau VIII-2.

Gaz	Masse molaire M (g.mol ⁻¹)	Diamètre cinétique (Å)	Viscosité η (μPa.s) à 300 K	Libre parcours moyen λ (nm) à 298 K
He	4	2,65	20	202
N ₂	28	3,64	17,9	68
H ₂	2	2,89	9	126
CO ₂	44	3,9	15	451
CH ₄	16	3,8	11,2	32
C ₂ H ₆	30	4,1	9,5	30
C ₃ H ₈	44	4,3	8,3	25

Tableau VIII-2 : Propriétés des gaz utilisés, d'après².

En fonction de la taille des pores de la membrane, les interactions entre les molécules de gaz sont majoritaires ou négligeables par rapport aux interactions avec les parois des pores. Ceci définit le mécanisme de transport mis en jeu. Les principaux mécanismes de transport sont présentés dans le tableau suivant :

Type de membrane	Macroporeuse	Mésoporeuse	Microporeuse
Mécanisme de transport	-Flux visqueux -Diffusion de Knudsen -Diffusion moléculaire	-Diffusion de Knudsen -Diffusion capillaire -Diffusion de surface	-Diffusion microporeuse

Tableau VIII-3 : Mécanismes de transport dans les différents types de membranes, d'après³.

Si l'on veut qu'une membrane mésoporeuse soit sélective, il faut qu'il y ait diffusion de Knudsen (car les interactions entre les molécules et les parois des pores sont différentes selon la nature du gaz). Le transport par flux visqueux n'est pas sélectif, car il correspond à un transport de gaz avec essentiellement des interactions entre les molécules gazeuses sous l'effet d'une différence de pression.

Pour déterminer dans quel régime on se trouve, on utilise une grandeur adimensionnelle qui est le nombre de Knudsen défini comme le rapport du libre parcours moyen du gaz, λ , sur le diamètre moyen des pores de la membrane, d_p :

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad \text{VIII-9}$$

Suivant la valeur de K_n , on se trouve dans un régime donné :

$K_n \ll 1$ flux visqueux ;

$K_n \gg 1$ flux de Knudsen ;

$K_n \sim 1$ contribution de Knudsen et du flux visqueux.

Dans les fibres creuses utilisées, compte tenu de la porosité après remplissage par l'anatase mésostructurée, le mécanisme de transport attendu est de type de diffusion de Knudsen. En effet, du fait de l'application d'un gradient de pression la diffusion moléculaire est négligeable.

VIII-3-2 Mesures de perméation - analyse de la perméance

Nous avons mesuré le flux des différents gaz choisis, J exprimé en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (utilisation d'un débitmètre à bulle), en fonction de la pression transmembranaire, ΔP exprimée en Pa, appliquée, puis, nous avons calculé la perméance, P_e exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, de la fibre creuse pour chaque gaz ; P_e est donnée à par de la formule suivante :

$$P_e = \frac{J}{\Delta P} \quad \text{VIII-10}$$

Les résultats sont présentés sur la figure VIII-14.

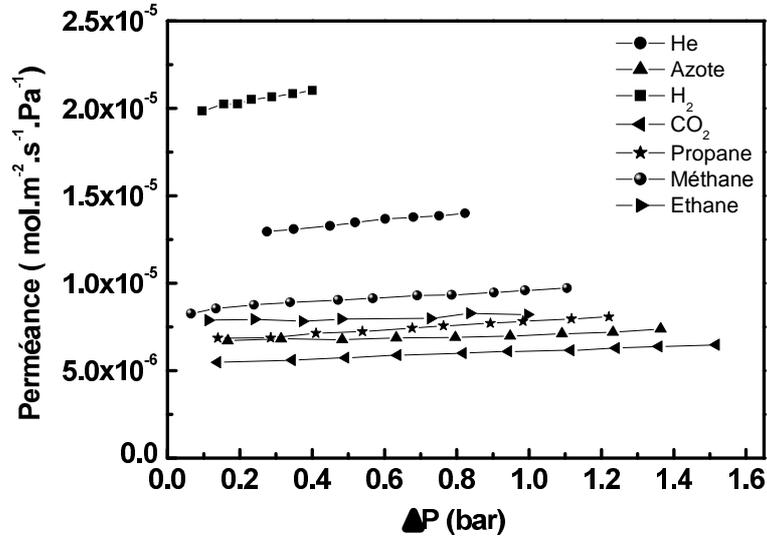


Figure VIII-14 : Variation de la perméance en fonction de la pression transmembranaire, à 21°C.

