

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 CNRS, Strasbourg

THÈSE

Présentée à l'ECPM (École de Chimie, Polymères et Matériaux)

École Doctorale des Sciences Chimiques de Strasbourg

Pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Spécialité : chimie des matériaux et photocatalyse

Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation

par

Olivier ROSSELER

soutenue publiquement le 23 novembre 2010 devant la Commission d'Examen

Directrice de thèse : Mme Valérie KELLER-SPITZER CNRS, Strasbourg **Rapporteurs : Mme Chantal GUILLARD** CNRS, Lyon **M** Daniel DUPREZ **CNRS**, Poitiers **Mme Elena SAVINOVA** Examinateurs : Université de Strasbourg **M Pierre PICHAT** École Centrale, Lyon M Marc DRILLON CNRS, Strasbourg Membres invités : **M Nicolas KELLER** CNRS, Strasbourg **M Alain LOUVET** Division expertise NRBC, DGA

Remerciements

La première personne que je tiens à citer est ma directrice de thèse, Madame Valérie Keller-Spitzer, pour ces trois années de collaboration. Je la remercie chaleureusement pour la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordées dans la conduite des travaux, pour son suivi, son soutien et sa présence à chaque étape clé de cette thèse... et tout simplement pour le très bon contact que nous avons eu.

Même s'il n'a pas suivi directement mes travaux, je tiens à remercier comme il se doit Monsieur Nicolas Keller pour sa disponibilité, ses conseils avisés et pour le rôle qu'il a joué dans le bon déroulement de cette thèse.

C'est un grand honneur pour moi de compter parmi les membres du jury de grandes figures de la catalyse et des sciences des matériaux. Je suis donc extrêmement reconnaissant envers Madame Chantal Guillard, directrice de recherches (CNRS) à l'IRCE Lyon et Monsieur Daniel Duprez, directeur de recherches (CNRS) au LACCO de Poitiers, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cet ouvrage. Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Pierre Pichat, directeur de recherches à l'École Centrale de Lyon, Madame Elena Savinova, professeur de l'Université de Strasbourg et enfin Monsieur Marc Drillon, directeur de recherches (CNRS) à l'IPCMS de Strasbourg, pour avoir eu l'obligeance d'examiner mon travail. J'espère que ce manuscrit sera à la hauteur de leurs attentes.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien financier de la Direction Générale de l'Armement (DGA), dont les correspondants pour cette thèses sont Messieurs Alain Louvet, chef de la division expertise des systèmes de défense et responsable métier du domaine NRBC, et Philippe Masclet, ancien responsable du domaine scientifique Matériaux et Chimie de la DGA et actuellement au bureau de l'anticipation stratégique.

Toute ma gratitude va également à l'ensemble du personnel du LMSPC que j'ai eu le plaisir de côtoyer et avec qui j'ai développé des relations humaines riches. J'ai une pensée particulière pour les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail, en particulier Messieurs Sergey Pronkin et Antoine Bonnefont, associés au Groupe Surface et Électrocatalyse au LMSPC, pour les discussions que nous avons eues et qui se sont révélées d'une aide très précieuse, Monsieur Pierre Bernhardt pour toutes les analyses XPS et les discussions qui s'en sont suivies et Monsieur Alain Rach, qui nous facilite à tous grandement le travail par toutes les mille et une petites tâches qu'il accomplit.

Je ne pourrai pas non plus finir cette liste de personnes m'ayant apporté leur savoir et leur aide sans citer Madame Corinne Ulhaq-Bouillet (IPCMS) pour les (très) nombreuses heures qu'elle m'a consacrées pour réaliser les études MET présentées dans ce manuscript. J'ai énormément appris à son contact. L'aide précieuse de Madame Christine Goyhenex (IPCMS) a également été indispensable pour ces travaux.

Et parce que la vie ne s'arrête pas au laboratoire, je remercie énormément toutes les personnes qui m'apportent un juste équilibre au quotidien, à commencer par Audrey, ma femme (puisque je peux l'appeler ainsi depuis peu), pour son soutien et le sourire qu'elle me donne. Merci à ma famille qui a toujours été là pour moi. Je pense également à mes amis, sans qui la vie serait bien plus terne.

ntroduction générale	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique	7
1 La photocatalyse	9
1.1 Principe	9
1.2 Application à la dépollution avec le TiO ₂	
1.3 Inconvénients	
1 3 1 Sous-produits de réaction	13
1 3 2 Désactivation et régénération	13
2 Élimination photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse	15
2 1 Mécanismes et sous-produits de réaction	
2 1 1 Mécanismes	15
2 1 2 Sous-produits de réaction	18 18
2.2. Dánôte mátalliques	10 18
3 Élimination du monovude de carbone	10 21
3.1 Adsorption du monoxyde de carbone la modèle de Rivholder	21
3.2 Oxydation catalytique du monoxyde de carbone	
3.2 Å haute température (plus de 423 K)	23
3.2.1 Å hasso température (plus de 425 K).	23
2.2.2 A basse temperature (moins de 575 K)	20 20
2.2.4 Influence du cupport	20
Supporte irréductibles	
Supports réductibles	
2.2.5 Empeigennement de la surface	ວາ
3.2.5 Empoisonnement de la surface	32
3.2.6 Adsorptions simultanees d'autres molecules	
Influence de l'eau.	
3.3 Oxydation photocatalytique du monoxyde de carbone	
3.3.1 Reaction sur IIO_2	
$3.3.2$ Reaction sur M/ 110_2	
	11
4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41
4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption 4.1 Atmosphère humide	41
4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption 4.1 Atmosphère humide 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques	41 41 41
4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption 4.1 Atmosphère humide 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques 4.1.2 Adsorption compétitive 4.1.2 Effecte le for forme	41 41 41 43
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 47
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50 51
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 43 43 45 47 50 51 51
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 47 50 51 51 52
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 47 50 51 51 51 52 53
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50 51 51 51 52 53 53
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50 51 51 51 52 53 53 53
 4 Interaction entre les molecules a la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50 51 51 51 52 53 53 53 53 53
 4 Interaction entre les molecules a la surface – Competition d'adsorption	41 41 43 43 44 45 47 50 51 51 51 52 53 53 53 53 54 55
 4 Interaction entre les molecules à la surrace – Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 	41 41 43 44 43 43 44 45 47 47 47 50 51 51 51 51 53 53 53 53 55 55 57
 4 Interaction entre les molecules à la surrace - Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 	41 41 43 44 45 47 47 47 47 47 50 51 51 51 53 53 53 53 54 57 57
 4 Interaction entre les molecules a la surface – Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5 A Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.1 Particules core/shell. 	41 41 43 44 45 47 47 50 51 51 51 51 53 53 53 53 54 57 57 57
 4 Interaction entre les molecules à la surface – Competition d'adsorption	$\begin{array}{c}41 \\41 \\43 \\43 \\44 \\45 \\47 \\50 \\51 \\51 \\51 \\51 \\51 \\52 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\57 \\57 \\57 \\57 \\59 \end{array}$
 4 Interaction entre les molecules à la surrace – Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.5.4 Réduction chimique. 6.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.1 Particules core/shell. 6.2 Modification des propriétés d'adsorption. 	$\begin{array}{c}41 \\41 \\43 \\43 \\44 \\45 \\47 \\50 \\51 \\51 \\51 \\52 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\55 \\57 \\57 \\57 \\59 \\59 \\62 \end{array}$
 4 Interaction entre les molecules à la surface - Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.1 Particules core/shell. 6.1.2 Écarts à ce modèle 6.2 Modification des propriétés d'adsorption. 6.2.1 Effets structuraux. 	$\begin{array}{c}41 \\41 \\43 \\43 \\44 \\45 \\47 \\50 \\51 \\51 \\51 \\52 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\55 \\57 \\57 \\57 \\57 \\59 \\62 \\62 \\62 \\62 \end{array}$
 4 Interaction entre les molecules à la surface - Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO2. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.1 Particules core/shell. 6.1.2 Écarts à ce modèle. 6.2 Modification des propriétés d'adsorption. 6.2.1 Effets structuraux. 6.2.2 Effets électroniques. 	$\begin{array}{c}41 \\41 \\43 \\43 \\44 \\45 \\47 \\50 \\51 \\51 \\51 \\52 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\53 \\55 \\57 \\57 \\57 \\57 \\57 \\62 \\62 \\64 \\64 \end{array}$
 4 Interaction entre les molecules à la surface - Competition d'adsorption	$\begin{array}{c} 41\\ 41\\ 41\\ 43\\ 44\\ 45\\ 47\\ 50\\ 51\\ 51\\ 51\\ 52\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 55\\ 57\\ 57\\ 57\\ 57\\ 57\\ 57\\ 57\\ 62\\ 62\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64\\ 64$
 4 Interaction entre les molecules a la surface - Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.3 Photo-déposition 5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.2 Écarts à ce modèle. 6.2 Modification des propriétés d'adsorption. 6.3 La bande d. 6.3.1 Position. 	$\begin{array}{c} 41\\ 41\\ 41\\ 43\\ 44\\ 45\\ 45\\ 47\\ 47\\ 50\\ 51\\ 51\\ 52\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53$
 4 Interaction entre les molécules à la surface - Competition d'adsorption. 4.1 Atmosphère humide. 4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques. 4.1.2 Adsorption compétitive. 4.1.3 Effets bénéfiques. 4.2 Mélange de polluants. 5 Interactions M-TiO₂. 5.1 Intérêt des dépôts métalliques. 5.2 Contact ohmique. 5.3 Barrière de Schottky sous illumination. 5.4 Co-catalyseur. 5.5 Dépôts des particules métalliques. 5.5.1 Imprégnation. 5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique. 5.5.3 Photo-déposition. 5.4 Réduction chimique. 5.6 Teneurs optimales. 6 Dépôts de particules bi-métalliques. 6.1 Structure. 6.1.1 Particules core/shell. 6.2.2 Effets structuraux. 6.2.2 Effets dectroniques. 6.3 La bande d. 6.3.2 Population. 	$\begin{array}{c} 41\\ 41\\ 41\\ 43\\ 44\\ 45\\ 7\\ 47\\ 47\\ 50\\ 51\\ 51\\ 52\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53\\ 53$

Chanitre 2 · Élaboration et caractérisations des matériaux	71
1 Pronriétés du diovyde de titane	
1 1 Structure cristelline et réactivité	73
1.1 Structure cristalline et reactivite	73
2 Dénôte de particulas métalliques	70
2 Depois de particules metaliques	
2.1 Reduction chimique	
2.2 Impregnation	
2.3 Impregnation - Autres precurseurs	80
3 Dispositif experimental	
3.1 Pilote et réacteur photocatalytique	
3.2 Dépôt du photocatalyseur sur le réacteur	83
3.3 Système analytique	83
4 Techniques de caractérisation	86
4.1 La spectroscopie de photoélectrons X	86
4.1.1 Principe	86
4.1.2 Couplage spin-orbit	87
4.1.3 Déplacement chimique	88
4.1.4 Analyse semi-quantitative	88
Profondeur d'analyse	89
Traitement des spectres	89
4.1.5 Analyse de l'échantillon	90
4.2 La microscopie électronique en transmission (MET)	91
4.2.1 Le principe – Interaction électrons-matière	
4.2.2 Instrumentation	
4.2.3 La microscopie électronique en transmission à balavage.	
4 2 4 HAADE-STEM	94
4 2 5 Simulations et traitements informatiques	95
4.3 La réduction thermo-programmée	96
4 4 La désorption thermo-programmée du monoxyde de carbone	
4.5 L'analyse thermo-gravimétrique countée à la spectroscopie infra-rouge	98
4.6 Adsorption du monoxyde de carbone suivie par spectroscopie IR	
5 Caractérisations avant test	100
5 1 Dénôts mono-métalliques de platine	100
5.1.1 Influence de la méthode de dépôt sur la taille des particules	100
5.1.2 Influence de la toneur des dépôts obtenus par réduction obimique	100
Sur la taille et la dispersion des particules de platine	102
Sur la talle et la dispersion des particules de platifie	104
Sur la composition et les étais électroniques de surface du platine	
5.2 Caracterisation des allages Pu _x Pt _{1-x} obtenus par reduction chimique	105
5.2.1 Analyse chimique	100
5.2.2 MET des échantilions $PU_{20}Pl_{80}/\Pi U_2 P25$	
5.2.3 HAADF-STEM des echantilions 3% Pd ₂₀ Pt ₈₀ / IIO ₂ -P25	107
Faisceau electronique et colonne atomique	
5.2.4 XPS des allages Pd_xPt_{1-x} a 3% en masse sur IIO_2 -P25	
Segregation	
Degres d'oxydation	
Déplacement des énergies de liaison	120
5.2.5 Réduction thermo-programmée des échantillons à 3% en masse	121
5.2.6 Désorption thermo-programmée du CO des échantillons à 3% en masse	122
Désorption de CO et H ₂ O	123
Formation de CO ₂ et CH ₄	125
5.2.7 Adsorption du monoxyde de carbone suivie par spectroscopie IR	126
En résumé	129

Chapitre 3 : Résultats (photo)catalytiques	131
1 Support TiO₂-P25 seul	133
1.1 Oxydation photocatalytique du CO	133
1.2 Oxydation photocatalytique de l'acétone	135
2 Oxydation photocatalytique du CO sur M/TiO ₂ -P25	139
2.1 Influence de la nature du métal en atmosphère sèche	139
2.2 Effet de la concentration de CO en atmosphère sèche	140
2.3 Influence de la teneur en métal en atmosphère sèche	142
2.4 Effet de l'humidité	144
2.5 Étude plus détaillée de l'influence de l'humidité sur 3% M/TiO2	146
2.6 Oxydation photocatalytique du CO sur les alliages déposés sur TiO ₂	148
2.6.1 Alliages Pd _x Pt _{1-x} /TiO ₂ -P25 à 0,3% en masse	148
2.6.2 Alliages M _x Pt _{1-x} /TiO ₂ -P25 (M = Co, Fe, Ni) à 0,3% en masse	149
2.6.3 Récapitulatif des résultats sur M _x Pt _{1-x} /TiO ₂ -P25 à 0,3% en masse	150
2.6.4 Alliages 3% Pd _x Pt _{1-x} /TiO ₂ -P25 et effet de l'humidité	150
2.7 Catalyse thermique	151
2.7.1 Catalyseurs à 0.3% en masse	152
2.7.2 Catalyseurs à 3% en masse	153
3 Élimination de l'acétone	156
3.1 Sur M/TiO ₂ à 0.3% en masse	156
3.1.1 Catalyse thermique.	156
3.1.2 Oxydation photocatalytique	
3.2 Sur les alliages M ₂ Pt ₁₂ à 0.3% en masse	158
3 3 Effet de l'humidité	160
4 Élimination simultanée du CO et de l'acétone	161
4 1 Sur les alliages Pd ₂ Pt ₄ à 0.3% en masse	161
4 2 Dépôt d'autres alliages à 0.3% en masse	165
4.3 Influence de la méthode de dénôt	167
5 Bilan carbone sélectivité et intermédiaires de réaction	169
5 1 Oxydation photocatalytique du CO	170
5.2 Oxydation photocatalytique de l'acétone	172
6 Caractérisations anrès test	173
6 1 ATG-IR	173
6.2 XPS	170
6.2 1 État de la surface	170
6.2.2 Ovudation des métaux	184
7 Conclusions intermédiaires sur les résultate des tests (nhoto)catalutiques	197
7 1 Oxydation (photo)catalytique du CO	197
7.1 Oxydation (photo)catalytique du CO	100
7.2 Oxydation photocatalytique du mélange de polluants CO + acétone	190
7.5 Oxyualion photocalary lique du melange de poliuants CO + acetone	109
9 Discussion	109
9 1 Ovudation du CO aur M/TiO - Catalyza au abatagatalyza 2	101
0.1 Oxyualion ou CO sur IVI/ ITO ₂ - Calaryse ou photocalaryse ?	101
8.1.1 Meme reaction, activation differente	191
6. 1.2 Innuence de la talle des hanoparticules deposées sur 110 ₂	105
8.2 Catalyse de la reduction de l'oxygene et elimination de l'acetone sur M/TiO ₂	195
8.3 Influence de l'humidite sur la photo-oxydation du CO sur M/TiO	190
8.4 Photo-oxydation simultanee du CO et de l'acetone sur M/1102	198
8.5 Origine de la synergie observee sur les allages M _x Pt _{1-x}	199
8.5.1 Structure des particules	199
0.0.2 Proprietes (prioro)caralyliques	200
	200
Catalyse thermique	201
	201
δ.ο Caracterisations apres test	204
En resume	206
Conclusion generale	207
Annexes	215
Liste des communications scientifiques	225
Bibliographie	229

Introduction générale

Introduction générale

La photocatalyse d'oxydation est une technique encore relativement récente, étudiée en laboratoire depuis une quarantaine d'années et dont les applications « grand public » ne se développent vraiment que depuis quelques années. Les plus répandues sont les vitrages auto-nettoyants et les systèmes d'épuration d'air. Généralement, les applications visées sont aussi bien en extérieur (revêtements pour l'élimination des gaz d'échappement, etc.) qu'en intérieur (élimination de polluants chimiques et biologiques). Cette technique est donc importante aussi bien pour le confort des personnes (odeurs) que pour des questions de santé public (asthme, allergies, etc.). En plus des intérêts dans le domaine civil, elle possède également un aspect « défense » puisqu'il a été prouvé que la photocatalyse d'oxydation constitue une réponse efficace aux gaz de combat et qu'elle peut-être envisagée pour la protection des personnes et des structures face à ce type d'attaques.

Bien que les premières observations de phénomènes de conversion de l'énergie lumineuse en charges électriques sur des oxydes semi-conducteurs remontent à la première moitié du 20ème siècle, ce n'est vraiment qu'à partir des années 1970, en Europe¹ et au Japon², que l'étude de ces matériaux trouve un véritable élan avec l'oxydation de molécules organiques et la photo-dissociation de l'eau sous illumination UV-A du TiO₂. Depuis, cette technique a trouvé diverses applications en dépollution en phase gazeuse comme en phase liquide, en décontamination (virus, bactéries, spores), en fonctionnalisation de surfaces (auto-nettoyantes, auto-décontaminantes, anti-buée), en production d'énergie (cellules photo-voltaïques, production d'hydrogène), etc.

Les oxydes semi-conducteurs, dont fait partie le dioxyde de titane (TiO₂), sont caractérisés par une bande de valence pleine et une bande de conduction vide, séparées par une large bande interdite. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour induire une conductivité. Par contre, lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est absorbé par le semi-conducteur, un électron (e^{-}) est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une vacance positive (h^+) dans la bande de valence.

Le TiO₂ est caractérisé par une largeur de bande interdite de 3,2 eV. La génération des paires e^{-}/h^{+} peut donc être initiée par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 380 nm, ce qui correspond à une illumination UV-A. Le potentiel chimique élevé des électrons et des lacunes créés leur confère, respectivement, un pouvoir réducteur et oxydant très important. Les applications photocatalytiques du TiO₂ reposent pour la plupart sur ces propriétés. Dans notre cas, le potentiel des lacunes est mis à profit pour l'oxydation directe des molécules organiques, ou indirecte par l'intermédiaire des radicaux OH• générés par réaction de l'eau avec ces lacunes. Les électrons participent à la réduction de l'oxygène, là aussi de manière indirecte en formant des espèces très oxydantes par réduction de l'oxygène adsorbé (O⁻, O₂⁻, O₂²⁻, etc.).

Cette thèse porte sur la dépollution et la décontamination en atmosphère confinée par la photocatalyse d'oxydation. Financée par la Direction Générale de l'Armement (DGA), la motivation à l'origine de ce travail est l'assainissement de lieux clos, avec comme exemple l'enceinte d'un sousmarin. L'une des problématiques soulevées est la qualité de l'air en salle des machines, très liée aux rejets des moteurs : hydrocarbures imbrûlés, composés organiques volatils, CO, NO_x, particules.

Cependant, la thématique de la qualité de l'air intérieur est nettement plus vaste et les avancées faites sur ce sujet sont applicables à des problématiques aussi variées que la pollution automobile, l'assainissement des espaces habitables, la protection des personnes, etc. Cette thèse explore donc les applications duales (civiles et militaires) de la photocatalyse.