La perméance croît avec la différence de pression transmembranaire ΔP comme c'est généralement le cas dans un transport par flux visqueux, mais la pente des droites obtenues est très faible ce qui permet de supposer que la contribution du flux visqueux est relativement faible. Pour chaque gaz, nous avons reporté la perméance moyenne en fonction de la masse molaire de chacun des gaz. La courbe résultante est présentée sur la figure VIII-15.

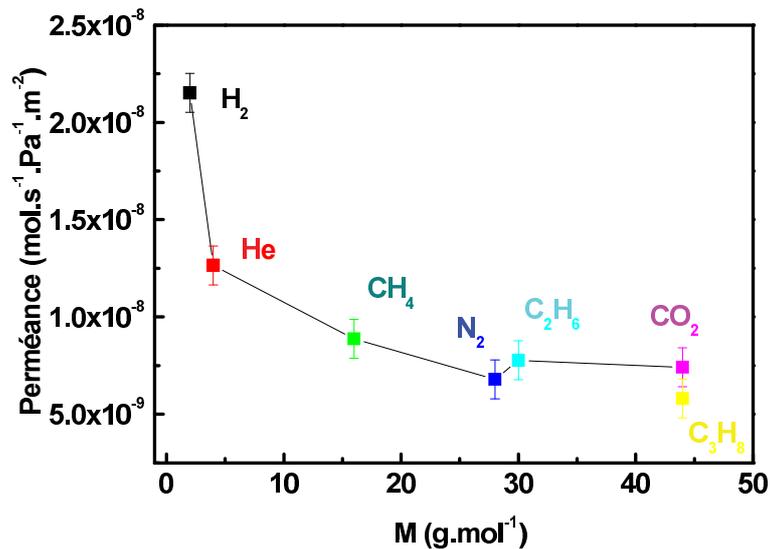


Figure VIII-15 : Evolution de la perméance en fonction de la masse molaire.

D'après ce graphique, on peut se rendre compte que la perméance ne dépend pas uniquement de la masse de molécules de gaz, puisque pour une même masse, comme pour le CO₂ et le propane par exemple, la perméance est légèrement différente. L'adsorption du CO₂ sur le matériau en est peut être la cause.

Le flux à travers la membrane peut s'écrire comme la contribution du flux de Knudsen, J_{Kn} , et du flux visqueux, J_{Kv} :

$$J = J_{Kn} + J_v \quad \text{VIII- 11}$$

Ce qui peut encore s'écrire en fonction de la différence de pression transmembranaire, ΔP , et de la pression moyenne, P_m :

$$J = K_{Kn} \Delta P + K_v P_m \Delta P \quad \text{VIII- 12}$$

avec K_{Kn} et K_v , paramètres de Knudsen et du flux visqueux de la membrane.

Ces paramètres sont spécifiques à la membrane et sont indépendants des gaz traversant la membrane tant qu'il n'y a pas de phénomènes comme la dissolution, l'adsorption ou de la diffusion de surface⁴. Ces deux paramètres peuvent être déterminés expérimentalement en traçant $J/\Delta P=f(P_m)$, en se servant de l'équation VIII- 13, K_{Kn} sera donné par l'ordonnée à l'origine et K_v par la pente.

$$\frac{J}{\Delta P} = K_{Kn} + K_v P_m \quad \text{VIII- 13}$$

L'exemple de l'évolution de $J/\Delta P$ en fonction de P_m pour l'hélium est présenté sur la figure VIII-16.

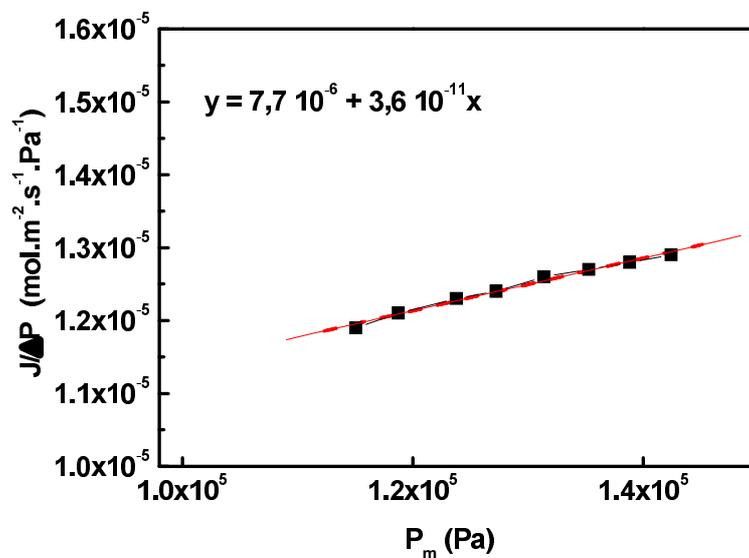


Figure VIII-16 : Détermination des paramètres K_{Kn} et K_v , dans le cas de l'hélium.