Introduction générale

On retiendra deux caractéristiques communes aux environnements à traiter : ils contiennent souvent plusieurs polluants en faible concentration et l'humidité de l'atmosphère est celle de l'air ambiant (entre 40 et 70% d'humidité relative). Il a donc été décidé d'étudier comme modèle, néanmoins très représentatif de cas réels, l'élimination simultanée de deux polluants, l'un inorganique, le monoxyde de carbone (CO), et l'autre organique, commun dans l'air intérieur : l'acétone.

Cette molécule fait partie de la famille des composés organiques volatils (COV). Cette catégorie regroupe « tout composé organique 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. [...] » d'après la définition donnée par la directive 1999/13/CE du Conseil Européen. Et les composés organiques sont définis ainsi : « Est considéré comme composé organique tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates. »³. Le Tableau 1 récapitule les valeurs moyennes d'exposition (VME) de quelques COV ou familles de COV courants dans l'air intérieur, ainsi que leurs sources d'émission. La VME est la concentration limite à laquelle un travailleur peut être exposé pour une longue durée, typiquement une journée de travail, sans risque pour sa santé.

Différentes techniques d'élimination de COV existent déjà : oxydation thermique, condensation, laveur de gaz, adsorption sur charbon actif ou biofiltration, par exemple. Chacune d'entre elles a ses spécificités et un domaine d'application particulier. Selon le degré de pollution, la nature des COV et le débit à traiter, la technique employée ne sera pas la même³. La photocatalyse vient en complément de ces traitements classiques, pour les gammes de concentrations en polluants de l'ordre du µg/m³ ou inférieures.

Produit	VME (ppm - mg/m ³)	Sources	
Toluène	100 - 375	Teintures, solvants, pesticides	
Formaldéhyde	1 – 1,22	Meubles, matériaux de construction, peintures, colles, vernis, produits d'entretien	
Pinènes	100 - 550	Bois brut	
Acétaldéhyde	100 - 180	Bois brut, isolants	
Benzène	1 – 3,25	Colles, encres, plastiques	
Xylènes	150 - 650	Produits d'entretien, vernis, caoutchouc, cuir	
Acétone	500 - 1200	Produits d'entretien, produits cosmétiques, biomasse	
Tetrachloroéthylène	50 - 335	Nettoyage à sec (textiles)	

Tableau 1: Exemples de COV avec leur VME ainsi que leurs sources d'émission dans l'air intérieur. Source : www.airinterieur.org

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse visent donc à étudier la photo-oxydation simultanée d'un composé organique volatil, l'acétone, et d'un composé minéral, le monoxyde de

carbone. L'influence de l'humidité est également prise en compte.

Sur le dioxyde de titane, deux sites d'adsorption des COV ont été identifiés : Ti⁴⁺ et Ti-OH et l'acétone a la particularité de pouvoir s'adsorber sur ces deux sites⁴, ce qui en fait un bon représentant des interactions COV-TiO₂.

Le monoxyde de carbone est un polluant produit par une combustion incomplète. Généré en extérieur essentiellement, par le trafic routier, il n'en reste pas moins la première cause d'incidents domestiques en France avec 4092 intoxications en 2006 et 90 décès⁵. Les appareils domestiques à combustion mal réglés en sont la cause. Ce gaz inodore et incolore est un asphyxiant. Il se fixe sur l'hémoglobine à la place de l'oxygène. Ses effets sont différents selon sa concentration dans l'air :

- 0,02% (200 ppm) : maux de tête, vertiges, vision floue, fatigue, nausées
- 0,1% : faiblesse des jambes, impossibilité de marcher, état de somnolence
- ◆ 0,15% : syncope
- 0,2% : risque de décès

Sa VME est de 48 mg/m³, soit 60 ppm.

Ce travail de thèse propose donc d'enrichir un domaine encore peu développé des recherches sur la dépollution de l'air : l'oxydation photocatalytique simultanée de deux polluants, l'un organique, l'autre inorganique, en atmosphère humide, dans le but de proposer un nouveau matériau capable de mener à bien ces réactions sous illumination UV-A à température ambiante.

L'essentiel du travail accompli concerne l'oxydation photocatalytique du CO sur des composites métal/semi-conducteur, et plus précisément les dépôts de métaux et d'alliages sur TiO₂. Les photocatalyseurs synthétisés se montrent également très efficaces pour l'oxydation de l'acétone sous illumination UV-A. L'un des points clé de cette étude est l'élimination simultanée de ces deux polluants dans des conditions d'humidité proches d'une atmosphère réelle. Des caractérisations poussées des alliages, constitués de Pd et Pt en particulier, permettent de mieux comprendre l'origine de leurs propriétés inédites. Bien que les objectifs de cette thèse soient très concrets et appliqués, un travail très amont de compréhension a également été mené, dans l'espoir de maîtriser les concepts et facteurs prédominants permettant de réaliser des matériaux à façon, destinés à des applications précises. Ainsi, l'approche « nanomatériaux » et la corrélation entre les caractéristiques et propriétés de ceste thèse.

Cette recherche commence donc par une étude bibliographique des différents aspects du problème. Nous verrons dans le premier chapitre que ce sujet est à la frontière de nombreux domaines des sciences physiques et chimiques. Les matériaux préparés au cours de ce travail sont caractérisés dans le deuxième chapitre et, finalement, les résultats des tests (photo)catalytiques sont exposés et discutés dans le troisième et dernier chapitre. Finalement, nous conclurons en relevant les points essentiels de ce travail qui laissent encore entrevoir des perspectives et des zones très intéressantes à explorer.

Introduction générale

Chapitre 1 : Revue bibliographique

Revue bibliographique

1. La photocatalyse

L'oxydation photocatalytique des polluants gazeux est porteuse de grands espoirs pour la purification de l'air. Par rapport à la catalyse thermique, c'est une technique dite douce car elle opère à température ambiante. La photocatalyse hétérogène peut se diviser en cinq étapes, identiques à celles de la catalyse hétérogène classique⁶ :

- 1. Transfert des réactifs de la phase liquide, ou gazeuse, à la surface
- 2. Adsorption d'au moins un des réactifs
- 3. Réaction dans la phase adsorbée
- 4. Désorption des produits
- 5. Élimination des produits de la proximité de la surface

La seule différence entre les deux procédés est la source d'activation de la réaction chimique de l'étape 3 : l'énergie thermique pour la catalyse thermique et l'énergie lumineuse pour la photocatalyse à travers l'absorption, par le matériau photocatalytique semi-conducteur, d'un photon d'énergie supérieure à son énergie de bande interdite ($hv > E_g$).

1.1 Principe

Certains semi-conducteurs (e.g. TiO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, CdS, ZnS) peuvent être le siège de réactions d'oxydo-réduction initiées par la lumière. Leur structure électronique est composée d'une bande de valence pleine et d'une bande de conduction vide⁷. Lorsqu'un photon d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite (E_g) est absorbé par le semi-conducteur (SC), un électron (e⁻) est promu de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ce phénomène est illustré schématiquement dans la Figure 1.2 et dans l'équation 1. L'électron laisse derrière lui, dans la BV, une lacune électronique positive, également appelée « trou » et dénotée h⁺. Le trou (h⁺) et l'électron (e⁻) sont deux espèces électroniques au pouvoir, respectivement, oxydant et réducteur élevé. Ce sont ces charges qui vont permettre les réactions d'oxydo-réduction à la surface du semi-conducteur. Pourtant, les rendements des réactions photocatalytiques sont faibles⁸. C'est essentiellement dû aux recombinaisons entre les électrons et les trous. Les charges opposées s'attirent et les électrons se désexcitent en émettant de la chaleur. On parle de recombinaisons radiatives (éq. 5 à 7).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h_{BV}^+ + e_{BC}^- \tag{1}$$

La Figure 1.1⁹, détaille les différentes évolutions possible pour les paires e^{-}/h^{+} après leur génération au sein du matériau photocatalytique. Les charges photogénérées doivent atteindre la surface du semi-conducteur pour engendrer des transferts de charges à l'interface solide/phase adsorbée et par conséquent conduire à des réactions d'oxydo-réduction^{9,10}. Pour ceci, elles doivent être séparées spatialement ou piégées en surface pour réduire la probabilité de recombinaisons. Après génération de la paire e^{-}/h^{+} , les charges évoluent selon différents mécanismes : elles sont piégées à la surface ou dans le volume (éq. 2 à 4), elles peuvent se recombiner dans le volume ou en surface (éq. 5 à 7 et chemins A et B) ou réagir avec les molécules adsorbées en surface (éq. 8 à 10 et chemins C et D)¹⁰.



Figure 1.1: Schéma de la photo-excitation et des différents chemins d'évolution des charges photo-générées

Le piégeage augmente la durée de vie des charges, rendant les temps caractéristiques des transferts à l'interface proches de ceux observés pour les recombinaisons, et les temps de réaction d'oxydo-réduction deviennent ainsi compétitifs avec les temps de recombinaison¹⁰.





Potentiel Redox (V vs ESH) *Figure 1.2: Structure de bande et excitation du TiO*₂



Piégeage des charges photo-générées :

$$e_{BC}^{-} + Ti^{IV} \to Ti_{maille}^{III} \tag{2}$$

$$e_{BC}^{-} + Ti^{IV}OH \to Ti^{III}OH$$
(3)

$$h_{BV}^{+} + Ti^{IV}OH \to (Ti^{IV}OH \bullet)^{+}$$
(4)

Recombinaison des porteurs de charge :

$$e_{BC}^{-} + h_{BV}^{+} \rightarrow chaleur \tag{5}$$

$$e_{BC}^{-} + (Ti^{IV}OH \bullet)^{+} \to Ti^{IV}OH$$
(6)

$$h_{RV}^{+} + Ti^{III}OH \to Ti^{IV}OH \tag{7}$$

Transferts de charges à l'interface semi-conducteur/phase adsorbée :

$$h_{BV}^{+} + Red \to (Red \bullet)^{+}$$
(8)

$$(Ti^{IV}OH \bullet)^{+} + Red \to Ti^{IV}OH + (Red \bullet)^{+}$$
(9)

$$Ti^{III}OH + Ox \to Ti^{IV}OH + Ox \bullet^{-}$$
(10)

Le potentiel thermodynamique des trous et des électrons est lié à l'énergie des bandes qu'ils

occupent (Figure 1.2). La Figure 1.3 répertorie la position des bandes pour différents matériaux par rapport, entre autres, aux couples de l'eau^{11,12}. Pour le dioxyde de titane, TiO₂, les trous de la bande de valence ont l'énergie nécessaire pour oxyder l'eau ainsi que de nombreux composés organiques et les électrons de la bande de conduction ont, quant à eux, le potentiel pour réduire l'eau et l'oxygène. Ceci explique, en partie, l'utilisation prédominante du dioxyde de titane en photocatalyse. A. Fujishima et K. Honda ont ainsi réalisé, en 1972, la photo-électrolyse de l'eau avec une anode de TiO₂ et une cathode de platine². La production d'hydrogène n'est pourtant pas l'application la plus répandue des oxydes métalliques semi-conducteurs. La photocatalyse est principalement connue pour ses applications en dépollution, en décontamination et pour les propriétés auto-nettoyantes qu'elle confère aux matériaux traités. Les applications de cette technique sont résumées par A. Fujishima et al.¹³ dans une revue bibliographique très complète sur les propriétés photocatalytiques du TiO₂. En France, c'est à Lyon que les travaux en photocatalyse débutent, sous l'impulsion de S.J. Teichner, également dans les années 1970¹⁴,¹. Le sujet le plus développé est la dépollution, en phase gazeuse¹⁵, comme en phase liquide^{16,17}.

Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plrus utilisé. C'est un matériau abondant et peu cher, non toxique, stable et la position de ses bandes confère aux électrons et trous photo-générés l'énergie nécessaire pour de nombreuses réactions comme la photo-électrolyse de l'eau ou l'oxydation photocatalytique de polluants organiques. Son énergie de bande interdite est de 3,2 eV. Les transitions électroniques entre la BV et la BC peuvent être initiées par des photons de longueur d'onde inférieure à 380 nm, ce qui correspond à une illumination UV-A (Figure 1.4). Le TiO₂ est donc en mesure de convertir 5% du spectre solaire en énergie chimique (Figure 1.5). On qualifie cependant l'énergie de bande interdite du TiO₂ d'« élevée » car elle ne permet pas l'activation du photocatalyseur par la lumière visible. Le dioxyde de titane est d'ailleurs employé comme pigment blanc car, justement, il n'absorbe aucune longueur d'onde du visible, il est parfaitement blanc.



Figure 1.4: Spectre lumineux et énergies associées aux photons



Figure 1.5: Spectre solaire dans les hautes couches de l'atmosphère (jaune) et au sol (rouge) (source : Wikipédia)

1.2 Application à la dépollution avec le TiO₂

Les polluants sont éliminés par des processus d'oxydo-réduction à la surface du photocatalyseur activé. On dit qu'ils sont minéralisés quand les seuls produits de réaction sont le dioxyde de carbone, l'eau et des acides ou sels minéraux (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄). Une fois les paires e⁻/h⁺ générées, et après leur migration en surface, elles peuvent réagir avec des accepteurs et des donneurs d'électrons (éq. 8 à 10). Lorsque les trous sont piégés par les groupements hydroxyles de surface ils forment des radicaux OH• (éq. 2). Leur pouvoir oxydant, bien que légèrement plus faible, reste élevé. Les électrons réduisent l'oxygène pour former des espèces très oxydantes (O⁻, O₂⁻•, HO₂•, etc.) qui peuvent participer à l'élimination de certains polluants, comme le monoxyde de carbone, ou réagir avec l'eau pour former d'autres radicaux hydroxyles¹⁰. Cette dernière étape est résumée schématiquement par l'éq. 11.

$$2H^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2OH \bullet$$
(11)

Les principaux oxydants à l'origine de l'effet dépolluant du TiO₂ illuminé sont donc les trous, libres et piégés, les radicaux OH• et les oxygènes activés. La réaction est initiée par les radicaux ou par les trous, la question de l'importance de l'un par rapport à l'autre n'est pas encore tranchée^{10.18}. Pour les chaînes carbonées saturées, quelle que soit l'initiation, la première étape est l'abstraction d'un atome d'hydrogène et la formation d'une chaîne carbonée radicalaire, éq. 12 et 13¹⁹. Plusieurs études montrent que l'oxydation est préférentiellement initiée directement par les trous plutôt que par les radicaux OH•^{18.20.21}, d'autres le contraire^{22.23}. Le radical carboné peut alors amorcer des réactions en chaîne²⁴ ou réagir avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux organo-peroxydes, éq. 14 et 15^{25.26}. Ces derniers mènent à la minéralisation partielle du composé organique par une réaction de photo-Kolbe, éq. 16²⁷.

La sensibilité des réactifs à ces oxydants dépend de leur nature et de leur vitesse de dégradation et peut varier d'un facteur quinze. Les réactions radicalaires en chaîne mènent à la minéralisation rapide de certains composés, comme le tetrachloroéthylène, alors que les composés aromatiques sont dégradés plus lentement et forment de nombreux intermédiaires, dépendant de leur nature ou de leur temps de passage sur le photocatalyseur²⁸. La destruction des COV est parfois incomplète pour certains polluants, ce qui peut constituer un inconvénient²⁹. S. Wang et al.³⁰ répertorient un certain nombre de COV, leurs sources d'émission et les taux de dégradation atteints grâce à la photocatalyse.

$$CH_3OH + OH \bullet \rightarrow \bullet CH_2OH + H_2O \tag{12}$$

$$CH_3OH + h^+ \rightarrow CH_3OH^+ \rightarrow \bullet CH_2OH + H^+$$
(13)

$$RCH_2 \bullet + O_2 \to RCH_2OO \bullet \tag{14}$$

$$RCH_2OO \bullet + HOO \bullet \rightarrow RCH_2OOOOH \rightarrow RCOO^- + H_2O + H^+$$
(15)

$$RCOO^{-} + h^{+} \rightarrow R \bullet + CO_{2} \tag{16}$$

La photocatalyse

1.3 Inconvénients

L'application de la photocatalyse à la dépollution de l'air n'est toutefois pas une technique miracle et certains points sont à surveiller pour créer des dispositifs efficaces et durables dans le temps.

1.3.1 Sous-produits de réaction

La minéralisation complète des molécules organiques passe par de nombreuses étapes d'oxydation successives de différents intermédiaires. De plus, certaines réactions radicalaires peuvent conduire à la formation de chaînes carbonées plus longues. Ainsi, la dégradation de certaines molécules conduit à la génération d'intermédiaires dangereux, plus stables ou que le photocatalyseur ne peut pas dégrader. O. d'Hennezel et al.³¹ montrent par exemple que, lors de l'oxydation photocatalytique du toluène sur TiO₂, les trois principaux intermédiaires adsorbés à la surface sont l'acide benzoïque, le benzaldéhyde et le phénol. La formation de monoxyde de carbone a déjà été observée lors de l'oxydation photocatalytique du benzène³². Cette molécule n'est pas éliminée par le TiO₂ seul³³. L'oxydation photocatalytique de l'acétonitrile est étudiée car la liaison C≡N est représentative d'un certain nombre de molécules toxiques, dont l'acide cyanhydrique. Mais les tests menés révèlent que l'oxydation de l'acétonitrile peut justement produire ce composé mortel, HCN^{34.35}. La liaison C≡N reste donc difficilement oxydable par la photocatalyse. J. Auvinen et L. Wirtanen³⁶ ont étudié la décomposition simultanée de cinq COV sur des particules de TiO₂ incorporées dans des revêtements. Ils montrent clairement que dans un cas pratique, non seulement les principaux polluants ne sont pas éliminés, mais qu'en plus la minéralisation des composés les plus réactifs (1-hexanol, nonanal) n'est pas complète et qu'elle génère d'autres molécules dangereuses (acétone, acétaldéhyde, formaldéhyde).

En augmentant la probabilité que les intermédiaires se ré-adsorbent sur le photocatalyseur, on favorise leur élimination complète. La conception du dispositif photocatalytique est primordiale. Le débit du flux à traiter, la concentration des polluants, leur nature et le temps de contact entre le flux et le photocatalyseur sont à prendre en compte.

1.3.2 Désactivation et régénération

Avec le temps, le système photocatalytique peut perdre en efficacité, on parle alors de désactivation. Elle se manifeste par une perte graduelle d'activité causée par l'empoisonnement des sites actifs. L'accumulation d'espèces difficiles à oxyder et d'acides minéraux non-volatils peut en être la cause^{37,38,39}. Ce phénomène est souvent très marqué pour les molécules contenant des hétéroatomes comme le sulfure de dihydrogène⁴⁰, la diéthylamine⁴¹ ou le diméthyl méthylphosphonate⁴². Leur minéralisation complète forme des acides minéraux fortement adsorbés sous leur forme basique (SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻). En bloquant les sites réactionnels, ils diminuent progressivement l'activité du photocatalyseur^{43,44}, d'autant plus qu'il a été montré que ce sont aussi des sites de recombinaisons à la surface du semi-conducteur, ce qui conduit à une diminution du rendement quantique de la réaction⁴⁵.

Des méthodes de lavage permettent de retrouver partiellement, ou complètement, l'activité du photocatalyseur, on en dénombre quatre principalement⁴⁰ : (i) prolonger l'illumination UV sous un flux « propre » conduit seulement à une réactivation partielle ; (ii) prolonger l'illumination UV sous un flux « propre » et humide. L'eau permet une meilleure élimination des dépôts minéraux et une réactivation

Revue bibliographique

presque complète peut être envisagée ; (iii) rincer le photocatalyseur à l'eau, les sous-produits peuvent être solubilisés et la réactivation peut être complète ; et (iv) désorber des sous-produits par chauffage, à l'instar de la première méthode, la réactivation n'est souvent que partielle. Les méthodes (i) et (iv) éliminent principalement les dépôts organiques, les acides minéraux empoisonnent toujours la surface. Les méthodes (ii) et (iii) peuvent être couplées pour une minéralisation complète et rapide des produits organiques et l'élimination des acides ou sels minéraux dans la phase liquide^{42.44.46.47.48}.

L'élimination incomplète des polluants et la désactivation des photocatalyseurs sont deux inconvénients qui ralentissent encore l'adoption à grande échelle de cette technique d'oxydation avancée, mais la modification des conditions de réaction (humidité^a, co-catalyseurs, etc.) permet de corriger certaines difficultés.

a L'influence de l'humidité sur l'élimination photocatalytique des COV est étudiée dans le chapitre : « Interaction entre les molécules à la surface – Compétition d'adsorption » (page 41)

2. Élimination photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse

Les propriétés photocatalytiques des oxydes métalliques semi-conducteurs à large bande sont utilisées pour l'élimination des composés organiques, aussi bien dans l'air qu'en phase liquide^{13,23,30,49}. La photocatalyse est très étudiée pour remédier aux pollutions environnementales car elle permet la minéralisation complète d'une grande variété de composés. Son champ d'application est vaste, la non-sélectivité de la technique rend possible l'oxydation d'une très large gamme de composés, des molécules organiques les plus simples comme le méthanol, aux chaînes carbonées plus longues des hydrocarbures, voire des polymères^{10,22,24,50,51}. Certaines applications plus spécifiques visent particulièrement les agents chimiques de guerre, la décontamination et la protection des personnels des armées^{46,52,53}.

Dire que la photocatalyse d'oxydation permet la minéralisation de tous ces produits est vrai, mais c'est une simplification. Leur élimination requiert plusieurs oxydations successives et passe donc par la formation de sous-produits. Les conditions de réaction doivent donc être maîtrisées afin de ne pas ré-émettre des composés plus nocifs dans le milieu traité. L'identification des mécanismes de dégradation ainsi que leur optimisation est une part importante des travaux publiés sur le sujet^{24.37.54.4.55}.

L'acétone a été choisie comme composé organique volatil (COV) modèle pour ce travail de thèse car c'est un polluant commun dans l'air intérieur, émis principalement par les produits cosmétiques et d'entretien. Il possède également la particularité d'avoir deux modes d'adsorption sur le TiO₂ par l'intermédiaire de sa fonction cétone : (i) sur les sites Ti⁴⁺ et (ii) sur les groupements hydroxyles de surface⁴. C'est donc une molécule représentative des interactions « composés organiques-TiO₂ ». De plus, ses sous-produits de dégradation sont communs à ceux générés par l'oxydation photocatalytique d'autres molécules^{22,24,55,56}.

2.1 Mécanismes et sous-produits de réaction

Les premières étapes de la photocatalyse ont été rappelées brièvement en introduction de cette partie bibliographique. Différentes espèces oxydantes sont actives pour la minéralisation des composés organiques volatils : les trous libres, les trous piégés en surface, les radicaux hydroxyles OH • et l'oxygène, moléculaire ou réduit $(O_2^-, O_2^- \bullet, O^-, HO_2 \bullet)^{13}$. Le grand nombre d'espèces oxydantes et leur grande réactivité rendent les oxydations photocatalytiques non-sélectives.

2.1.1 Mécanismes

La dégradation des composés organiques volatils génère souvent de très nombreux sousproduits, étapes intermédiaires entre la molécule ciblée et sa minéralisation totale en CO_2 et H_2O^{57} . L'initiation des réactions par des radicaux peut entraîner des réactions en chaîne et l'élimination des molécules, dont l'acétone, passe par de très nombreux intermédiaires, dont certains ont une chaîne carbonée plus longue que la molécule ciblée²⁴.

Dans le cas de l'acétone, les expériences menées sous illumination ultra-violette (UV-A) et suivies par spectroscopie infra-rouge permettent l'identification des étapes successives de la

Revue bibliographique

réaction^{56.38}. Les principaux sous produits détectés sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide formique et l'acide acétique. Ces deux derniers sont en équilibre avec leur forme basique adsorbée fortement à la surface (formate et acétate respectivement), ce qui explique qu'ils ne sont pas identifiés en phase gazeuse (voir Figure 1.6³⁸). Si l'acétone est éliminé en environ 3h, l'oxydation complète de tous les intermédiaires est plus longue, mais si le temps de contact avec le photocatalyseur est suffisant, ils sont tous minéralisés.

CH₃-CO-CH₃ (g) ↔ CH₃-CO-CH₃ (ads)

$$\downarrow^{\downarrow}$$

CH₃-CH₂O, CH₃-COOH, HCOOH (ads)→CO₂(g)
 \downarrow^{\downarrow}
CH₃-COO⁻ (ads) HCOO⁻ (ads)

Figure 1.6: Intermédiaires de l'oxydation de l'acétone. Les réactions en rouge dénotent les processus photocatalytiques

Généralement, les réactions photocatalytiques suivent un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, les deux réactifs sont adsorbés à la surface du photocatalyseur. Ce modèle est défini par l'équation 17 ci-dessous, où r_0 est la vitesse initiale de la réaction (mol/s), k la constante de vitesse (mol/s), K la constante d'adsorption de Langmuir (ppm⁻¹) et C₀ la concentration initiale en réactif (ppm).

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \tag{17}$$

Une étude précise de l'oxydation de l'acétone sur TiO₂ par A.V. Vorontsov et al.⁴ a identifié deux sites d'adsorption distincts. Chacun possède ses propres constantes de vitesse et d'adsorption (voir Tableau 2). La réactivité des deux sites est semblable, mais la constante d'adsorption est supérieure de deux ordres de grandeur sur le premier. À faible concentration, l'acétone s'adsorbe sur les sites 1, forts, jusqu'à saturation, puis les sites 2 où l'adsorption est plus faible deviennent prépondérants⁵⁸. Ces sites 1 et 2 sont respectivement le titane de la maille (Ti⁴⁺) avec lequel l'acétone se lie par interaction nucléophile par sa chaîne carbonée et les groupements hydroxyles (-OH) de surface avec lesquels la fonction cétone forme des liaisons hydrogène.

k₁ (10 ⁻¹⁰ mol/s)	K₁ (ppm⁻¹)	k₂ (10 ⁻¹⁰ mol/s)	K₂ (ppm⁻¹)
24	0,088	23	0,00097

Tableau 2: Constantes d'adsorption et de réaction de l'acétone sur les sites Ti⁴⁺(1) et sur les groupements hydroxyles (2), d'après 51

À noter que cette étude montre également que les sites Ti⁴⁺ possèdent une activité thermique pour l'oxydation de l'acétone. Entre 313 et 353 K, la constante de réaction k₁ augmente de 50%, passant de 24 à 36x10⁻¹⁰ mol/s. L'accumulation de sous-produits d'oxydation partielle de l'acétone est responsable de la désactivation du photocatalyseur⁴.

À chaque mode d'adsorption correspond une réactivité particulière. Le titane Ti⁴⁺ est également un piège à électrons (éq. 2). Les molécules qui y sont adsorbées ne peuvent donc pas réagir directement avec les trous. Leur oxydation est indirecte, par l'intermédiaire des radicaux OH•²². Au contraire, les molécules adsorbées faiblement par liaison hydrogène sur les groupements hydroxyles peuvent être directement oxydées par les trous piégés en surface (éq. 8 et 9)¹⁰. À chaque site d'adsorption correspond un mécanisme d'oxydation particulier.

La différenciation des deux sites prend toute son importance lorsqu'un métal est déposé à la surface du photocatalyseur ou lorsque celui-ci interagit avec l'humidité présente dans l'atmosphère (voir Tableau 3, p. 19).

<u>N.B.</u> : Les alcools ne s'adsorbent que sur les groupements Ti-OH par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ils sont oxydés directement par les trous, sans bloquer les sites Ti⁴⁺, pièges à électrons. Ce sont donc de bons agents sacrificiels pour la photo-électrolyse de l'eau⁵⁹ ou pour la photodéposition de métaux⁶⁰. Ils consomment efficacement les trous²², contrairement aux aldéhydes, par exemple, qui s'adsorbent sur les sites Ti⁴⁺.

G. Vincent et al.²⁴ ont étudié, par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, les composés formés lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétone et en ont identifié au moins sept : méthanol, acide acétique, acétaldéhyde, acétate d'éthyle, méthyléthylecétone et alcool isopropylique (voir Figure 1.7), sans compter l'acide formique qui n'apparaît pas sur le schéma.



Figure 1.7: Mécanismes réactionnels menant à la formation des sous-produits de l'oxydation photocatalytique de l'acétone par réactions radicalaires successives, adapté de ²⁰

2.1.2 Sous-produits de réaction

Les sous-produits habituellement détectés sont donc :

- Le méthanol
- L'acide formique
- L'acide acétique

Les autres intermédiaires sont plus rarement identifiés en phase gazeuse.

L'oxydation photocatalytique de l'acétone est donc une série de réactions, les intermédiaires sont successivement oxydés en perdant au fur et à mesure leurs atomes de carbone pour aboutir à leur minéralisation complète. Ainsi, l'élimination de l'éthanol aboutit à la formation des mêmes intermédiaires^{38.55}. Dans la liste précédente, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont mis en avant car ces deux molécules sont plus difficiles à oxyder que l'acétone ou l'éthanol^{39.54}. L'oxydation photocatalytique peut donc générer des composés organiques volatils plus stables et plus nocifs que les molécules d'origine. Leur formation peut également provoquer une désactivation partielle du photocatalyseur, par occupation des sites d'adsorption de l'acétone^{22.39}.

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde font partie des composés les plus importants à éliminer⁶¹. Les dispositifs de dépollution doivent donc être étudiés pour s'assurer que le temps de contact entre les polluants et le photocatalyseur est suffisamment long pour garantir la minéralisation complète des cibles sur les matériaux appropriés⁵⁷. L'inocuité de la méthode n'est pas pour autant assurée.

2.2 Dépôts métalliques

Contrairement à l'oxydation photocatalytique du monoxyde de carbone sur le TiO₂, dont il sera question dans la prochaine partie, le dépôt d'un co-catalyseur n'est pas absolument nécessaire pour l'oxydation de COV comme l'acétone. De nombreuses études font pourtant état de meilleurs résultats obtenus avec des composites M/TiO₂³²⁻⁵⁸⁻⁶²⁻⁶³⁻⁶⁴. Les particules métalliques déposées participent à la photocatalyse par les différents aspects cités ci-dessous :

Rendement quantique plus élevé

Les particules métalliques déposées à la surface du TiO₂ piègent les électrons photo-générés et évitent ainsi leur accumulation sur le semi-conducteur, ce qui conduit à une baisse des recombinaisons entre les électrons et les trous (voir partie 5, page 47)^{54.65.66}. La durée de vie des paires e^{-}/h^{+} est prolongée et le rendement quantique augmente⁶².

Catalyse de la formation d'espèces actives

Le métal déposé est lui-même un catalyseur. En capturant les électrons, il joue le rôle de cathode et peut réduire les molécules adsorbées à sa surface, en particulier l'oxygène. Lors de l'oxydation photocatalytique du toluène, M.C. Blount et J.M. Falconer⁶⁷ observent une consommation deux fois plus élevée d'oxygène sur Pt/TiO₂ que sur le TiO₂ seul. Cette consommation accrue d'oxygène se traduit également par une meilleure sélectivité en CO₂. Le dépôt de platine catalyse la réduction de l'oxygène en espèces très oxydantes : O⁻, O₂⁻, O₂²⁻, etc. Elles participent à l'oxydation des molécules ciblées et des intermédiaires. Ainsi, le dépôt de métal facilite la minéralisation des polluants^{63.68}.

- Le formaldéhyde
- L'acétaldéhyde

Stabilisation des espèces actives

H. Einaga et al.⁶⁹ ont montré que l'oxygène réduit, formé par la réaction entre l'oxygène et les électrons, est stabilisé par la présence des particules métalliques à la surface du semi-conducteur. Par résonance de spin électronique (*Electron Spin Resonnance, ESR*), ils ont identifié, dans le noir, trois signaux appartenant respectivement à O^- , O_2^- et O_3^- après irradiation UV d'échantillon de Pt/TiO₂, tandis que seul O_2^- était détecté après illumination UV pour TiO₂. Grâce aux dépôts métalliques, les espèces les plus réactives sont stabilisées, elles ne se désexcitent pas, et peuvent réagir avec les composés organiques adsorbés.

Propriétés catalytiques intrinsèques du métal

Certains sous-produits de l'oxydation des composés organiques sont plus difficiles à éliminer par la photocatalyse, comme l'acétaldéhyde ou le formaldéhyde. En catalysant la réduction de l'oxygène, le métal permet la génération de plus d'espèces hautement oxydantes qui participent à leur élimination. Mais ce n'est pas son seul rôle.

A.V. Vorontsov et al.⁴ ont mis en évidence deux sites d'adsorption pour l'acétone à la surface du TiO₂, un site d'adsorption forte (Ti⁴⁺) et un site d'adsorption faible (groupements hydroxyles). Dans une étude similaire, mais sur Pt/TiO₂, ils montrent que les propriétés d'adsorption et de réaction de ces deux sites sont largement affectées par le dépôt du métal à la surface du photocatalyseur⁵⁸. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, sur Pt/TiO₂, la vitesse de réaction est toujours décrite par une relation de Langmuir-Hinshelwood à deux sites et non pas trois. L'influence du platine n'est donc pas visible ici. Par contre, les constantes d'adsorption et de réaction relevées précédemment (Tableau 2) sont nettement modifiées (Tableau 3). Le dépôt de platine change les paramètres des deux sites, à la hausse pour les sites Ti⁴⁺ et à la baisse pour les groupements hydroxyles.

De plus, dans la première étude, les auteurs observaient une désactivation thermique du photocatalyseur par accumulation de produits de l'oxydation catalytique partielle de l'acétone sur TiO₂. Dans leur deuxième publication, ils ne remarquent plus ce genre de désactivation après dépôt de particules de platine, grâce aux propriétés catalytiques intrinsèques de ces dépôts métalliques.

Échantillon	k ₁ (10 ⁻¹⁰ mol/s)	K₁ (ppm⁻¹)	k ₂ (10 ⁻¹⁰ mol/s)	K₂ (ppm⁻¹)
TiO ₂	23,8 ± 0,4	0,088 ± 0,0007	22,5 ± 0,8	0,00097 ± 0,00002
0,4% w/w Pt/TiO ₂	29,1 ± 2	0,10 ± 0,007	7,86 ± 2,2	0,00035 ± 0,0002

Tableau 3: Constantes d'adsorption et de réaction de l'acétone sur les sites Ti^{4+} (1) et sur les groupements hydroxyles (2) sur TiO_2 nu et sur Pt/TiO_2 .

Par ailleurs, l'oxydation de l'acétaldéhyde, sous-produit de l'élimination de l'acétone, est identifiée comme l'étape limitante de l'élimination photocatalytique de l'éthanol⁵⁴. Le photocatalyseur se désactive lentement par empoisonnement de la surface par ce composé plus difficile à éliminer. Grâce à une meilleure séparation des charges, déjà à basse température, l'élimination de l'éthanol est plus complète sur Pt/TiO₂ que sur TiO₂ seul. À partir de 373 K, l'acétaldéhyde désorbe plus facilement de la surface de TiO₂, pour se ré-adsorber sur le platine où il est oxydé catalytiquement. À partir de 423 K, la quantité de CO₂ dégagée augmente exponentiellement avec la température. **Il y a donc une synergie entre les propriétés photocatalytiques du TiO₂ et les propriétés catalytiques du platine.**

Revue bibliographique

C. Zhang et al.⁷⁰ ont, quant à eux, testé les performances catalytiques des particules de Pt, Au, Rh et Pd, déposées sur TiO₂ pour l'oxydation de 100 ppm de formaldéhyde. Il ressort de leur étude que ce composé organique peut être complètement oxydé thermiquement à température ambiante par le platine, qui est le métal le plus actif. Les autres métaux atteignent 100% d'élimination mais à des températures plus élevées : 353 K (Rh), 393 K (Pd) et plus de 393 K pour l'or. Dans cette étude, comme pour l'oxydation photocatalytique du benzène sur TiO₂, les auteurs détectent du monoxyde de carbone parmi les sous-produits³². Le métal permet d'oxyder ce polluant nocif qui n'est pas oxydé sur le TiO₂ seul (voir partie suivante). La catalyse thermique seule n'est cependant pas suffisante à la minéralisation totale de tous les COV à température ambiante. T. Sano et al.⁷¹ montrent en effet que la sélectivité en CO₂ n'est totale qu'à partir de 460 K pour l'oxydation thermique de l'acétaldéhyde et du toluène sur Pt/TiO₂.

Avec la minéralisation incomplète des polluants, la désactivation du photocatalyseur est un inconvénient majeur de l'oxydation photocatalytique. Les propriétés catalytiques intrinsèques du métal permettent l'oxydation thermique des sous-produits partiellement responsables de la désactivation. Soit ils sont oxydés directement sur le métal^{54,70}, soit le métal fournit aux réactions qui se déroulent à la surface du semi-conducteur des atomes d'oxygène supplémentaires par spill-over⁷². L'oxygène s'adsorbe d'abord sur le métal avant de migrer sur le TiO₂ à la périphérie du dépôt métallique. Celui-ci participe donc à la minéralisation complète des polluants et prolonge la durée de vie des photocatalyseurs.

3. Élimination du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est l'un des adsorbats les plus étudiés. Il est pris comme molécule modèle dans de très nombreuses publications pour étudier les propriétés de chimisorption des matériaux. Il forme spontanément des liaisons avec les surfaces métalliques et la vibration de la liaison C–O donne lieu à un pic intense en spectroscopie infra-rouge. Sa position et son intensité sont très sensibles à la géométrie de l'adsorption et à l'environnement du CO adsorbé.

Catalytiquement, c'est également une molécule très importante puisqu'elle intervient dans la réaction de Fischer-Tropsh⁷³ ou la réaction de gaz à l'eau⁷⁴, sans oublier que le monoxyde de carbone est un polluant atmosphérique nocif et commun. Par conséquent, son élimination est importante d'un point de vue santé publique.

L'oxydation catalytique du CO par l'oxygène est l'une des réactions bi-moléculaires les plus simples qui soit et elle est néanmoins très étudiée. Elle connaît depuis une vingtaine d'années un regain d'intérêt porté par trois facteurs : le renforcement des normes en matière d'émissions automobile⁷⁵, le développement des piles à combustible et leur problème d'empoisonnement par le CO^{76.77} et surtout la découverte de l'activité exceptionnelle des particules nanométriques d'or supporté⁷⁸. En 1987, M. Haruta et al.⁷⁸ démontrent que l'or, jugé quasiment inactif en catalyse jusqu'alors, fait preuve d'une activité inattendue pour l'oxydation du monoxyde de carbone à température ambiante et même à seulement 200 K.

Ce progrès majeur, non seulement pour l'oxydation du CO, mais aussi pour la catalyse par les métaux supportés sous forme de particules nanométriques, a apporté une nouvelle perspective dans de nombreux domaines, notamment sur les interactions métal-support et sur le mécanisme d'oxydation catalytique du CO, qui est maintenant bien mieux compris^{79,80,81,82,83,84}. De nouveaux développements pour les catalyseurs trois-voies ont ainsi été rendus possibles⁸⁵. Dans les piles à combustible au méthanol, le CO est le sous-produit de réaction responsable de l'empoisonnement des électrodes de platine⁸⁶, son élimination est donc souhaitable pour le développement de cette nouvelle source d'énergie.

Par rapport à la catalyse métallique, l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone sur des oxydes métalliques est très peu traitée, mais elle est malgré tout possible, comme par exemple sur Fe₂O₃, CuO_x, MgO, MoO_x^{87.88.89.90}. **Pourtant les deux approches ne s'excluent pas mutuellement et, particulièrement en photocatalyse assistée par le dépôt de particules métalliques, des synergies existent.**

3.1 Adsorption du monoxyde de carbone – le modèle de Blyholder

La théorie générale d'adsorption du monoxyde de carbone sur une surface métallique est établie en 1964 par G. Blyholder⁹¹. Sa description de la chimisorption du CO est une adaptation du modèle général des orbitales moléculaires dans les complexes métalliques contenant des groupements carbonyles. Par analogie avec les complexes, l'atome métallique central est entouré de ligands : les atomes voisins et la molécule adsorbée. Pour le monoxyde de carbone, l'orbitale atomique sp_z du carbone et l'orbitale atomique p_z de l'oxygène forment une nouvelle orbitale moléculaire (5 σ) tandis que les orbitales p_y et p_z du carbone et de l'oxygène forment la paire d'orbitales 2π et $2\pi^*$.