Les différentes valeurs obtenues pour quelques uns des gaz utilisés sont reportées dans le tableau VIII-4.

Gaz	Hélium	Azote	CO ₂	Méthane
K_{Kn}	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
K_v	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$9,5 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$

Tableau VIII-4 : K_{Kn} et K_v déterminés expérimentalement à partir des résultats de perméation gazeuse.

Globalement, ces paramètres sont du même ordre de grandeur pour tous les gaz. La contribution du flux visqueux peut être expliquée par la présence de défauts dans le remplissage de la fibre creuse par le sol de TiO₂ et donc la présence de macropores non complètement comblés par la couche mésoporeuse. Il conviendrait d'optimiser le remplissage, notamment en utilisant la mise sous vide pour faciliter la désaération de la porosité des fibres, et d'autre part, d'appliquer plusieurs cycles successifs d'enrobage.

VIII-3-3 Sélectivité de la membrane étudiée

Les propriétés séparatrices d'une membrane sont déterminées par sa capacité à transporter sélectivement certains gaz du mélange.

Nous n'avons pas effectué d'expérience de séparation de mélange, nous ne pouvons donc obtenir que des sélectivités idéales, définies comme le rapport de la perméance des gaz purs. Le transport d'un gaz dans une membrane peut être différent si le gaz est pur ou s'il est présent dans un mélange, car il peut y avoir, dans chaque cas, des interactions spécifiques.

A titre d'exemple, la sélectivité de la membrane pour H₂, par rapport à CO₂, est calculée de la façon suivante :

$$\alpha_{\text{exp}, H_2/CO_2} = \frac{P_{mCO_2}}{P_{mH_2}} \quad \text{VIII-14}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII-5. Dans ce tableau sont également données les sélectivités de Knudsen, calculées à partir de la relation suivante :

$$\alpha_{CO_2/H_2}^K = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{CO_2}}} \quad \text{VIII-15}$$

Sélectivité	α_{exp}	α^{K}
H ₂ /CO ₂	3,7	4,7
H ₂ /CH ₄	2,4	2,8
H ₂ /N ₂	3,2	3,7
CH ₄ /CO ₂	1,5	1,7
CH ₄ /C ₃ H ₈	1,2	1,7
He/N ₂	1,9	2,6
N ₂ /CO ₂	1,2	1,3
He/CO ₂	2,2	3,3

Tableau VIII-5 : Sélectivités idéales des gaz purs à 298 K.

Les valeurs obtenues pour la sélectivité idéale sont proches des valeurs de sélectivité de Knudsen sauf lorsque le dioxyde de carbone est mis en jeu. Le CO₂ est connu pour s'adsorber facilement à la surface des matériaux à température ambiante. Pour étudier ce phénomène, des expériences de perméation de gaz sont à envisager en température.

VIII-3-4 Bilan sur la perméation gazeuse

Les mesures de perméance que nous avons effectuées pour des gaz purs nous ont montré que la contribution du flux visqueux sur le mécanisme de transport dans la membrane F67 n'était pas négligeable. Il y a de nombreux macropores non totalement comblés par le dépôt F67. Les propriétés séparatives de la membrane ont été évaluées en déterminant le coefficient de sélectivité idéal pour différent gaz : hélium, azote, méthane, éthane, propane, dioxyde de carbone. Pour une analyse plus poussée sur les mécanismes de transports, il faudrait envisager de poursuivre des expériences complémentaires en faisant varier la température à laquelle les mesures sont effectuées.

VIII-4 Conclusion sur la perméation

Au travers des premières expériences en perméation des liquides et des gaz, nous n'avons pas pu mettre en évidence des différences significatives entre les deux types de membranes P70 et F67 présentant des mésostructures différentes.

Les valeurs obtenues pour la perméabilité à l'eau de ces deux membranes, P70 et F67 sont conformes à celles attendues d'après le calcul. Les seuils de coupure déterminés expérimentalement, ne semblent pas liés à la taille des mésopores obtenus par effet d'empreinte mais plus à la porosité plus fine des murs d'anatase.