Ces orbitales 5σ et $2\pi^*$ constituent les orbitales frontières de la molécule de CO. L'adsorption du CO à la surface d'un métal résulte de leurs interactions avec les orbitales d du métal :

$$Donation: 5 \sigma \to d \tag{18}$$

$$R\acute{e}tro-donation: d \rightarrow 2\pi *$$
(19)

Le transfert $5\sigma \rightarrow d$ crée la liaison métal-carbonyle (interaction liante) tandis que la rétro-donation la renforce en même temps qu'elle affaiblit la liaison C–O par le peuplement d'une orbitale moléculaire anti-liante ($2\pi^*$) (voir Figure 1.8⁹²).



Figure 1.8: Représentation schématique du recouvrement orbitalaire à l'origine de l'adsorption du monoxyde de carbone à la surface d'un métal. (a) recouvrement et donation σ du doublet non-liant du carbone au profit d'une orbitale vacante du métal pour former une liaison σ M \leftarrow CO, et (b) recouvrement et rétro-donation des orbitales d_{xy} ou d_{yz} remplies du métal au profit de l'orbitale anti-liante π_p^* du CO pour former une liaison π M \rightarrow CO.

E.R. Davidson et al.⁹³ montrent que des deux échanges électroniques, c'est la rétro-donation qui participe le plus à la création de la liaison M–CO. Ce résultat est mis en équation par E. Shustorovitch et al.⁹⁴ : la chaleur d'adsorption du CO à la surface d'un métal (Q_{CO}) est proportionnelle à l'occupation de la bande d de ce métal (N_d) et inversement proportionnelle à l'écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire $2\pi^*$ du CO ($E_{CO(2\pi^*)}$) et le niveau de la bande d du métal (M_d) :

$$Q_{CO} \propto \frac{N_d}{E_{CO_{2\pi}} - E_{M_d}}$$
(20)

Pour résumer : plus la rétro-donation est forte, plus la liaison M–CO est forte. Mais, puisque l'échange électronique d $\rightarrow 2\pi^*$ peuple une orbitale anti-liante, la liaison C–O est affaiblie en même temps. Or, la vibration de cette dernière donne lieu à une forte bande d'absorption en spectroscopie infra-rouge (à 2143 cm⁻¹ pour le CO en phase gazeuse⁹⁵). Sa position est très sensible à la force de la liaison, elle se déplace vers les fréquences plus basses lorsque celle-ci est affaiblie, en particulier par la rétro-donation. De manière générale, la force d'adsorption M–CO est plus grande lorsque le CO se lie à plusieurs atomes métalliques. L'adsorption multiplet renforce la rétro-donation dans l'orbitale $2\pi^*$ et la fréquence de vibration (v) diminue en conséquence⁹⁶ :

- Adsorption linéaire : 2130 > υ > 2000 cm⁻¹
- Adsorption pontée : 2000 > υ > 1880 cm⁻¹
- Adsorption triplet : 1880 cm⁻¹ > υ

Avec la spectroscopie infra-rouge, nous disposons donc d'un outil permettant de mesurer la force d'adsorption du CO sur une surface métallique. F. Maugé et al.⁹⁶ résument l'utilisation du monoxyde de carbone comme molécule sonde pour caractériser par spectroscopie infra-rouge les surfaces métalliques. En accord avec le modèle de Blyholder, les métaux de transition, caractérisés par une bande d partiellement remplie, adsorbent fortement le monoxyde de carbone. L'intensité et la position de la bande d'absorption infra-rouge caractéristique de la liaison C–O apportent de précieuses informations sur l'état électronique du métal. La fréquence de vibration du CO dépend principalement :

- du nombre d'atomes auxquels le CO est lié (adsorption linéaire, pontée ou triplet)
- de l'environnement chimique du ou des atomes auxquels CO est lié (atome de coin, d'arête, défaut, autres espèces pré-adsorbées, etc.)
- de l'état électronique de la surface

D'autres phénomènes électroniques (effet Starck, couplages, etc.) compliquent cependant l'interprétation de la position des pics comme le montrent M.T.M. Koper et al.⁹⁷.

3.2 Oxydation catalytique du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone étant l'une des molécules les plus simples, l'étude de son adsorption et de sa réactivité possède un fort attrait académique pour la compréhension des réactions et la caractérisation des matériaux.

Le CO s'adsorbant facilement sur les métaux riches en électrons d, pendant longtemps les recherches se sont focalisées sur son oxydation à haute température sur des monocristaux de platine⁹⁸, de palladium⁹⁹, d'iridium¹⁰⁰ et de rhodium¹⁰¹. Le développement des nanomatériaux apportera pourtant à la fin des années 80 un regain d'intérêt pour une réaction qui était alors bien maîtrisée. M. Haruta et al.⁷⁸ montrèrent en effet que l'or, sous forme de nanoparticules, permet l'oxydation du CO en CO₂ à basse température, alors qu'il était considéré jusqu'alors inactif pour cette réaction. Deux configurations se dégagent, l'oxydation du CO à haute température (> 423 K) et à basse température (< 373 K). Ce dernier concept n'est apparu que plus récemment.

3.2.1 À haute température (plus de 423 K)

Dès 1922, I. Langmuir définit deux types de réactions bi-moléculaires, que nous connaissons maintenant sous les noms de mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal¹⁰². Il base ses observations sur le mécanisme d'oxydation du CO sur un fil de platine¹⁰³.

Depuis, l'étude de l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone a largement progressé. La réaction à haute température sur des monocristaux de Pt, Pd, Rh et Ir est élucidée depuis les années 70 : dans ces conditions, l'oxygène s'adsorbe dissociativement et la réaction se produit entre le CO adsorbé et un adatome d'oxygène pour former CO₂ par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (voir éq. 23, ci-dessous). L'affinité du CO₂ pour la surface étant nulle, le produit est directement relargué

Revue bibliographique

dans la phase gazeuse, aucun sous-produit n'est détecté.

L'ensemble de la réaction peut donc s'écrire (avec V = site d'adsorption) :

$$CO + \lor \rightarrow CO_{ads}$$
 (21)

$$O_2 + 2 \lor \Leftrightarrow O_{2,ads} \to 2O_{ads}$$
 (22)

$$O_{ads} + CO_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + 2 \vee$$
(23)

L'étape d'activation de Langmuir correspond à l'approche des deux réactifs en phase adsorbée. La barrière d'activation est de 100 kJ/mol, elle est due aux interactions répulsives entre O_{ads} et CO_{ads}. Pour réagir, il faut que les molécules chimisorbées s'approchent l'une de l'autre. Il y a plusieurs cas de figure possibles. On peut considérer que les atomes d'oxygène sont fixes et que le CO se déplace à la surface ou l'inverse, que le CO est fixe et que l'oxygène est mobile. Il reste une dernière possibilité : considérer les deux espèces comme mobiles.

L'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone à la surface du métal étant nettement plus faible que celle de l'oxygène, 183 kJ/mol contre 290 kJ/mol sur Pt(111)¹⁰⁴, on peut estimer que l'oxygène est fixe et le monoxyde de carbone mobile^{99.105}. C. Stampfl et M. Scheffler¹⁰⁵, avec leurs simulations de l'oxydation du CO sur Ru(0001) montrent d'ailleurs que ce chemin réactionnel est énergétiquement plus favorable.



Coordonnée de réaction

Figure 1.9: Diagramme d'énergie calculé pour le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood de l'oxydation du CO sur Ru(0001). L'illustration représente la géométrie de l'état de transition.

Le CO₂ se forme donc lorsqu'une molécule de CO migre à la surface du métal directement vers l'adatome d'oxygène, avec un angle de 125° formé par les trois atomes O–C–O dans la configuration la plus favorable. La création de la liaison commence par un abaissement de la densité électronique de l'orbitale $2\pi^*$ du CO. La liaison M–CO est donc affaiblie et l'énergie d'adsorption du CO diminue. Parallèlement, la répulsion de Pauli dépeuple l'orbitale de l'oxygène qui pointe vers le CO au profit de l'orbitale orthogonale, quasi normale à la surface. La formation de la liaison O–CO s'accompagne donc d'une forte baisse de l'énergie d'adsorption des deux réactifs. Les différentes étapes de la réaction sont résumées dans le diagramme énergétique de la Figure 1.9¹⁰⁵.

La réaction suit donc bien un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, mais comme le précise G. Ertl : « Les interactions adsorbat-adsorbat altèrent les constantes d'énergie et de cinétique au-delà des concepts simples de l'approche de Langmuir »¹⁰⁶. Prenons, par exemple, le cas de l'adsorption simultanée du CO et de l'oxygène sur la surface (111) du Pt⁹⁸. Le CO s'adsorbe, seul, avec un coefficient d'adhésion de 0,94. L'oxygène s'adsorbe dissociativement sur cette même surface avec un coefficient d'adhésion plus faible (0,4). Les interactions répulsives entre les deux adsorbats font pourtant que le coefficient d'adhésion de l'oxygène diminue à mesure que la couverture de CO (θ (CO)) augmente. Pour θ (CO) > 0,33, l'adsorption d'oxygène est nulle. Donc à pression partielle de CO (p_{CO}) élevée, la vitesse de la réaction (r) est limitée par l'adsorption de l'oxygène et r est inversement proportionnelle à p_{co}. Ainsi, la courbe décrivant la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle de CO n'a pas la forme de dôme classique pour une réaction de Langmuir-Hinshelwood (voir Figure 1.10, adaptée de¹⁰⁶). Si l'on considère les atomes à faible nombre de coordination (ligne pointillée), qui adsorbent l'oxygène plus fortement, le cas est plus complexe encore. **Ces atomes sont ceux de coin, d'arête, de face dont toutes les liaisons ne sont pas satisfaites.**



Figure 1.10: Vitesse de formation du CO₂ en fonction de la pression partielle en CO sur une surface (110) de Pt, avec (ligne pointillée) ou sans (ligne pleine) défauts.

Dans la partie gauche du graphique, à faible p_{CO} , on distingue également plusieurs variations dans la pente. À faible $\theta(O)$ et faible $\theta(CO)$, la réaction suit une cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Ensuite, lorsque la couverture de CO augmente, les domaines d'oxygène sont compressés. Les interactions déstabilisantes entre les atomes d'oxygène augmente et l'énergie d'activation de la réaction passe de 100 kJ/mol à 49 kJ/mol, la réaction s'accélère donc. Et enfin, quand $\theta(CO) > 0,06$, la vitesse de réaction diminue car le coefficient d'adhésion de O diminue. Pour ces différentes raisons, malgré le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, les ordres de réactions par rapport au CO et à O₂ ne sont pas respectivement de -1 et 1 sur toute la gamme de conditions. **Ces mesures montrent bien que la vitesse de réaction est dominée par la réactivité de l'oxygène.**

Pourtant, jusqu'à la découverte de M. Haruta et al.⁷⁸ en 1987, l'attrait pour l'oxydation du monoxyde de carbone diminuait. Le CO est alors surtout une molécule sonde pour évaluer la structure électronique des métaux et comprendre les réactions bi-moléculaires. Les études évoquées précédemment sont menées à la surface de monocristaux de métaux de transition et la vitesse de réaction est négligeable jusqu'à 423 K et elle devient maximale entre 473 et 573 K selon le catalyseur.

Le développement des nanoparticules métalliques supportées à la fin du 20ème siècle offre de toutes nouvelles perspectives. Elles possèdent un ratio surface/volume très important et présentent donc un pourcentage élevé d'atomes à faible nombre de coordination, particulièrement réactifs.

3.2.2 À basse température (moins de 373 K)

À la suite de la publication de M. Haruta et al.⁷⁸, c'est plus la catalyse sur nanoparticules d'or en général qui a connu un essor, plutôt que la seule oxydation du monoxyde de carbone¹⁰⁷. Les études menées sur ce sujet sont pourtant nombreuses et surtout elles ont permis de percer le secret de cette réaction à basse température.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le modèle communément accepté à haute température est celui de la réaction bi-moléculaire entre espèces pré-adsorbées (CO et O). Mais à basse température, et en particulier sur l'or, l'adsorption dissociative de l'oxygène n'est pas favorisée thermodynamiquement avec une barrière de 89,7 kJ/mol dans le meilleur des cas⁸³. Pourtant, à 300 K, la vitesse de réaction obtenue sur 1% Au/TiO₂ préparé par déposition précipitation est de 5,5x10⁻⁶ mol.g⁻¹.s⁻¹ tandis qu'elle n'atteint que 1,9x10⁻⁷ mol.g⁻¹.s⁻¹ sur 1% Pt/TiO₂ préparé par imprégnation¹⁰⁷ alors même que le platine, contrairement à l'or, est capable d'adsorber l'oxygène dissociativement à cette température⁸⁴.

L'excitation générée par la découverte de l'activité de l'or aura permis de proposer un modèle convaincant pour l'oxydation du monoxyde de carbone sur des particules d'or finement dispersées sur un support. Z.P. Liu et P. Hu⁸³ ont réalisé une étude très complète de la réaction par calculs DFT^a et comparent leurs résultats aux observations expérimentales obtenues par d'autres groupes. À basse température, l'oxydation du CO ne procède pas uniquement par la réaction entre deux espèces adsorbées. Un autre mécanisme, en deux étapes, est possible (éq. 24). La première passe par la création d'un intermédiaire méta-stable à quatre centres lorsqu'une molécule d'oxygène de la phase gazeuse se lie à une molécule de CO adsorbée. La deuxième étape, est la dissociation de cet intermédiaire en CO₂ et O_{ads}. Ce dernier peut à son tour réagir avec CO_{ads} pour former CO2 (éq. 23)

$$CO_{ads} + O_{2,gaz} \rightarrow O - O - CO_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{ads}$$
(24)

Dans les cas les plus favorables, ces deux réactions sur des nanoparticules d'or ont une énergie d'activation de 44,3 kJ/mol (24) et 24,1 kJ/mol (23). Le CO s'adsorbe sur une marche des faces (211) ou (221) de l'or et O₂, toujours en phase gazeuse, s'approche pour former un complexe méta-stable O–O–CO. Ensuite, la liaison O–O dans le complexe s'étire jusqu'à ce que les deux atomes n'interagissent plus, une molécule de CO₂ se forme et l'atome d'oxygène restant s'adsorbe sur la particule métallique. Cette première étape est la plus difficile et celle que l'on peut qualifier de cinétiquement déterminante puisqu'elle implique une molécule adsorbée et une autre en phase gazeuse pour une réaction de type Eley-Rideal.

Par contre, les auteurs précisent que la deuxième réaction (éq. 23), celle qui fait intervenir CO_{ads} et O_{ads}, est beaucoup plus favorable sur les marches atomiques de l'or que sur n'importe quelle autre surface de n'importe quel autre métal utilisé habituellement pour l'oxydation du monoxyde de carbone. L'énergie d'activation de la réaction (23) sur l'or est de 24,1 kJ/mol alors qu'elle est de 140 kJ/mol sur Ru(0001), 87,8 kJ/mol sur Rh(111) et comprise entre 73,3 et 77,2 kJ/mol sur Pt(111). Plus l'énergie d'adsorption des réactifs est élevées, plus l'énergie d'activation pour l'oxydation du CO par O est élevée. D'après les calculs des auteurs, l'énergie d'adsorption des réactifs, E_{ads}(O) + E_{ads}(CO), sur les marches atomiques d'or est de 395 kJ/mol, soit 193 kJ/mol de moins que sur Pt(111) et 290 kJ/mol de moins que

a DFT : Density Functional Theory, ou théorie de la fonctionnelle de la densité : méthode de calcul quantique de la structure électronique de la matière

sur Ru(0001). Un bon catalyseur doit donc être capable d'adsorber les réactifs, mais pas trop fortement^{105.108.109}.

L'oxydation du monoxyde de carbone sur d'autres métaux que l'or, à basse température, ne passe pas par ce type d'intermédiaire à quatre centres. A. Eichler et J.Hafner⁸⁴ montrent que déjà entre 125 et 160 K (selon les faces) l'oxygène moléculaire se dissocie à la surface de Pt. Le seul mécanisme intervenant alors est celui de l'éq. 23. L'énergie d'activation est fonction de la couverture de la surface et est comprise entre 108 kJ/mol lorsque la surface est très occupée à 44,4 kJ/mol lorsque θ_{C0} et θ_{O2} = 1/8, soit la même énergie d'activation que celle obtenue pour la même réaction sur Au. À forte couverture, la barrière de réaction est élevée à cause de l'encombrement des molécules de CO adsorbées, elles limitent la mobilité des molécules d'O₂ nécessaire à leur dissociation. Avant que la réaction ne puisse se produire il faut donc qu'une partie de l'O₂ désorbe. Dès que la couverture a décru localement, la dissociation de l'oxygène moléculaire (éq. 22), l'étape limitante, devient plus facile et la barrière est abaissée. Le cas le plus favorable correspond donc à celui où la couverture de CO et celle d'O₂ sont égales à 1/8 de mono-couche.

Ces observations, dans les cas particuliers des nanoparticules d'or et de platine supportées, sont généralisables aux agrégats de taille inférieure à 10 nm. Dans le cas des métaux qui adsorbent fortement le monoxyde de carbone (exemple du platine), le mécanisme faisant intervenir l'adsorption dissociative de l'oxygène est favorisé. Pour les métaux ayant moins d'affinité avec le monoxyde de carbone (cas de l'or et de l'argent) c'est le mécanisme passant par l'intermédiaire à quatre centres qui est privilégié¹¹⁰. Après avoir mené une série de calculs DFT sur les surfaces cristallines de différents métaux ainsi que sur des agrégats de 12 atomes simulant un coin de nanoparticule, H. Falsig et al.⁸⁰ ont établi des diagrammes à deux dimensions de la réactivité des métaux, simulée à 600 K sous 0,33 bar d'oxygène et 0,67 bar de CO et à 273 K sous 0,21 bar d'oxygène et 0,01 bar de CO. Ils y montrent qu'à haute température, sur des surfaces cristallines étendues, les métaux capables de dissocier l'oxygène sont plus actifs pour l'oxydation du CO que les autres, tandis que le mécanisme à quatre centres est plus efficace à basse température sur les sites de coin des nanoparticules (voir Figures 1.11 et 1.12).





Figure 1.11: Courbes de la réactivité de Sabatier, $A_s=kTln(r_s/v)$, sur des surfaces compactes en fonction des énergies d'adsorption, E_0 et E_{co} , à **haute température (600K)** et $P_{02} = 0,33$ bar et $P_{co} = 0,67$ bar.

Figure 1.12: Courbes de la réactivité de Sabatier en fonction de E_{co} et E_0 sur des amas de 12 atomes, à **basse température** (**273K** et $P_{co} = 0,01$ bar et $P_{o2} = 0,21$ bar).

Les métaux sont placés en fonction de leur activité. Plus la couleur est chaude, plus la réactivité est élevée

3.2.3 Effet de taille

À quantité de métal donnée, plus les particules formées sont petites, ou bien dispersées, plus le nombre d'atomes de surface est élevé. L'illustration de la Figure 1.13¹¹¹ décrit bien ce phénomène pour un empilement cubique simple. Par conséquent, les réactions en catalyse hétérogène étant des évènements de surface, la superficie pour mener à bien ces réactions augmente. Mais on retiendra surtout que la proportion d'atomes de surface, à faible nombre de coordination, croît par rapport à la proportion d'atomes pris dans le volume, à nombre de coordination élevé. Les particules de très faible diamètre (moins de 10 nm) sont donc riches en atomes très réactifs, car ne satisfaisant pas toutes leurs liaisons (faible nombre de coordination).



Figure 1.13: Amas d'atomes en empilement cubique simple comprenant 8, 27, 64, 125 et 216 atomes. Pour un amas de 8 atomes, tous les atomes sont en surface. Cependant, la dispersion D, définie comme le nombre d'atomes de surface divisé par le nombre total d'atomes dans l'amas, décroît rapidement avec la taille croissante de l'amas. Cette évolution est décrite dans la partie droite de la figure.

Les calculs de H. Falsig et al.⁸⁰ nous rappellent donc que la réactivité des sites de faible coordination est différente de celle des surfaces étendues. Les atomes de surface diffèrent des atomes du volume par le fait que leur entourage est incomplet. Leur nombre de plus proches voisins dépend de leur localisation à la surface du cristal. Dans une structure cristalline compacte (cubique faces centrées, hexagonale compact), les atomes de cœur sont entourés par douze proches voisins, ils ont une coordination de 12. Les atomes de face, d'arête, de coin, etc. n'ont pas toutes leurs liaisons satisfaites, ils ont un nombre de coordination de 9 ou moins. Statistiquement, lorsque la taille de la structure cristalline diminue en dessous d'un certain seuil (environ 5 nm), la proportion d'atomes d'arête ou de face non-compacte (face (100) par exemple pour un empilement cubique faces centrées) par rapport au nombre d'atomes de surface autour de 5 nm, les atomes de coin deviennent majoritaires au dépend des atomes des faces compactes (face (111) pour un empilement cubique faces centrées), voir Figures 1.14 et 1.15¹¹².


Figure 1.14: Cuboctaédre cubique à faces centrées. Nombre de coordination des atomes de surface. Dans la notation *C*¹, l'indice i indique le nombre de coordination et l'exposant j le nombre de proches voisins manquants.



Figure 1.15: Cuboctaédre cubique à faces centrées. Statistiques des atomes de surface. Le rapport des atomes de nombre de coordination i sur le nombre total d'atomes de surface est donné en fonction du diamètre de l'agrégat.

Électroniquement, cela se traduit par une élévation du niveau énergétique de la bande d des atomes métalliques de faible nombre de coordination (voir Figure 1.16⁸³). Or, la position de la bande d par rapport au niveau de Fermi détermine la réactivité des amas métalliques^{94,113,114}. Plus les électrons d sont proches du niveau de Fermi, plus ils sont disponibles pour créer des liaisons. Le monoxyde de carbone et l'oxygène atomique ne s'adsorbent pas sur les surfaces planes de l'or, mais les modifications de la structure électronique des atomes faiblement coordinnés leur confèrent une réactivité inédite. La bande d des métaux n'est pas la seule à être perturbée par la réduction du nombre de coordination. Les orbitales s,p se dépeuplent, ce qui les rend moins aptes à former des liaisons pour adsorber des molécules ou des atomes⁸³. Il existe donc un équilibre entre ces deux facteurs antagonistes, ce qui explique qu'expérimentalement on découvre une taille optimale pour les dépôts métalliques. Pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone sur Au/TiO₂ à 300 K elle se situe autour de 3 nm¹¹⁵. L'énergie d'activation dépend de la taille des particules d'or : elle est de 7,1 kJ/mol à 2,5 nm et de 20,98 kJ/mol à 6 nm. De plus, à 3 nm, l'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone est la plus élevée.



Figure 1.16: Densité d'état projetée de la bande d des atomes d'or sur les faces (111), (211) et en position kink. Le niveau de Fermi (E_F) est arbitrairement placé à 0. Le kink est le dernier atome d'une rangée atomique incomplète. Il est donc caractérisé par un faible nombre de coordination.

Pour M.S. Chen et G.W. Goodman¹¹⁵⁻¹¹⁶, s'appuyant sur les travaux d'autres groupes¹¹⁷⁻¹¹⁸, une transition dans le mode de croissance des particules d'or se produit à des tailles critiques, qui sont fonction de la température. D'une croissance bi-dimensionnelle, lorsque la couverture d'or atteint le seuil critique elle devient tri-dimensionnelle (croissance de Stranski-Krastanov). À 300 K, cette transition s'opère pour les particules de 3 nm de diamètre. Cette taille particulière correspond également à la limite à laquelle se produit la transition métal/semi-conducteur (effet quantique de taille), telle que mesurée par M. Haruta et al¹¹⁹. On peut donc supposer qu'à cette dimension les perturbations électroniques des bandes d et s,p pour les atomes de faible nombre de coordination sont les plus fortes. Les catalyseurs d'or ne sont évidemment pas les seuls concernés¹²⁰. Les métaux employés couramment pour cette réaction sont également sujets à ce même effet de taille : Ir¹²⁰, Pt^{121.122.123}, Pd¹²⁴, Rh¹²⁵.

Un bon catalyseur pour l'oxydation du monoxyde de carbone contient donc des particules métalliques finement dispersées et, idéalement, résistantes à l'agrégation dans les conditions de travail pour une bonne durabilité. Si l'oxydation du CO sur des particules métalliques non supportées est possible⁸³, le choix du support est très important pour la dispersion et la durabilité des catalyseurs.

3.2.4 Influence du support

Nous n'avons effectivement pas, jusque là, évoqué l'importance du support. On peut distinguer deux types de supports pour les réactions d'oxydation du CO : les matériaux inertes (oxydes irréductibles : SiO₂, Al₂O₃, carbone graphitique, nanotubes de carbone par exemple) et les matériaux actifs (oxydes réductibles : TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃ par exemple). C'est par dépôt d'or sur ces derniers que l'on forme les catalyseurs les plus actifs à basse température¹⁰⁷.

Supports irréductibles

Les supports irréductibles, ou inertes, ne participent pas, ou peu, à la réaction en elle-même. Leur rôle est essentiellement de disperser la phase métallique. Deux facteurs gouvernent la répartition des particules actives à leur surface : (i) le nombre de sites d'ancrages et (ii) la résistance à l'agrégation des particules métalliques. Les défauts à la surface des supports jouent un rôle primordial dans la phase de nucléation/croissance des nanoparticules métalliques¹¹⁶. La première étape du dépôt des métaux est la nucléation. Quelques atomes s'agrègent sur un défaut du support, si leur nombre est suffisamment grand, l'amas qu'ils forment atteint une taille critique et devient stable. Ce germe est alors un centre de croissance. Si ce n'est pas le cas, l'amas se redissout et les atomes sont à nouveau disponibles pour créer un nouveau germe ou grossir une particule existante. Plus le nombre d'amas formés durant la période de nucléation est élevé, plus la dispersion est élevée et les particules petites. Puisqu'il est souhaitable, pour une meilleure activité, d'obtenir des agrégats de moins de 5 nm (Figures 1.14 et 1.15), le rôle du support est très important.

Un bon support doit également empêcher les particules de s'agréger. À la dimension du nanomètre, de nombreuses grandeurs physiques des matériaux sont altérées, y compris les énergies de cohésion (voir section 6.1.1, p. 57) et donc la température de fusion des particules¹²⁶. Donc, même si les métaux massifs résistent à des températures élevées, les atomes constituant les nanoparticules métalliques sont très mobiles. Si la distance moyenne entre deux amas déposés est inférieure au libre parcours moyen des atomes à une température donnée, les particules vont s'agréger. Les forces d'interaction entre les atomes métalliques et le support jouent donc un rôle décisif dans la stabilité du catalyseur avec la température et avec le temps.

Si les matériaux inertes ne participent pas à la réaction, ils sont également plus stables en conditions de travail. Par définition, ils ne réagissent pas avec l'atmosphère et ne sont donc pas altérés au cours de la réaction. Ils sont également stables en température.

Supports réductibles

Un bon support réductible doit allier les qualités de stabilité citées précédemment à une réactivité accrue à la périphérie des dépôts métalliques. Comparativement aux particules d'or supportées sur un matériau inerte ou non-supportées, des activités exceptionnellement élevées ont été enregistrées pour l'oxydation du CO par Au/TiO₂¹²⁷ ou Au/Fe₂O₃¹²⁸. La constante de vitesse de réaction rapportée à la superficie d'or est jusqu'à 100 fois plus élevée pour les catalyseurs supportés sur matériaux réductibles.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation du CO sur les nanoparticules d'or se fait en deux étapes par l'intermédiaire d'un mécanisme à quatre centres. La vitesse de réaction est déterminée par la vitesse de formation de l'intermédiaire à quatre centres justement, car la constante d'adsorption de l'oxygène sur l'or moléculaire est faible. Y. lisuka et al.¹²⁹ font l'hypothèse que l'oxygène peut s'adsorber à l'interface métal-support, qui devient alors un lieu de réactivité privilégié. Cette fois, la première étape de l'oxydation du CO (la réaction $CO_{ads} + O_{2,gaz} \rightarrow O-O-CO_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{ads})$ n'est plus le résultat de l'interaction entre une molécule adsorbée et une molécule en phase gazeuse, mais la réaction procède donc par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, l'activation de la liaison O-O est facilitée et sa vitesse est largement accrue. Ces hypothèses, tirées d'observations expérimentales, sont confirmées par les calculs DFT de Z.P. Liu et P. Hu⁸³.

Si la littérature est riche en exemples pour les catalyseurs à base d'or, ceux capables de dissocier l'oxygène à basse température (métaux du groupe du platine) bénéficient aussi de l'effet du

support réductible¹³⁰. L'oxydation du monoxyde de carbone sur platine supporté est proche de celle de l'or, avec l'adsorption du CO sur le métal et l'oxydation à l'interface métal-support pour les substrats réductibles. Par contre, le palladium semble avoir une affinité pour l'oxygène bien plus importante et l'espèce active est alors le métal partiellement oxydé (PdO_x). Le monoxyde de carbone, malgré une adsorption plus faible sur l'oxyde de palladium, réagit avec l'oxygène de PdO_x pour former CO₂¹³¹.

Spill-over et SMSI

D'abord observé pour les métaux du groupe VIII déposés sur TiO₂¹³², le concept d'interaction forte métal/support (ou SMSI pour *Strong Metal Support Interaction*) est ensuite généralisé pour inclure d'autres supports réductibles¹³³. À haute température, une sur-couche de TiO_x recouvre la particule métallique. Des interactions fortes, dues au support réductible, entre Ti³⁺ et Pt ainsi que la mobilité de TiO_x favorisent la création de cette sur-couche. Celle-ci peut s'étendre jusqu'à recouvrir totalement l'amas métallique. Les propriétés catalytiques du métal s'en retrouvent nécessairement affectées. D'une part, la surface exposée du catalyseur diminue et, d'autre part, les fortes interactions entre Ti³⁺ et Pt en modifient les propriétés électroniques. Ainsi, plus l'effet SMSI est fort, plus les transferts électroniques du semi-conducteur TiO₂ vers le métal sont importants¹³⁴.

L'effet SMSI n'est observé que pour les métaux adsorbant dissociativement l'oxygène. Une fois ancrés à la surface du métal, les adatomes d'oxygène peuvent migrer vers le support (*spill-over*) et l'oxyder à l'interface métal-support. Ce phénomène, pour Pt/TiO₂, se produit à partir de 650 K environ^{81.135.136}. À cette température, TiO_x, formé à l'interface, a la mobilité nécessaire pour migrer sur le métal (*reverse spill-over*), la force motrice de ce transfert est l'interaction Pt-Ti³⁺.

Par conséquent, si la perte de surface métallique limite l'adsorption du CO¹³³, les nouvelles interactions métal-support apportent des propriétés inédites au catalyseur. P. Bazin et al.¹³⁵ détectent une nouvelle bande d'adsorption du monoxyde de carbone en infra-rouge, attribuée à l'adsorption forte de CO sur des atomes métalliques en forte interaction avec le support. Pour Q. Li et al.⁸¹, les échanges électroniques entre le métal et le support sont favorisés par la croissance de la sur-couche de TiO_x. Et finalement, comme pour l'oxydation du CO sur Au supporté sur un matériau réductible, la phase TiO_x stabilise l'oxygène à l'interface métal-support. La croissance de cette phase est donc bénéfique à la réaction¹³⁰. Différents phénomènes antagonistes sont donc en compétition et si l'interaction forte métal-support peut être bénéfique à l'oxydation du CO, un traitement thermique prolongé à haute température désactive complètement le catalyseur lorsque l'oxyde recouvre entièrement le métal. Cet effet, en plus de l'agrégation, peut-être à l'origine du vieillissement des catalyseurs en conditions de réaction.

3.2.5 Empoisonnement de la surface

Dans la partie précédente, nous avons abordé deux facteurs structurels qui peuvent être à l'origine de la perte d'activité des catalyseurs : (i) l'agrégation et (ii) les interactions fortes métal-support. Ils apparaissent surtout à haute température et/ou dans des conditions fortement oxydantes/réductrices. Pourtant, même à basse température, ce qui va être le cas de nos réactions photocatalytiques, lorsque le matériau catalytique ne devrait pas être sujet à ces phénomènes, on peut observer une baisse de la réactivité dans le temps. Celle-ci est liée à un dépôt de carbonates (CO₃²⁻), identifié par spectroscopie infra-rouge¹³⁷ par des bandes d'absorption entre 1800 et 900 cm⁻¹. La perte d'activité des catalyseurs correspond souvent à l'apparition de ces carbonates à la surface du métal ou du support.

Nous avons vu qu'un intermédiaire à quatre centres O–O–CO peut se former à l'interface métalsupport réductible¹²⁹. Il en résulte la création d'un groupement CO₃ et si la rupture de la liaison O–O ne se produit pas, et que l'intermédiaire est stable, il empoisonne le site actif en y restant adsorbé. Les carbonates formés de cette manière peuvent ensuite migrer depuis l'interface métal-support sur le métal qui est alors désactivé¹³⁸. Plus généralement, C. Guillard⁴³ montre que l'adsorption de différents sels inorganiques, dont CO₃²⁻, est très défavorable à l'oxydation photocatalytique du bleu de méthylène en phase liquide. L'élimination de composés comportant des hétéroatomes (N, F, S, P, etc.) est donc généralement compliquée par la désactivation, souvent rapide, du photocatalyseur induite par l'accumulation de sels inorganiques (NO₃⁻, PO₄³⁻, etc.)

T.A. Ntho et al.¹³⁹ proposent un autre mécanisme sur l'or ne faisant pas nécessairement intervenir les interactions métal-support et qui mène potentiellement à un empoisonnement de la surface. Le CO₂ formé peut s'adsorber sur un acide de Lewis (Ti⁴⁺) du support ou à la surface du métal en s'insérant dans les liaisons Au–OH pour former un bicarbonate (HOCO₂⁻), lui aussi néfaste par empoisonnement des sites actifs (voir Figure 1.17¹³⁹).

On note par la même occasion qu'un mécanisme d'insertion similaire a été proposé pour l'oxydation du CO^{140.141.142}. La molécule de CO s'insère dans le complexe Au^{δ+}–OH⁻ pour former un hydroxycarbonyle, oxydé en bicarbonate. La réaction est achevée par la décarboxylation du bicarbonate. Cette dernière étape est primordiale pour éliminer une espèce qui, autrement, empoisonnerait la surface du catalyseur. L'introduction de groupements OH dans le mécanisme réactionnel implique que la présence d'humidité dans le flux gazeux est importante pour le bon déroulement de la réaction et la régénération d'un réactif.



Figure 1.17: Insertion du CO₂ dans la liaison Au–OH et formation d'un bicarbonate, soit par un mécanisme de type Eley-Rideal, soit par l'intermédiaire d'un acide de Lewis à l'interface métal-support.

3.2.6 Adsorptions simultanées d'autres molécules

Hors des expériences de laboratoire, il est assez peu courant que l'atmosphère réactionnelle ne contienne que les réactifs, les produits et des molécules inertes. Dans les prochains paragraphes nous abordons le rôle que peuvent jouer ces autres molécules, dont l'eau principalement, mais également des composés organiques volatils, sur l'oxydation du monoxyde de carbone.

Compétition d'adsorption

Si l'on s'en réfère au modèle de Blyholder, l'énergie d'adsorption du CO à la surface d'un métal de transition dépend de la capacité du métal à fournir des électrons dans l'orbitale $2\pi^*$ du CO^{91,93,94}. Plus la couverture de CO est élevée, plus la fréquence de vibration de la liaison C–O en spectroscopie infrarouge est élevée et l'adsorption faible. C'est non seulement l'effet du couplage entre les différentes molécules adsorbées, mais aussi celui de la compétition entre celles-ci pour les électrons d du métal^{91,96}. Le monoxyde de carbone est un accepteur d'électrons, il attire ceux du métal. À l'opposé, lorsqu'un donneur d'électrons (H₂ par exemple) est co-adsorbé, il transfert des électrons vers le métal et l'énergie d'adsorption du CO augmente. Les conséquences électroniques de la co-adsorption d'autres molécules n'empêchent donc pas l'oxydation du monoxyde de carbone. Elles en modifient surtout l'adsorption et cet effet est assez peu discuté dans la littérature.

On trouve néanmoins beaucoup plus de références faisant état de l'empoisonnement des sites réactionnels, par rapport à l'effet électronique. L'oxydation du monoxyde de carbone suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de réaction est fonction de la pression partielle des deux réactifs (voir Figure 1.10). Si la surface est entièrement occupée par des molécules de CO, l'oxygène nécessaire à la réaction ne pourra pas s'y ancrer. Et inversement, à forte pression partielle d'oxygène, l'adsorption de monoxyde de carbone est fortement diminuée. Les réactifs sont en compétition pour les sites. Il en va de même avec les autres molécules qui peuvent être présentes dans le flux (eau, composés organiques volatils, hydrocarbures imbrûlés, etc.^{143.144}) ou à la surface du catalyseur après sa préparation (résidus des précurseurs, impuretés¹⁴⁵).

La compétition d'adsorption entre l'eau et le monoxyde de carbone sur Pt/TiO₂ a été mise en équation par H. Einaga et al.³³ avec une formulation proche de celle déjà énoncée par A.V. Vorontsov et al.¹⁴⁶ pour la compétition d'adsorption entre l'eau et un COV. En absence d'eau, la vitesse de l'oxydation photocatalytique du CO sur Pt/TiO₂ peut s'écrire :

$$R = \frac{k_{TiO_2} K_{TiO_2}[CO]}{1 + K_{TiO_2}[CO]} + \frac{k_{Pl} K_{Pl}[CO]}{1 + K_{Pl}[CO]}$$
(25)

En présence d'eau, il faut introduire un terme rendant compte de l'adsorption de H_2O :

$$R = \frac{k_{TiO_2} K_{TiO_2}[CO]}{1 + K_{TiO_2}[CO] + K_{TiO_2}^{H_2O}[H_2O]} + \frac{k_{Pt} K_{Pt}[CO]}{1 + K_{Pt}[CO] + K_{Pt}^{H_2O}[H_2O]}$$
(26)

Où :

- R = vitesse de réaction (mol/s)
- k_{Pt} = constante de vitesse de l'oxydation du CO sur le Pt (par exemple) (mol/s)
- K_{Pt} = constante d'adsorption du CO sur le Pt (par exemple) (ppm⁻¹)
- [CO] = concentration de CO (par exemple) (ppm)
- K_{Pt}^{H2O} : constante d'adsorption de l'eau sur le Pt (par exemple) (ppm⁻¹)

Sur les deux surfaces, la vitesse de réaction étant inversement proportionnelle à la constante

d'adsorption de l'eau et à sa concentration, la présence d'humidité dans le flux réactif est nuisible à l'oxydation du monoxyde de carbone. L'adsorption du monoxyde de carbone est plus forte que celle de l'eau sur le platine, mais pas sur TiO₂. La présence d'eau empêche complètement l'oxydation du CO sur TiO₂ mais pas sur la particule métallique (voir p.36). Cette compétition de sites est également observée sur Au/TiO₂ lorsque la concentration d'eau est élevée (6 000 ppm)¹⁴³.

Influence de l'eau

Si, à concentration élevée (> 6000 ppm), il a été montré que la présence d'eau nuit à la réaction d'oxydation catalytique du monoxyde de carbone, à plus faible teneur, elle y participe favorablement. Il semblerait qu'à 90 K, la présence de traces d'eau soit nécessaire pour initier la réaction lorsque la surface métallique est recouverte d'oxygène¹⁴⁷. M. Date et M. Haruta¹⁴³ trouvent une augmentation d'un facteur 10 de la vitesse de réaction par rapport à une atmosphère sèche sur Au/TiO₂. Cette augmentation semble due à deux facteurs essentiellement : (i) la formation de groupements hydroxyles à la surface du métal stabilise les adsorbats et les intermédiaires par liaison hydrogène. Ainsi, l'énergie de formation de l'intermédiaire à quatre centres (O–O–CO) est abaissée de 14,5 kJ/mol^{110.142}, et (ii) les carbonates, qui empoisonnent les sites actifs, sont éliminés en présence d'eau^{148.149.150}. La Figure 1.18, proposée par M. Date et al.¹⁵¹, illustre un mode possible d'élimination des carbonates par l'eau, parallèlement à l'oxydation du CO en CO₂.