Les mesures en perméation de gaz sur fibres creuses remplies de matériau F67 confirment que le mécanisme principal de transport de gaz est de type diffusion de Knudsen.

Bibliographie du Chapitre VIII

- (1) Nishiyama, N.; Saputra, H.; Park, D.-H.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Journal of Membrane Science* **2003**, 218, 165.
- (2) *Handbook of Chemistry and Physics*; 84 th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press, Boca Raton, **2003-2004**.
- (3) *Fundamentals of Inorganic Membrane Sciences and Technology*; Burggraaf, A. J.; Cot, L., Eds.; Elsevier, **1996**.
- (4) Guijt, C. M.; Racz, I. G.; Reith, T.; de Haan, A. *Desalination* **2000**, 132, 255.

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif principal la synthèse de couches minces et de membranes à base de dioxyde de titane présentant une mésoporosité ordonnée et des propriétés photocatalytiques intéressantes pour permettre le couplage direct entre séparation membranaire et réactions photocatalysées. La littérature indique que c'est la forme cristalline anatase à l'état nanocristallin qui présente les propriétés photocatalytiques les plus attractives.

En comparaison avec l'élaboration de couches minces mésostructurées de silice qui ont été jusqu'à présent les plus étudiées, l'obtention de telles couches à base de dioxyde de titane s'avère plus complexe. Les difficultés principalement rencontrées sont liées à une plus grande réactivité des précurseurs employés, induisant des problèmes de reproductibilité de synthèse et une perte de l'ordonnement des mésopores vers 400°C, alors qu'un tel traitement thermique est nécessaire pour former la phase anatase à partir de TiO₂ initialement amorphe.

Notre stratégie a été d'élaborer préalablement un sol de nanoparticules de TiO₂ anatase. Des molécules amphiphiles de type copolymère triblocs (P123 et F127) ont été choisies pour donner, par auto-assemblage, les mésophases empreintes.

Nous avons montré qu'à basse température, avec des conditions de synthèse optimisées, nous pouvions obtenir un hydrosol contenant des nanoparticules d'anatase par hydrolyse acide du tétraisopropoxyde de titane et par un vieillissement contrôlé du sol. Cette voie de synthèse présente l'avantage d'introduire dans le milieu de synthèse, une quantité d'ions chlorure deux fois plus faible que la synthèse à partir du TiCl₄. Nous avons montré qu'il était également possible de contrôler la stœchiométrie du dioxyde de titane.

Les expériences concernant la préparation de couches minces mésostructurées sur différents types de supports ont été menées à partir du sol précédemment mis au point. Avec le copolymère triblocs P123, nous avons obtenu des couches minces présentant initialement une mésostructure hexagonale 2D de type *p6mm* qui évolue, après séchage et calcination, vers

une mésostructure de type rectangle centré. Cette mésostructure est stable jusqu'à 500°C, température à laquelle se produit la transformation anatase – rutile. Un résultat très intéressant concerne la possibilité de dégradation à basse température (150°C) de la mésophase structurante en utilisant les propriétés photocatalytiques de la couche.

Avec le copolymère triblocs F127, nous avons obtenu une mésostructure cubique de type Fm3m, stable jusqu'à 475°C. Cette mésostructure, liée à une mésophase cubique micellaire, donne lieu à des mésopores sphériques.

Nous avons étendu le mode de synthèse à des couches mésostructurées mixtes TiO₂-SiO₂ ou dopées. Des couches minces non ordonnées d'anatase à tailles de pores supérieures ont également été mises au point à partir de sols commerciaux.

Les expériences menées sur la dégradation par photo-oxydation de composés organiques modèles, par les couches d'anatase élaborées, ont montré toute leur efficacité en photocatalyse. La photoactivité observée n'est pas fortement dépendante de la mésostructure. Dans le cas de couches mixtes TiO₂-SiO₂, la photoactivité est réduite par rapport à TiO₂ seul. L'activité des couches dopées s'est avérée également moindre que celle de TiO₂ pur, dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons aussi testé ces couches en conditions dynamiques, avec notamment des essais préliminaires de couplage direct séparation membranaire et photodégradation.

Des membranes à mésostructures hexagonale 2D et cubique ont été testées en perméation des liquides. Les valeurs observées pour les seuils de coupure sont inférieures à celles prévues à partir de la mésoporosité obtenue par effet d'empreinte. Ces seuils de coupure semblent principalement liés à la porosité plus fine présente dans les murs du dioxyde de titane. Les expériences, en perméation des gaz sur des fibres creuses enrobées de matériau mésoporeux à mésostructure cubique ont confirmé que le mécanisme de transport est de type diffusion de Knudsen.