- $CO+H_2O \xrightarrow{} CO_2+H_2 \qquad (1)$ $O_2(p)+H_2O(s) \xrightarrow{} O^*(p)+2OH(p) \quad (2a)$ $2OH(p) \xrightarrow{} O^*(p)+H_2O(s) \qquad (2b)$ $CO(Au)+O^*(p) \xrightarrow{} COO(p) \xrightarrow{} CO_2(g) \quad (3)$
- $CO_3(p)+H_2O(s) \longrightarrow CO_3H(p)+OH(p)(4a)$
- $CO_3H(p) \longrightarrow CO_2(g)+OH(p)$ (4b)
- $CO(Au)+O_2(p) \longrightarrow CO_3(p)$ (5a)
- $COO(p)+O^{*}(p) \longrightarrow CO_{3}(p)$ (5b)

L'effet bénéfique de l'humidité dans le flux réactionnel n'est pas limité qu'aux catalyseurs d'or. Certaines études, particulièrement pour l'oxydation électro-chimique du monoxyde de carbone, proposent des mécanismes faisant intervenir des groupements hydroxyles sur les électrodes de platine^{152.153} (éq. 27 et 28). Lorsque CO et OH sont adsorbés sur deux sites adjacents, un mécanisme bi-moléculaire peut se produire. Il en résulte la formation d'un formate (–COOH) (éq. 27) avec une barrière d'activation de 42,5 kJ/mol. Dans un deuxième temps, le formate réagit avec un autre groupement hydroxyle à proximité et se décompose en CO₂ et H₂O (éq. 28) avec une barrière de 22,2 kJ/mol. Le mécanisme évoqué ici est à rapprocher de la réaction du gaz à l'eau. Pour cette réaction, H. lida et al.¹⁵⁴

Figure 1.18: Étapes possibles pour l'oxydation du CO et l'élimination des carbonates à l'interface métal-support. Les indices (p), (s) et (Au) désignent, respectivement, l'adsorption en périphérie du métal, à la surface du support et à la surface de l'or. Les molécules en phase gazeuse sont identifiées par l'indice (g).

décomposer rapidement les formates. À ce titre, les interactions métal-support sont plus importantes pour la réactivité des particules métalliques que leur dispersion. Cette oxydation du CO assistée par les groupements hydroxyles explique la formation d'acide formique, occasionnellement détecté comme sous-produit de l'oxydation du CO, aussi bien sur Au^{155,156} que sur Pt¹³¹ ou Pd¹³¹. L'oxydation du monoxyde de carbone assistée par les groupements hydroxyles nécessite donc que ces derniers soient adsorbés sur le métal ou à la périphérie de la particule, ce qui implique donc que l'eau s'adsorbe sur les mêmes sites que le CO et qu'elle peut empoisonner la surface et nuire au rendement de la réaction à forte concentration.

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H_2O \tag{28}$$

L'oxydation catalytique du monoxyde de carbone sur les métaux procède donc, à haute température, par la réaction entre deux molécules adsorbées à la surface d'un métal capable de dissocier l'oxygène moléculaire. À basse température, lorsque la dissociation de l'oxygène est moins favorable, d'autres mécanismes peuvent intervenir. L'étape déterminante reste l'activation de l'oxygène et le dépôt du catalyseur métallique sur un substrat réductible augmente grandement la vitesse de réaction. Différentes études montrent que la présence de faibles quantités d'humidité dans le flux peut être bénéfique à l'oxydation du CO à basse température. L'eau limite l'accumulation de carbonates sur les sites réactifs et l'adsorption de groupements hydroxyles sur le métal offre des voies alternatives à l'oxydation du CO par l'oxygène.

3.3 Oxydation photocatalytique du monoxyde de carbone

Dans la littérature, l'oxydation thermique du monoxyde de carbone attire énormément d'attention, contrairement à d'autres procédés catalytiques, comme la photocatalyse. Pourtant, alors que cette dernière est couramment envisagée pour remédier à toutes sortes de polluants organiques (voir p.15), ou inorganiques (H₂S, NH₃, etc.), rares sont les études traitant de la photo-oxydation du monoxyde de carbone, bien qu'il soit également un polluant très courant et que son élimination simultanée à celle d'autres molécules soit possible. L'une des premières observations de l'oxydation du CO sur TiO₂ sous illumination UV date de 1974 avec les travaux de A. Thevenet et al.¹⁵⁷.

Le TiO₂ est fréquemment employé comme support pour les nanoparticules métalliques pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone. Pourtant, sous illumination adéquate, c'est-à-dire avec une longueur d'onde inférieure à 380 nm, il se révèle lui-même actif pour l'oxydation du CO en CO₂^{158,159}. Les rendements ne sont pas aussi importants, mais c'est un exemple d'oxyde métallique performant pour catalyser cette réaction. De plus, les matériaux M/TiO₂ (où M= Pd, Pt ou Au plus particulièrement) étant catalytiquement actif à basse température, quoi de plus naturel que d'envisager des synergies et d'employer ces mêmes composites pour la photo-oxydation du monoxyde de carbone à température ambiante^{33,160,161,162} ?

3.3.1 Réaction sur TiO₂

La photo-oxydation du CO sur TiO₂ suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood¹⁵⁹. L'adsorption des deux réactifs, O₂ et CO, est donc nécessaire. La surface parfaite de TiO₂ n'adsorbe ni l'oxygène¹⁶³, ni le monoxyde de carbone^{9,158,164}. Pour qu'elle soit réactive, il faut créer des lacunes d'oxygène (Ti³⁺) par traitement thermique à haute température (entre 400 et 900 K) sous gaz inerte ou réducteur. Chaque lacune crée un surnombre de deux électrons non utilisés, réactifs pour l'adsorption de molécules électrophiles. Ils sont localisés sur les atomes de titane à la surface, dans l'orbitale non liante 3d¹⁶³.

De manière générale, le monoxyde de carbone s'adsorbe peu sur les oxydes métalliques car leur bande d est complètement dépeuplée. Ils ne possèdent donc pas d'électrons d capables de renforcer la liaison M–CO (où M est un métal de transition) par rétro-donation dans l'orbitale $2\pi^*$. La création de lacunes peuple l'orbitale d du Ti et renforce donc l'adsorption du CO^{165,166}. L.M. Liu et al.¹⁶³ suggèrent également que l'oxygène s'adsorbe moléculairement sur une surface déficiente en oxygène grâce à l'augmentation du transfert de charges depuis le titane. L'adsorption n'est dissociative qu'en présence d'une grande concentration de lacunes. Chaque atome comble alors une vacance, leur concentration diminue et la réactivité de la surface est réduite.

R. Wang et al.¹⁶⁷ montrent que ces lacunes sont également créées sous illumination UV du TiO₂. Dans leur expériences, ils éclairent un échantillon sous vide, dans la pré-chambre d'un spectromètre à photo-électrons X. Par analyse XPS, sans exposer l'échantillon précédemment irradié à l'oxygène, ils enregistrent une forte croissance de la contribution en Ti³⁺, correspondant aux lacunes d'oxygène. Les électrons photo-générés piégés sur les sites Ti⁴⁺ les réduisent pour former Ti³⁺. Ils montrent ainsi que ce phénomène est à l'origine de la superhydrophilie du TiO₂ sous illumination. Grâce aux lacunes, l'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone s'élève à 77,2 kJ/mol dans le cas le plus favorable. La stabilisation pour l'oxygène est comprise entre 144,7 et 212,3 kJ/mol.

L'oxydation photocatalytique du CO a été étudiée en détail par A. Linsebigler et al.¹⁵⁸. Leurs recherches montrent que sur la surface stœchiométrique de TiO₂ (sans lacune), le monoxyde de carbone ne s'adsorbe que jusqu'à 225 K et, sous illumination à 105 K, aucun CO₂ n'est formé en présence de CO et d'oxygène. Par contre, sur la surface traitée thermiquement à T > 400 K, la présence des lacunes d'oxygène stabilise CO_{ads}, même à température ambiante et sous illumination, en présence de CO et O₂, on observe effectivement la formation de CO₂ (éq. 29). Les auteurs identifient deux types de molécules d'oxygène adsorbées : α -O₂ et β -O₂. Le premier n'est stable qu'à basse température et se convertit en β -O₂ entre 105 et 350 K (éq. 30). Lorsque la quantité de α -O₂ diminue, la quantité de CO₂ photo-produite diminue proportionnellement. Seul α -O₂ est actif pour l'oxydation photocatalytique du CO, sous illumination UV.

$$\alpha - O_2 + CO_{ads, excès} + h\nu \rightarrow CO_{2,gas} + O_{ads}$$
⁽²⁹⁾

$$\alpha - O_2 + chaleur \to \beta - O_2 \tag{30}$$

Pour résumer :

- La photo-oxydation du CO sur TiO₂ n'est possible que si le photocatalyseur a été traité thermiquement à T > 400 K pour créer des lacunes d'oxygène
- 2. Les lacunes d'oxygène sont les sites d'adsorption de O₂ et CO

- Aucune réaction ne se produit si le photocatalyseur n'est pas éclairé par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 380 nm, correspondant à l'énergie de la bande interdite du TiO₂ anatase.
- 4. La réaction se produit uniquement entre le CO chimisorbé et α -O_{2,ads}.
- 5. La vitesse de la réaction est contrôlée par la quantité de α -O_{2,ads} adsorbée.
- 6. Les espèces photo-activées les plus probables sont : O₂²⁻, O₂⁻, O⁻ et O₃⁻.

Pour Q. Li et al.⁸¹ et pour S. Hwang et al.¹⁶⁸, ce sont les deux dernières, O⁻ et O₃⁻, qui sont les espèces actives pour l'oxydation photocatalytique du CO. Elles sont formées selon les mécanismes des éq. 32 et 33 après excitation de l'oxygène adsorbé par un électron photogénéré (éq. 31).

$$O_{2,ads} + e^- \rightarrow O_{2,ads}^- \tag{31}$$

$$O_{2,ads}^{-} \rightarrow O_{ads}^{-} + O_{ads} \tag{32}$$

$$O_{ads}^{-} + O_{2,ads} \rightarrow O_{3,ads}^{-} \tag{33}$$

La dissociation de l'oxygène activé (éq. 32) est favorisée par le fait que $O_{2,ads}^-$ est moins stable que $O_{2,ads}^{81}$. La réduction de l'oxygène adsorbé facilite sa dissociation.

La monoxyde de carbone peut réagir avec ces espèces activées selon les équations suivantes :

$$CO_{ads} + O_{2,ads}^{-} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{ads}^{-}$$
 (34)

$$CO_{ads} + O_{ads}^{-} \rightarrow CO_{2,ads}^{-}$$
(35)

$$CO_{ads} + O_{3, ads}^{-} \rightarrow CO_{2, gaz} + O_{2, ads}^{-}$$
 (36)

D'après une étude de W. Dai et al.¹⁶⁹, l'ajout d'hydrogène dans le flux réactif prolonge l'activité du photocatalyseur en réagissant avec l'oxygène de maille du TiO₂ pour former de l'eau, qui, en désorbant, crée une nouvelle lacune.

La réaction de l'éq. 29 est donc possible sur TiO₂, mais les rendements sont très faibles à température ambiante¹⁵⁹, d'autant plus que dans les conditions habituelles de réaction, l'humidité relative de l'atmosphère est élevée (typiquement entre 40 et 70% dans une pièce habitable). L'eau est chimisorbée à la surface du TiO₂, comme à la surface de nombreux minéraux, à température ambiante¹⁷⁰. La molécule d'eau se dissocie sur les lacunes d'oxygène du catalyseur pour former un groupement hydroxyle et un atome d'hydrogène adsorbé. Celui-ci est transféré à un oxygène ponté voisin pour former un deuxième groupement hydroxyle¹⁶³. Seul un traitement thermique à haute température (T > 750 K) permet la désorption de cette couche chimisorbées sur celle-ci par liaisons hydrogène. Cette interaction étant plus faible, un traitement thermique à 373 K sous air sec suffit à éliminer les molécules physisorbées. Par mesures d'adsorption d'eau sur le TiO₂-P25 (Evonik) à 296 K, il a été montré qu'à 11% d'humidité relative, la surface est occupée par une mono-couche d'eau physisorbée¹⁷².

L'adsorption de H₂O à la surface de TiO₂ se produit donc sur les lacunes d'oxygène, nécessaires et indispensables à l'adsorption des réactifs. En atmosphère réelle, la concentration de ces lacunes est

donc drastiquement diminuée. Mais si l'adsorption de l'oxygène bénéficie des liaisons hydrogène possibles grâce aux groupements hydroxyles, le monoxyde de carbone ne dispose plus de sites d'ancrages stables et le taux de conversion du CO tend vers zéro^{159·163}. Ainsi, l'eau est un poison pour l'oxydation photo-catalytique du monoxyde de carbone sur TiO₂ par occupation des sites d'adsorption de l'un des réactifs, le monoxyde de carbone en l'occurrence.

3.3.2 Réaction sur M/TiO₂

De nombreuses études font état d'une augmentation de l'activité photocatalytique du TiO₂ après dépôt d'un métal du groupe VIII^{161.173.174}. Parmi les systèmes M/TiO₂, le dépôt de platine sous forme de nanoparticules à la surface du dioxyde de titane apporte l'amélioration la plus spectaculaire de l'activité. Il est généralement accepté que le dépôt de métal à la surface d'un semi-conducteur crée une barrière de Schottky qui facilite la séparation des paires électrons-trous générées par l'excitation lumineuse. La présence d'agrégats métalliques à la surface du TiO₂ prolonge donc la durée de vie des charges photogénérées (voir page 47). Le platine ayant la fonction de travail la plus élevée parmi les métaux du groupe VIII, il devrait produire la barrière de Schottky la plus importante.

A. Linsebigler et al.¹³⁶ démontrent cependant, qu'à basse température, l'ajout de particules de platine, quelle que soit la teneur, à la surface du TiO₂ nuit à la photo-activité du semi-conducteur. Leurs expériences sont menées à 105 K pour éviter toute influence de l'activité thermique du platine et ils montrent que sous illumination UV, la quantité de CO₂ produite diminue à mesure que la quantité de platine déposée augmente. Les atomes métalliques s'ancrent sur les lacunes d'oxygène, qui sont aussi les sites d'adsorption des réactifs. À 105 K, le dépôt de platine empoisonne la surface et il semblerait qu'il ne favorise pas la dissociation des paires électron/trou photo-générées. Cette étude, à 105 K, est cependant la seule à aboutir à cette conclusion et s'oppose à de nombreuses autres (voir ci-dessus).

Il reste vrai, néanmoins, que la photo-oxydation du CO en CO₂ à température ambiante sur Pt/TiO₂ présente un rendement plus important que la même réaction sur TiO₂ seul ou que l'oxydation catalytique du CO sur Pt/TiO₂ dans le noir^{33.69.81.168}. Quelle est donc l'origine de cette synergie ?

Les différences entre oxydation thermique et oxydation photocatalytique du CO sont faibles. Ces deux réactions partagent un mécanisme initial semblable avec la réaction entre une molécule de CO et un atome d'oxygène (éq. 23 et 29). Pour l'oxydation thermique, l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption dissociative de l'oxygène. Or, la photo-activation de O₂ la facilite justement (éq. 31 et 32). À l'opposé, la photo-oxydation du CO dépend essentiellement de la capacité du photocatalyseur à adsorber les réactifs. Le dépôt d'un métal à sa surface apporte justement cette capacité au composite formé. La synergie entre le métal et le semiconducteur est donc double. Les réactions thermiques et photocatalytiques sont facilitées. Q. Li et al.⁸¹ ont donc démontré que l'adsorption dissociative de O₂ est facilitée par l'injection d'électrons par le photocatalyseur illuminé et H. Einaga et al.⁶⁹ ont établi la preuve que les espèces photo-actives (O⁻ et O₃⁻) sont stabilisées par les particules de platine.

L'étude de A. Linsebigler et al. montre, par contre, qu'en présence d'un métal, on ne peut dissocier catalyse thermique et photocatalyse. Cette dernière est censée ne pas être un processus activé thermiquement, la température devrait donc n'affecter que les constantes d'adsorption (K), pas les constantes de réaction (k). Cependant, si la température n'influe pas sur la réaction elle-même, elle affecte les étapes précédant et suivant l'acte catalytique. Ainsi, les équilibres d'adsorption et de

désorption sont dépendants de la température et il a été démontré que les réactions photocatalytiques sont optimales entre 293 et 353 K⁶. Dans cette plage de température, les catalyseurs employés classiquement pour l'oxydation (photo)catalytique du monoxyde de carbone (Pt, Pd ou Au/TiO₂) sont déjà très actifs thermiquement et les deux types de catalyse sont difficilement dissociables.

La photo-activation du TiO₂ assiste la réaction thermique sur le métal en créant des espèces plus réactives. Mais le mécanisme opérant pour les composites M/TiO₂ semble bien être celui de l'oxydation catalytique du CO, détaillé p. 22.

Pour résumer : à température ambiante, sur M/TiO₂, oxydation catalytique et photocatalytique sont difficilement dissociables. Les deux mécanismes participent à l'oxydation du monoxyde de carbone. La présence de nanoparticules métalliques à la surface du semi-conducteur permet une meilleure séparation des charges et facilite l'adsorption dissociative de l'oxygène par sa réduction par les électrons photo-générés sur le photocatalyseur. Les espèces alors formées (O⁻ et O₃⁻) sont très réactives. La partie 5, page 47, revient plus largement sur les phénomènes électroniques, à l'origine de la meilleure séparation des charges notamment.

4. Interaction entre les molécules à la surface – Compétition d'adsorption

L'adsorption du ou des réactifs est la deuxième étape du processus (photo)catalytique et elle intervient donc avant l'acte (photo)catalytique lui-même⁶. Les cas de figure étudiés jusqu'alors sont simples, ils ne prennent en compte que l'adsorption du polluant visé et de l'oxygène à la surface du matériau actif. L'application de la photocatalyse à la dépollution de l'air intérieur en conditions réelles implique une forte humidité relative et un nombre élevé de polluants dans un domaine de concentrations comprises entre le ppb et la centaine de ppm. Les interactions à la surface sont donc nettement plus complexes et les équilibres d'adsorption complètement déplacés. On parle de compétition d'adsorption, entre les polluants et l'eau et entre les polluants eux-mêmes.

4.1 Atmosphère humide

L'humidité de l'air intérieur est le facteur le plus important à considérer dans les interactions entre molécules à la surface du photocatalyseur. L'atmosphère d'une pièce habitable contient en général entre 40 et 70% d'humidité relative. Un système de dépollution de l'air intérieur devrait donc opérer efficacement dans cette gamme de concentration de vapeur d'eau. L'humidité relative est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air et sa pression de vapeur saturante dans les mêmes conditions de température et de pression. Une humidité relative comprise entre 40 et 70% se traduit par une concentration en vapeur d'eau comprise entre 11 000 et 16 000 ppm à température ambiante, soit une teneur largement plus élevée que celle des polluants à traiter⁵¹. Les molécules d'eau ont une affinité élevée pour la surface du dioxyde de titane qui est majoritairement constituée de groupements hydroxyles. **Il est donc très important d'étudier l'influence de fortes concentrations d'eau sur le processus photocatalytique**.

4.1.1 Adsorption de l'eau sur les matériaux inorganiques

K.U. Goss et S.J. Eisenreich¹⁷⁰ ont publié une étude très importante sur l'adsorption des COV sur différents minéraux en atmosphère humide. Ils remarquent que les coefficients d'adsorption de tous les composés testés décroissent exponentiellement entre 30 et 90% d'humidité relative (%HR).

À l'état naturel, les minéraux, dont le dioxyde de titane, sont couverts par une couche d'eau chimisorbée. En s'adsorbant sur une surface déshydratée de TiO₂, une molécule d'eau est dissociée et forme un groupement hydroxyle et un atome d'hydrogène adsorbé, qui migre vers un atome d'oxygène ponté pour former un deuxième groupement hydroxyle¹⁷⁵. Cette adsorption est irréversible et il faut chauffer le support à 773 K pour les éliminer. Et donc, sauf pré-traitement particulier, les molécules d'eau contenues dans l'air vont s'ancrer sur une surface riche en groupements hydroxyles. Entre 0 et 30% d'humidité : la formation d'une à deux mono-couches d'eau (croissance à une dimension) est plus favorable thermodynamiquement que la formation de structures tri-dimensionnelles. Le point d'inflexion autour de 15~20 %HR dans les Figures 1.19 et 1.20 indique qu'une première mono-couche recouvre entièrement le minéral. Entre 30 et 70 % d'humidité : la couches à 70 %HR). La quantité d'eau adsorbée évolue peu dans cette gamme d'humidité. Au-delà de 70% d'humidité, l'adsorption se fait

uniquement par condensation, le minéral n'est alors que le support du film d'eau et à 100 %HR les constantes d'adsorption de composés organiques volatils sur du quartz ou de la kaolinite sont identiques et correspondent aux constantes d'adsorption de ces mêmes composés sur un film d'eau¹⁷⁶. Ces trois domaines sont illustrés dans les Figures 1.19¹⁷⁰ et 1.20¹⁷⁵. La masse d'eau adsorbée (i) augmente rapidement de 0 à 30 %HR, (ii) est à peu près constante de 30 à 70 % puis (iii) augmente à nouveau exponentiellement à partir de 70 %HR.



Ces résultats, appliqués au TiO₂, montrent que dans tous les cas, la surface du matériau est hydroxylée, sauf à lui appliquer un pré-traitement spécifique à haute température pour éliminer l'eau chimisorbée irreversiblement. Sur un dioxyde de titane commercial, TiO₂-P25 de Evonik, l'adsorption de la première mono-couche est complète à 11 %HR¹⁷². Au-delà de 11 %HR, soit environ 3000 ppm, la quantité d'eau adsorbée évolue peu jusqu'à 70 %HR. On pourra donc décrire deux régimes sur TiO₂-P25 : en dessous de 11 %HR où une variation de l'humidité pourra avoir des conséquences importantes et au dessus de 11 %HR où les variations d'humidité n'auront qu'une faible incidence sur l'adsorption d'autres molécules.

Tous ces résultats sont confirmés par G. Ketteler et al.¹⁷⁵ qui ont étudié l'adsorption de l'eau sur la surface (110) du TiO₂ en XPS à pression ambiante (environ 1,3 mbar). Dans un premier temps, l'eau s'adsorbe dissociativement sur les lacunes d'oxygène (sites Ti³⁺) jusqu'à 0,1 %HR (éq. 36). Quand toutes les lacunes sont comblées, l'adsorption moléculaire de l'eau sur les sites Ti-OH ainsi créés débute et la surface est recouverte d'une mono-couche d'eau pour 1 %HR. Les résultats qu'ils publient sont très largement en accord avec ceux de K.U. Goss et S.J. Eisenreich (voir Figure 1.20). L'adsorption d'eau marque un pallier entre 20 et 60 %HR, avec deux mono-couches d'eau, avant d' augmenter rapidement à nouveau au-delà de 60 %HR, jusqu'à douze mono-couches.

$$H_2 O_{gaz} + Ti^{3+} + O_{pont\acute{e}} \rightarrow 2 TiOH_{pont\acute{e}}$$
(37)

<u>N.B.</u> : L'oxygène ponté correspond à l'oxygène de maille, liant deux rangées atomiques de titane à la surface du cristal.

4.1.2 Adsorption compétitive

La très forte affinité entre la surface hydroxylée et les molécules d'eau modifie l'équilibre d'adsorption des molécules organiques sur le TiO₂¹⁷⁷. Ainsi, lorsqu'une suface de TiO₂ non-traitée, naturellement hydroxylée et préalablement saturée d'acétone est exposée à un flux humide, 60 % des molécules pré-adsorbées sont déplacées dans les couches supérieures d'adsorption. Les 40 % restant sont compressées dans des îlots¹⁷⁸. Dans la situation inverse, lorsque l'eau est pré-adsorbée, les constantes d'adsorption des polluants en phase gazeuse diminuent en raison de la ou des couches d'eau qui occupent la surface. Les molécules organiques interagissent en premier lieu avec les molécules d'eau par interactions de type dipôles-induits pour les alcanes ou les cycles aromatiques et par liaisons hydrogène pour les molécules contenant un ou plusieurs atomes d'oxygène¹⁷⁰. Le tracé de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (voir éq. 17, page 16) de l'acétone est largement perturbé par la présence d'humidité dans le flux, comme en témoigne la Figure 1.21, adaptée de ¹⁷⁹.



Figure 1.21: Tracé de r_0 en fonction de C_0 pour l'acétone en atmosphère sèche et humide. Effet de la compétition d'adsorption. Points : données expérimentales. Ligne pleine modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Grâce à l'équation de Langmuir-Hinshelwood et aux résultats expérimentaux, ces courbes permettent de déterminer les constantes de réaction et d'adsorption, k et K respectivement. La constante d'adsorption K est donc largement diminuée par l'humidité.

L'acétone étant miscible dans l'eau, son accès à la surface et aux espèces réactives reste possible ⁴. Par contre, comme nous l'avons déjà évoqué pour le monoxyde de carbone, la constante d'adsorption de Langmuir, K (voir éq. 26, page 34), des molécules à la surface de TiO₂ est remplacée par la constante K' (éq. 38)¹⁴⁶. À ce titre, l'adsorption des polluants est diminuée en présence d'eau, de même que leur vitesse de réaction en général (éq. 26), particulièrement pour les molécules hydrophobes comme le toluène¹⁸⁰. Le coefficient d'adsorption de la 2-butanone, par exemple, est ainsi réduit de moitié en présence d'humidité¹⁷⁹.

$$K' = \frac{K}{1 + K_{H_2O}[H_2O]}$$
(38)

Quels que soient les COV considérés, lorsque l'humidité relative est supérieure à 30%, le taux de conversion diminue à cause des mono-couches d'eau formées à la surface du photocatalyseur. C'est

le cas notamment pour l'éthanol³⁹, l'acétone¹⁷⁸, l'acétaldéhyde²², le toluène¹⁸¹, l'acide acétique²², le formaldéhyde⁵¹, le 1,3-butadiène⁵¹, la 2-butanone¹⁷⁹ ou le trichloroéthylène¹⁸¹. Pourtant, aux concentrations typiques des COV dans l'air intérieur, quelques ppb, les polluants sont dégradés, malgré l'humidité, sans baisse notable de l'activité¹⁸².

Les molécules organiques ne sont pas les seules à être affectées. Il a déjà été montré que l'adsorption du monoxyde de carbone sur le TiO₂ n'est pas favorable en présence d'humidité. Même après dépôt d'un métal, les vapeurs d'eau ne sont bénéfiques à l'oxydation du CO qu'à très faible concentration, loin de celle généralement observée dans l'atmosphère (voir p.34).

4.1.3 Effets bénéfiques

L'oxydation des COV sur les photocatalyseurs est assurée par les trous et les radicaux hydroxyles. On distingue deux sites d'adsorption distincts sur TiO₂ : les sites Ti⁴⁺ et les groupements hydroxyles de surface. Les premiers sont également des pièges à électrons. Sous illumination ils sont réduits en Ti³⁺. Les molécules qui y sont adsorbées ne peuvent donc pas être oxydées directement par les trous, elles le sont par les radicaux hydroxyles. Les molécules adsorbées par liaison hydrogène sur les groupements hydroxyles peuvent par contre être oxydées directement par les trous²².

Sous illumination, les trous sont continuellement générés par excitation des électrons vers la bande de conduction. Par contre, les radicaux hydroxyles, OH•, sont issus de l'oxydation de l'eau adsorbée (dissociativement ou moléculairement) par les trous ou de la réduction de l'oxygène par les électrons en eau oxygénée. Leur renouvellement n'est possible que si une source de molécules d'eau continue d'alimenter le photocatalyseur en OH_{ads}/H₂O_{ads}. L'oxydation des molécules directement adsorbées sur les sites Ti⁴⁺ nécessite donc la présence d'eau. On peut citer comme exemple l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Leur oxydation ne démarre que lorsqu'une faible quantité d'eau est introduite dans le flux gazeux. Au contraire, l'oxydation d'un alcool, l'éthanol par exemple, adsorbé par liaison hydrogène avec les groupements hydroxyles, est impactée négativement par l'augmentation de l'humidité dans le flux. L'éthanol est déplacé dans les couches supérieures d'adsorption et son oxydation est moins efficace²². Le toluène, comme l'acétaldéhyde ou l'acide acétique, s'adsorbe sur les sites Ti⁴⁺ et son taux de conversion est améliorée par l'introduction de guelgues pourcents d'humidité dans le flux. Par contre, lorsque la concentration en vapeur d'eau devient plus importante, entre 10 et 20 %HR selon l'expérience, le taux d'oxydation de ces molécules adsorbées sur les sites Ti⁴⁺ diminue également, du fait de l'adsorption compétitive entre l'eau et les polluants, dans l'hypothèse où ils s'adsorbent sur les mêmes sites réactifs. Les COV sont présents en faible concentration, entre quelques ppb et quelques centaines de ppm, tandis que la concentration d'eau est supérieure de plusieurs ordres de grandeur (10000 ppm à 30 %HR)^{22.51}.

L'humidité permet une meilleure élimination des carbonates. Comme pour l'oxydation du monoxyde de carbone^{138.139.148.149.150}, les molécules d'eau réduisent l'accumulation de composés carbonés qui, autrement, empoisonnent la surface et désactivent le catalyseur^{32.58.183}.

On peut également rappeler que l'oxydation (photo)catalytique du monoxyde de carbone sur les métaux est favorisée par la présence d'une faible quantité d'eau, un mécanisme faisant intervenir les molécules H_2O ayant été mis en évidence (voir p.35).

L'influence de l'humidité est donc double. À faible teneur, elle favorise les réactions de photooxydation en maintenant la concentration de radicaux OH• et en limitant l'empoisonnement de la surface, sans oublier que les molécules d'eau, par l'intermédiaire des groupements hydroxyles, sont des pièges à trous. L'humidité permet donc également une meilleure séparation des charges^{10.183}. Mais l'accumulation de plusieurs couches d'eau physisorbées à la surface du photocatalyseur rend difficile l'accès des polluants aux sites réactionnels : ils doivent diffuser à travers la couche d'eau pour les atteindre. Pour la dépollution photocatalytique de l'air ambiant, c'est l'un des inconvénients majeurs.

4.2 Mélange de polluants

Le cas des mélanges de polluants est relativement peu traité dans la littérature. Pourtant, comme nous l'avons déjà évoqué sur TiO₂, **il n'y a que deux types de sites d'adsorption, les sites Ti⁴⁺ et les groupements hydroxyles**. Deux composés partageant le même mode d'adsorption sont donc nécessairement en compétition pour les sites disponibles. Un équilibre s'établit selon leur constante d'adsorption respective. Ainsi, la multiplication des molécules cibles dans le flux se fait au détriment de leur conversion. Pourtant, C. Renzi et al.¹⁸⁴ montrent que lorsque la concentration des molécules à éliminer est peu élevée, l'activité du photocatalyseur est maintenue, alors que pour W. Chen et al.¹⁸⁵, les taux de conversion sont très faibles en présence de plusieurs polluants.

Sans nécessairement mélanger les polluants dans le flux d'entrée, les problèmes d'adsorption compétitive apparaissent lors de la photo-oxydation des composés cibles. On parle plus généralement de désactivation du photocatalyseur par les intermédiaires réactionnels ou les sous-produits. L'acétaldéhyde, le formaldéhyde sont des produits de dégradation communs à de nombreux COV à courte chaîne et leur élimination est souvent l'étape cinétiquement déterminante⁶⁷. Pourtant, ils partagent les mêmes sites d'adsorption que les produits desquels ils sont issus et en limitent donc l'accès à la surface^{39.56}. C'est aussi le cas, entre autres, pour l'oxydation du toluène dont le taux de conversion est diminué par l'accumulation de sous-produits⁵⁵. La formation d'acides minéraux (CO₃²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) réduit aussi largement l'activité du photocatalyseur par occupation des sites réactionnels^{42.43.44.47.138}.

H. Einaga et al.³² ont observé la formation de monoxyde de carbone comme sous-produit de la dégradation du benzène sur TiO₂. Le dépôt de nanoparticules de Pt sur le photocatalyseur permet d'atteindre la minéralisation complète du composé aromatique. Ils se sont donc intéressés à l'influence du benzène sur la conversion du monoxyde de carbone et inversement. Lorsque chaque molécule est photo-oxydée séparément, ils obtiennent des taux de conversion de 38 % pour le benzène et de 68 % pour le monoxyde de carbone sur 1%w/w Pt/TiO₂ avec 2,2 % d'humidité. Lorsque les deux polluants sont introduits en même temps sur le photocatalyseur, leur taux de conversion baisse : 28 % pour le benzène et 7 % pour le CO. Y.H. Jan et al.¹⁸⁶, quant à eux, font état d'une meilleure élimination du monoxyde d'azote et de l'acétone lorsque ces deux molécules sont traitées simultanément sur un composite TiO₂/zéolite. L'oxyde d'azote est un accepteur d'électrons. Les sites réactionnels pour le NO et l'acétone sont donc différents. Leur élimination simultanée tend même à favoriser la séparation des charges. Le monoxyde de carbone étant également un accepteur d'électrons, on peut s'attendre à un phénomène similaire pour l'oxydation simultanée du CO et de l'acétone. Hormis ces deux références, les études de dégradation simultanée de molécules organiques et inorganiques sont rares.

Le phénomène de compétition d'adsorption est donc absolument déterminant dans le mécanisme de dépollution de l'air. L'eau est à la fois un réactif, au travers des radicaux OH•, et un poison pour les réactions de photocatalyse par occupation des sites réactionnels. Au-delà de 20 à 30 %HR, les études montrent que les effets néfastes de l'eau dominent ses effets bénéfiques. Dans les conditions habituelles d'humidité, l'activité des photocatalyseurs est réduite par la forte concentration d'eau.

De plus, les compétitions d'adsorption entre les molécules cibles ne sont pas pour autant à négliger. L'accumulation de sous-produits stables est responsable de la désactivation des photocatalyseurs, là encore par occupation des sites réactionnels. Leur élimination rapide est donc nécessaire. À ce titre, les dépôts de métaux permettent de maintenir une activité élevée dans le temps.

5. Interactions M-TiO₂

Dans les parties précédentes, il était question de l'élimination des deux polluants cibles de ce travail de thèse, le monoxyde de carbone et l'acétone et plusieurs références font état d'une meilleure activité photocatalytique des composites M/TiO₂, que ce soit pour rendre l'oxydation du monoxyde de carbone possible⁶⁸, pour améliorer la séparation des charges ou pour tirer partie des synergies entre les propriétés photocatalytiques du TiO₂ et les propriétés en catalyse thermique du métal^{32.54}.

Si, *a priori*, les points communs entre un photocatalyseur et un processeur d'ordinateur ou une diode ne sont pas évidents, ces domaines sont liés par la physique particulière des jonctions métal/semi-conducteur. S'il faut le rappeler, les matériaux employés en photocatalyse sont des semiconducteurs. Des phénomènes similaires sont donc attendus pour les composites M/TiO₂ et pour les connexions Ti/Si qui composent les microprocesseurs. C'est l'un des aspects qui illustre la pluridisciplinarité de la photocatalyse et la première partie de ce paragraphe se concentrera essentiellement sur les phénomènes électriques liés aux jonctions métal/semi-conducteur. Les méthodes chimiques, en opposition aux méthodes physiques, de dépôt de nanoparticules métalliques seront également présentées.

5.1 Intérêt des dépôts métalliques

L'étape primordiale de l'acte photocatalytique est la génération des paires électron/trou au sein des particules lorsque celles-ci sont soumises à une illumination de longueur d'onde suffisante. Une particule de TiO₂ sous illumination UV est une micro-cellule électrique. Les charges migrent depuis le cœur du cristal vers la surface pour y réagir avec les espèces adsorbées. Chaque site de réaction est une micro-électrode où a lieu, soit une oxydation par un trou, soit une réduction par un électron.

Les dépôts de nanoparticules métalliques à la surface des photocatalyseurs ont aussi pour but de catalyser la consommation des électrons. La vitesse de réaction des électrons est très nettement inférieure à celle des trous sur TiO₂¹⁸⁷. Il apparaît alors un déséquilibre, les électrons s'accumulent sur la particule et deviennent alors des centres de recombinaisons pour les trous nouvellement créés. Ainsi, pour limiter la perte de charges photogénérées, il faut accélérer la consommation des électrons. Les seules réactions qu'ils peuvent mener sont les réductions d'accepteurs d'électrons (O₂, H⁺, NO, etc.). H. Gerisher et A. Heller⁶⁸ montrent que seuls les électrons piégés en surface ont une durée de vie suffisante pour rencontrer une molécule d'oxygène. La réaction se fait donc par diffusion de cette dernière vers un électron piégé, considéré comme immobile. L'affinité de l'oxygène pour le TiO₂ étant limitée, la consommation des électrons est lente, plus encore en solution aqueuse où l'oxygène est faiblement dissous. La consommation de O₂ est effectivement supérieure sur Pt/TiO₂ que sur TiO₂ seul, pour l'oxydation photocatalytique du toluène par exemple⁵⁵. Les particules métalliques ont alors deux rôles : (i) rétablir l'équilibre des charges dans les particules de semi-conducteur par transfert des électrons et (ii) catalyser les réactions de réduction de l'oxygène par ces mêmes électrons.

C.M. Wang et al.⁶³ montrent que les réactions d'oxydation de composés organiques sont limitées par la vitesse de transfert des électrons des particules de TiO₂ vers l'oxygène dissous dans la solution. Même pour les solutions saturées en oxygène, les électrons restent sur le semi-conducteur plus d'une minute tandis que ce dernier se dépolarise rapidement s'il est partiellement couvert de palladium. Dans

une solution désaérée, ne contenant pas d'espèces réductibles par les électrons, leur accumulation sur le dioxyde de titane se manifeste par la couleur bleutée que prend le photocatalyseur¹⁸⁸. Cette concentration d'électrons se traduit par l'apparition d'une bande d'adsorption à 675 nm caractéristique des électrons piégés, sous forme de Ti³⁺, par les cations Ti⁴⁺ de la maille. V. Subramanian et al.¹⁸⁹ observent la disparition de cette bande lorsque des particules colloïdales d'or sont ajoutées à la solution et se déposent sur le photocatalyseur, signe que les électrons sont transférés à la particule métallique. La résonance électronique de spin (ou *Electron Spin Resonance*, ESR) permet de suivre la concentration des cations Ti³⁺ dans le TiO₂ sous illumination UV. M. Anpo et M. Takeuchi¹⁹⁰ montrent grâce à cette technique que très peu d'électrons restent piégés sur TiO₂ après dépôt de particules de platine par rapport au semi-conducteur seul (voir Figure 1.22). Pour conclure, le dopage du TiO₂ par un métal de transition ou un métal noble accroît la durée de vie des charges photo-générées⁶⁴ et augmente la densité de courant mesurée⁶⁶, en d'autres termes, permet une meilleure séparation des charges et diminue le taux de recombinaison⁸.



UV Irradiation time / min

Figure 1.22: Croissance de l'intensité du signal ESR des ions Ti³⁺ photoformés sur Pt/TiO₂ et sur TiO₂ seul

Les composites M/TiO_2 sont donc des micro-cellules photo-électrochimiques où l'anode est la particule de TiO_2 et la cathode le dépôt métallique à sa surface. Le contact entre un métal et un semi-conducteur appartient au monde de la micro-électronique et les connaissances de ce domaine sont applicables, dans une certaine mesure, à la photocatalyse.

<u>N.B.</u> : Pour tout ce qui suit, et jusqu'à la section 5.3 (exclue), les phénomènes abordés sont expliqués en absence d'illumination et donc de charges photo-générés. Il n'est question que de conductivité intrinsèque du TiO_2 .

Les propriétés électroniques d'un métal sont déterminées par son travail d'extraction (Θ_M) et la position de son niveau de Fermi (E_F^M). Pour les semi-conducteurs, les grandeurs importantes sont l'affinité électronique (χ_{SC}), la position de ses bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}) et le type de porteurs majoritaires : les électrons pour les semi-conducteurs de type n et les trous pour les semi-conducteurs de type n et les trous pour les semi-conducteurs de type p. Cette dernière caractéristique détermine la position du niveau de Fermi (E_F^{SC}) dans la bande interdite.

En mettant en contact un métal et un semi-conducteur, l'équilibre thermodynamique impose que

le potentiel chimique des deux matériaux soit égal, c'est-à-dire que les niveaux de Fermi doivent être égaux. L'équilibre se fait par transfert électronique d'un côté de la jonction à l'autre. Le sens de ce transfert est déterminé par la différence entre le travail d'extraction du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur. Les quatre cas de figure possibles sont illustrés dans la Figure 1.23¹⁹¹.