De nombreux travaux restent à mener tant sur le plan du développement des membranes mésostructurées que sur celui de leur application dans des procédés à couplage direct séparation membranaire/réactions photocatalysées.

Pour ce qui est de la préparation de membranes photoactives, il convient notamment d'explorer l'utilisation d'autres types d'amphiphiles et d'autres conditions de synthèses susceptibles de favoriser des mésostructures à mésoporosité intrinsèquement interconnectée comme celle issue de mésophases cubiques bicontinues.

Concernant les applications de ces membranes à propriétés photocatalytiques, nous avons montré que deux types de configuration peuvent être envisagés : couche séparative intrinsèquement photoactive, mais aussi couche séparative non photoactive sur support photoactif. Il semble important de pouvoir tester l'applicabilité des ces configurations sur des milieux réels comme par exemple, pour le deuxième type, dans le traitement d'eaux usées contenant des composés organiques volatils non retenus par la membrane mais dégradables par photo-oxydation.

Des travaux restent également à mener sur la conception des systèmes couplés, en particulier sur leur miniaturisation, avec l'utilisation de fibres creuses à propriétés séparatives et de fibres optiques utilisées comme distributeurs de lumière.

Des couches minces et des membranes photoactives à base d'anatase nanocristalline et à mésoporosité ordonnée, obtenues par effet d'empreinte de mésophases structurantes, ont été réalisées en vue du couplage direct séparation membranaire et réaction photocatalysée. Une méthode de synthèse par voie sol-gel de sol d'anatase nanocristalline à basse température a été mise au point. Des couches minces et des membranes mésostructurées ont été préparées à partir de ce sol en utilisant des copolymères triblocs de type poly (oxy éthylène)- bloc – poly (oxy propylène)- bloc – poly (oxy éthylène). Ces molécules amphiphiles forment par auto-assemblage des mésophases structurantes. Deux mésostructures différentes ont été obtenues : une mésostructure initialement hexagonale 2D de type cristallographique $p6mm$, correspondant à un arrangement compact de micelles cylindriques puis de pores cylindriques, et une mésostructure cubique de type cristallographique $Fm3m$, présentant des pores sphériques, issue d'une mésophase micellaire cubique. Nous avons montré qu'il est possible de détruire la mésophase structurante à basse température (150°C), en utilisant les propriétés photocatalytiques de l'anatase. Ceci permet d'envisager le dépôt de ces couches minces sur des supports thermosensibles. Nous avons aussi exploré la possibilité de réaliser des couches mixtes ordonnées TiO_2/SiO_2 et des films dopés pour étendre le domaine de la photoactivité du matériau vers la lumière visible. Ces couches minces et ces membranes ont été testées en photocatalyse. Elles ont montré leur efficacité élevée. Des tests préliminaires de couplage direct séparation/photodégradation ont été réalisés sur une solution aqueuse de bleu de méthylène. Les membranes ont été également caractérisées en perméation des liquides et des gaz.

Synthesis and characterization of anatase-based mesostructured thin layers and membranes with photocatalytic properties

Anatase-based photoactive thin layers and membranes with an ordered mesoporosity resulting from mesophase templating were synthesized for coupling membrane separation and photocatalyzed reaction. A sol-gel method was developed to prepare a nanocrystalline anatase hydrosol at low temperature. Mesostructured thin layers and membranes were produced using this hydrosol and triblock copolymers (poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)). These amphiphilic molecules give rise to templating mesophases by self-assembly process. Two different mesostructures were obtained: an initially 2D hexagonal structure (crystallographic type $p6mm$) corresponding to a close-packed arrangement of cylindrical micelles and then of cylindrical pores; a cubic mesostructure (crystallographic type $Fm3m$) with spherical pores resulting from a micellar cubic mesophase. The removal of the templating mesophases at low temperature (150°C) is possible using the photocatalytic properties of the anatase layers. Thus, such layers could be deposited on low thermal stability substrates. Mixed oxide (TiO_2/SiO_2) and doped mesostructured films were also prepared. Doping would be an opportunity to shift the photoactivity in the visible light range. The photocatalytic activity of the various thin layers and membranes was investigated. These experiments showed a high photocatalytic efficiency. Preliminary experiments of coupling separation/degradation were performed with an aqueous solution of organic dye (methylene blue). The membranes were also characterized with liquid and gas permeation measurements.

Mots clés : anatase, mésostructure, couches minces, membranes, photocatalyse, couplage séparation/photo-oxydation.