Le TiO₂ étant un semi-conducteur de type n¹⁹², ce sont particulièrement les situations (a) et (b) qui nous intéressent. **En (a), cas où** $\Phi_{M} > \chi_{sc}$, les électrons migrent, dans un premier temps, du semiconducteur vers le métal pour assurer l'équilibre des niveaux de Fermi. Dans le semi-conducteur, une zone de charges d'espace se forme d'où les électrons sont exclus, **une courbure de bande apparaît** et une barrière s'oppose au flux électronique du semi-conducteur vers le métal. Les électrons doivent atteindre une énergie $e\Theta_{SB}$ pour poursuivre leur migration (SB comme *Schottky Barrier*). C'est le principe à l'origine des diodes de Schottky. Une fois l'équilibre atteint, le courant passe sans obstacle du métal vers le semi-conducteur, mais il faut fournir de l'énergie aux électrons pour les faire circuler dans le sens inverse. L'extension de la zone de charge d'espace est inversement proportionnelle à la densité de porteurs de charge.



Figure 1.23: Jonction métal/semi-conducteur ; les différents cas de figure

En (b), la situation est inverse : $\Phi_M < \chi_{sc}$. Pour établir l'équilibre les électrons circulent, dans un premier temps, du métal vers le semi-conducteur et forment une zone d'accumulation à l'interface. La jonction est ohmique.

Pour un semi-conducteur de type p, les conclusions sont inversées.

Ces schémas sont valables à l'équilibre thermodynamique pour des surfaces parfaites en absence d'illumination. Le dépôt d'un métal, de type Pt ou Au, sur TiO₂ correspond à la situation (a) puisque le TiO₂ est un semi-conducteur de type n dont l'affinité électronique χ_{sc} est de 3,9 eV¹⁹³ et le travail d'extraction des métaux habituellement employés est proche de 5 eV (voir Tableau 4).

Métal	Travail d'extraction (eV)	Référence
Pd	5,12	198
Pt	5,6	193
Ni	4,96	191
Au	4,83	191
Cu	4,49	191
Ag	4,33	191

Tableau 4: Travail d'extraction de quelques métaux

La théorie des jonctions métal/semi-conducteur, pour les métaux les plus couramment utilisés avec TiO₂, conclut donc à l'établissement d'une zone de charges d'espace à la périphérie des particules métalliques. Par conséquent, à l'équilibre, les trous peuvent migrer vers le métal, dans la zone de charge d'espace, mais les électrons en sont tenus à l'écart et s'accumulent sur le TiO₂¹⁹⁴. Les dépôts sont alors des centres de recombinaison, ce qui est exactement l'inverse de ce qui est mesuré expérimentalement. Cette incohérence trouve cela dit quelques explications, détaillées ci-dessous.

5.2 Contact ohmique

Des premières observations¹⁹⁵ font état d'une diminution du travail d'extraction des métaux appartenant au groupe du platine par adsorption d'hydrogène. Le contact Pt/TiO₂ devient alors ohmique (cas (b) dans la Figure 1.23). La nature du contact peut donc être influencée par l'adsorption de molécules. De cette propriété découlent les capacités de détection de gaz de ces jonctions métal/SC^{196.197.198}. Dans cette configuration les électrons s'accumulent à l'interface métal/SC et créent un champ électrique qui repousse les trous, ce qui diminue le taux de recombinaison (Figure 1.24⁸).

G.A. Hope et A.J. Bard¹⁹⁴ ont démontré également que le contact Pt/TiO₂ ne forme une barrière de Schottky que sur une surface parfaite de TiO₂. Les défauts physiques, joints de grain, irrégularités, ainsi que les défauts chimiques, comme les lacunes, sont autant de facteurs augmentant la concentration des états d'interface. Ceux-ci éloignent le contact de l'idéalité et soit les électrons peuvent traverser la barrière de Schottky par transport tunnel, soit cette dernière est purement et simplement annulée¹⁹³. Le TiO₂ habituellement employé, sous forme de nanoparticules, possède une forte densité d'états d'interface et après dépôt du métal, le contact semble être ohmique, à l'inverse de la théorie et les électrons peuvent circuler librement du SC vers le métal qui possède une affinité électronique plus élevée.



Figure 1.24: Représentation qualitative des lignes de potentiel électrique au sein d'une particule de semi-conducteur intrinsèque décorée d'ilots métalliques après adsorption d'hydrogène (contact ohmique).

5.3 Barrière de Schottky sous illumination

L'autre hypothèse est que la barrière de Schottky se forme bel et bien à l'interface métal/semiconducteur, mais que les électrons photo-générés ont une énergie suffisante pour la franchir et accéder au métal. Pour ce faire, il faudrait que le niveau de Fermi du semi-conducteur soit proche du niveau de la barrière¹⁹⁴. Les travaux de P. Pichat et al.^{134.199}, puis quelques années plus tard, de V. Subramanian et al.¹⁸⁹, indiquent que ce phénomène se produit effectivement. Lorsque le métal et le semi-conducteur sont à l'équilibre, leurs niveaux de Fermi coïncident. Mais sous illumination des électrons sont promus de la bande de valence à la bande de conduction et le niveau de Fermi du semi-conducteur est légèrement déplacé, ce qui rompt l'équilibre précédemment établi. Un nouveau transfert électronique au profit du métal se produit pour égaler les potentiels chimiques (voir Figure 1.25). Malgré la barrière de Schottky, le passage des électrons du semi-conducteur au métal reste possible, dans le cas où $\phi_M > \chi_{SC}$.



Figure 1.25: Rupture de l'équilibre des potentiels chimiques sous illumination à la jonction métal/semi-conducteur

Pour résumer, l'équilibre établit hors illumination est rompu lorsque des électrons sont promus de la bande de valence à la bande de conduction et les métaux jouent donc bien le rôle de piège à électrons et participent à la séparation des charges photo-générées.

5.4 Co-catalyseur

Cependant, les hypothèses étudiées au cours des deux sous-parties précédentes ne considèrent que des équilibres alors que le système catalytique est dynamique et par définition hors équilibre.

Dans un cas concret, le métal joue le rôle de cathode et réduit les accepteurs d'électrons. Le métal est lui-même un élément actif et il catalyse la consommation des électrons. Comme nous l'avons déjà évoqué, cette étape est la réaction cinétiquement déterminante dans le processus de photocatalyse^{63.68}. Même en présence d'accepteurs d'électrons adéquats, le transfert depuis les particules de TiO₂ vers la molécule adsorbée peut être lent. La présence de la particule métallique aide à équilibrer les vitesses de réaction des charges photo-générées. L'accumulation des électrons sur le semi-conducteur est ainsi limitée, tout comme la probabilité des recombinaisons. J.S. Curran et D. Lamouche²⁰⁰ défendaient déjà en 1983 l'idée que le principal rôle du dépôt métallique est d'assurer le transport des électrons vers la solution dans le cas de la photo-électrolyse de l'eau.

La théorie des jonctions métal/semi-conducteur développée jusqu'à maintenant fait l'hypothèse que, dans notre cas, les électrons migrent du semi-conducteur vers le métal où ils sont stockés, ce qui permet d'équilibrer les niveaux de Fermi des deux matériaux. Or, le métal catalyse la consommation des électrons, ceux-ci sont donc transférés vers des molécules acceptrices d'électrons adsorbées à sa surface et ils ne s'y accumulent pas²⁰¹. Là encore, un équilibre s'établit entre le nombre de charges transférées par le semi-conducteur et le nombre de charges consommées. Si le métal accepte plus d'électrons qu'il n'en transfert, ceux-ci s'accumulent et les niveaux de Fermi s'équilibrent avec le temps lorsque l'illumination est prolongée. Par contre, dans le cas contraire, lorsque les électrons sont plus rapidement transmis qu'ils ne sont acceptés, ils ne s'accumulent pas et l'équilibre des niveaux de Fermi n'est jamais atteint.

A. Wood et al.²⁰² ont comparé les propriétés de différents métaux déposés sur ZnO. Leurs expériences sont menées dans l'éthanol. Sous illumination, le ZnO produit des trous et des électrons. Les premiers sont rapidement consommés par le solvant, les derniers sont transférés aux particules métalliques. Le co-catalyseur est donc continuellement abreuvé de charges mais l'équilibre des niveaux de Fermi est lent à s'établir car celles-ci sont parallèlement consommées par l'électrolyte. Une fois l'équilibre établi, le transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal s'arrête et les électrons s'accumulent également sur le semi-conducteur jusqu'à ce que la vitesse de recombinaison des charges égale leur vitesse de photo-génération. Après arrêt de l'illumination, les particules métalliques se déchargent lentement. Pour les dépôts d'argent, cela peut prendre jusqu'à quelques heures en absence d'oxygène dissous. Par contre le platine ne stocke pas les électrons, ils sont consommés plus vite qu'ils ne sont transférés à travers la jonction métal/semi-conducteur. Ils ne s'accumulent ni sur le métal, ni sur le ZnO. Le platine joue le rôle de contact ohmique entre la solution et le photocatalyseur¹⁸⁹.

Ainsi, le métal choisi comme co-catalyseur devra avoir un travail d'extraction supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur ($\Theta_M > \chi_{SC}$) et catalyser efficacement les réactions de réduction pour transmettre les électrons au milieu. Une barrière de Schottky s'établit entre le métal et le semiconducteur à l'équilibre, mais les défauts à la surface de ce dernier et l'influence de l'atmosphère sur le travail d'extraction du métal l'attenuent, rendant ainsi le transport tunnel à travers celle-ci très probable. Sous illumination, le niveau de Fermi du semi-conducteur est ré-haussé et les électrons recommencent à migrer vers le métal, d'autant plus qu'en conditions expérimentales celui-ci les transfert au milieu en catalysant les réactions de réduction. À ce titre, le platine, le palladium et l'or sont de très bons candidats²⁰³. De plus, comme nous l'avons déjà vu pour l'oxydation du monoxyde de carbone ou pour celle de l'acétone, la particule métallique elle-même catalyse l'élimination des polluants¹⁰⁶, celle des sous-produits²⁰⁴ ou encore stabilise les espèces réactives²⁰⁵.

5.5 Dépôts des particules métalliques

Comme G.A. Hope et A.J. Bard¹⁹⁴ l'ont déjà montré il y a plus de 20 ans, la qualité de l'interface entre le semi-conducteur et le métal est d'importance primordiale pour les propriétés de la jonction et par conséquent du système photocatalytique. Les méthodes de dépôt sont donc particulièrement déterminantes. On peut les séparer en deux familles : les méthodes physiques et les méthodes

chimiques. L'ablation laser, la pulvérisation cathodique, la pulvérisation d'ions, le dépôt plasma sont des exemples de techniques qui appartiennent à la première catégorie. Pour une application en photocatalyse, elles restent marginales et ne seront pas détaillées ici. La catalyse en général, et la photocatalyse en particulier, est un domaine nettement plus proche de la chimie que de la physique et on peut imaginer que ces techniques sont peu employées pour cette raison, en plus, certainement d'une question de coût si l'on travaille avec des quantités de catalyseur importantes. Les méthodes chimiques de dépôt sont néanmoins nombreuses et les exemples donnés ne sont certainement pas exhaustifs, ce sont simplement les plus couramment employées.

Nous verrons également que les particules métalliques modifient la surface du semi-conducteur, aussi bien électroniquement que physiquement, mais il ne faut pas en altérer les propriétés, c'est pourquoi il existe généralement une teneur optimale de dépôt. Les différentes méthodes chimiques de dépôt visent à réduire en solution un sel métallique à la surface du support. Elles varient cependant dans leur mise en œuvre.

5.5.1 Imprégnation

La méthode la plus courante est l'imprégnation. Le sel métallique est dissous dans le volume minimal de solution nécessaire pour mouiller tout le support, sous forme de poudre. La phase liquide est ensuite évaporée. Le sel métallique est donc déposé sur le semi-conducteur et la poudre séchée est réduite à température moyenne (typiquement 473 K), sous hydrogène^{206.207}.

Si l'imprégnation est une technique simple, elle n'est pas adaptée à toutes les situations. Elle est couramment employée pour le platine²⁰⁸ ou le palladium²⁰⁹ par exemple mais donne de très mauvais résultats pour l'or, qui est beaucoup plus sensible à la taille des particules^{107,210}. Par imprégnation, les particules d'or tendent à s'agréger fortement à cause de la mauvaise élimination des contres ions du sel HAuCl₄. Des ponts Au-Cl-Au favorisent l'agrégation des particules²¹¹.

5.5.2 Déposition précipitation et échange anionique

La déposition précipitation est spécialement adaptée aux dépôts d'or²¹². Un sel d'or, HAuCl₄, est dissous dans l'eau et selon le pH de la solution il prend plusieurs formes successives : $[Au(OH)_xCl_{1-x}]^-$ avec $1 \le x \le 4^{213}$. À pH=8, l'or précipite sous forme de Au(OH)₃ et se dépose sur le support. Le complexe est ensuite réduit par calcination sous air.

L'échange anionique direct repose sur un principe similaire. Le complexe [Au(OH)_xCl_{1-x}]⁻ étant chargé négativement, le pH est ajusté par rapport au point isoélectrique du support pour que celui-ci soit chargé positivement et qu'il attire le complexe électrostatiquement. Après filtration, le support est lavé avec une solution basique pour éliminer les ions Cl⁻ de la sphère de coordination du métal. L'échantillon est ensuite calciné sous air pour obtenir le métal réduit.

Ces deux méthodes, particulièrement adaptées aux dépôts d'or, aboutissent à des dispersions élevées. La taille des particules est généralement comprise entre 2 et 5 nm.

5.5.3 Photo-déposition

Il est également possible de réduire les sels métalliques directement en solution et ainsi rendre

facultative l'étape de traitement thermique souvent responsable de la croissance des particules. On a alors un mécanisme de germination-croissance²¹⁴ qui se décompose en deux phases. Au cours de la première, la germination, des agrégats se forment par collision statistique entre des amas de quelques atomes et d'autres amas ou des atomes isolés. Si ces agrégats atteignent une taille critique (t_c), ils deviennent stables et sont alors des germes pour la deuxième phase : la croissance. Les amas stables poursuivent leur grossissement par collision avec d'autres particules. Par contre, si l'agrégat n'atteint pas la taille critique, il se redissout et le processus recommence.

Selon ce mécanisme, lorsque la quantité de matière est limitée, ce qui est typiquement le cas des méthodes de dépôt décrites ci-dessous, plus le nombre de germes formés au cours de la première étape est important, plus les particules finales seront petites.

Sous illumination, les photocatalyseurs peuvent générer des électrons au pouvoir réducteur élevé. La photo-déposition met à profit cette propriété pour réduire directement le métal à la surface du semi-conducteur⁶⁰. À température ambiante, le support est mélangé en solution au sel métallique et à un agent sacrifiel (composé organique, comme le méthanol par exemple). Sous illumination, les trous photogénérés vont oxyder ce dernier et, en parallèle, les électrons réduisent le sel métallique en contact avec la surface. L'agent sacrificiel consomme les trous pour diminuer les recombinaisons de charges.

5.5.4 Réduction chimique

Une alternative à l'illumination de la solution, ou à une réduction thermique du sel, est d'employer un réducteur en solution, comme SnCl₂, H₂C₂O₄ ou NaBH₄. Plus celui-ci est puissant, plus le nombre de germes formés lors de la première étape de germination-croissance est important et plus le métal est finement dispersé²¹⁵. Les sels métalliques dissous en solution sont mis en contact avec le support puis réduits par l'ajour du sel réducteur en large excès.

La méthode de réduction chimique est également employée pour la formation de particules colloïdales. Une émulsion est réalisée par mélange d'une phase aqueuse et d'une phase organique et le sel métallique est dissous dans la phase minoritaire, elle-même dispersée finement dans la phase majoritaire²¹⁶. Ensuite, il est réduit par addition d'un réducteur⁶⁶. Une fois formées, les particules colloïdales sont déposées sur le semi-conducteur par électrophorèse²¹⁷.

Pour contrôler la taille des particules dans les méthodes de réduction directe, il est possible d'ajouter à la préparation des polymères en solution pour limiter la croissance des particules : CTAB²¹⁸, PEG²¹⁹, PDDA²¹⁵ ou PVA²²⁰, par exemple. Il est en effet important d'obtenir des dépôts avec un rapport surface/volume important pour augmenter leur activité catalytique mais aussi leur capacité à stocker les électrons¹⁸⁹.

Finalement, le choix d'une méthode de dépôt est guidé par l'application visée et le métal employé^{208,210,221}. Pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone, A.V. Vorontsov et al.⁵⁸ montrent par exemple que la réduction chimique de platine sur TiO₂ est plus efficace que la photo-déposition. Dans le premier cas, les énergies d'activation mesurées sont, respectivement, de 38,1 kJ/mol et de 13,3 kJ/mol pour l'oxydation thermique et l'oxydation photocatalytique de l'acétone contre 84 kJ/mol et 10 kJ/mol pour les échantillons préparés par photo-déposition. De plus, dans le cas des alliages, le choix des précurseurs métalliques et de la méthode de déposition possèdent une influence très forte sur la structure finale de particules bi-métalliques^{222,223,224}.

5.6 Teneurs optimales

Quelle que soit la méthode employée, lorsque la teneur en métal augmente, il existe un seuil critique à partir duquel l'activité photocatalytique du composite métal/semi-conducteur diminue. Selon les réactions, ce seuil varie, mais de manière générale, quelle que soit l'expérience, il est au maximum de 2 % en masse (voir Tableau 5 pour plus de détails).

Ce phénomène a plusieurs causes. Un premier constat qualitatif est que plus la teneur en métal est importante, plus la surface du semi-conducteur est encombrée et l'absorption de lumière diminue²⁰³. Les particules métalliques germent sur les vacances d'oxygène de la surface¹³⁶, les sites Ti³⁺. Ce sont aussi des sites actifs qui participent aux réactions. En diminuer la concentration revient donc à diminuer la réactivité du TiO₂ lui-même. De plus, la taille des particules augmente généralement avec la quantité déposée. Elles deviennent alors des centres de recombinaison^{225,226}. Y. Nakato et al.²²⁷ définissent ce que serait une électrode parfaite pour la séparation des charges : un semi-conducteur intrinsèque sur lequel est déposé un métal sous forme de nanoparticules d'environ 5 nm de diamètre et espacées d'environ 20 nm. La courbure de bande générée par la jonction métal/semi-conducteur est très localisée et affecte le semi-conducteur sur une sphère de rayon équivalent à la taille du dépôt métallique. Si ces particules sont plus rapprochées ou plus étendues elles peuvent devenir des centres de recombinaison, ce qui est confirmé par W. Choi et al.⁶⁴. La teneur optimale est un équilibre entre le nombre de sites de piégeage et leur proximité, qui conduit à la recombinaison non-désirée des charges par effet tunnel.

Dépôt optimal	Photocatalyseur	Expérience	Référence
1%	Pt/TiO ₂	Photo-hydrolyse de l'eau	9
2%	Au/TiO ₂	Photo-hydrolyse de l'eau	59
0,3%	Pt/TiO ₂	Oxydation photocatalytique du CO	225
0,1~0,8 %	Pd,Pt ou Au /TiO ₂	Oxydation photocatalytique de colorants organiques	203
2%	Au/TiO ₂	Mesure de photo-courant	66
0,1%	Pt/TiO ₂	Oxydation photocatalytique d'acétone	58
0,8%	Pt/TiO ₂	Oxydation catalytique du formaldéhyde	70
0,2~0,3 %	Pt/TiO ₂	Oxydation photocatalytique de l'éthanol	54

Tableau 5: Teneur optimale de métal déposé sur TiO₂ pour quelques réactions

Le dépôt d'un métal à la surface du photocatalyseur est bénéfique en premier lieu pour la séparation des charges. L'ilot métallique est un piège à électron. Il réduit donc leur concentration sur le semi-conducteur et diminue ainsi le taux de recombinaison. En plus de les piéger, le métal catalyse également leur transfert vers les accepteurs d'électrons adsorbés à sa surface. Et, finalement, les particules métalliques possèdent aussi des propriétés catalytiques et des synergies existent entre l'oxydation photocatalytique sur TiO₂ et l'oxydation thermique sur le métal.

Afin que les électrons migrent depuis le semi-conducteur vers le métal, ce dernier doit être choisi tel que $\Theta_M > \chi_{SC}$. Idéalement, le diamètre des particules déposées est inférieur à 5 nm. Parmi les méthodes présentées, l'imprégnation et la réduction chimique sont simples à mettre en œuvre et permettent d'obtenir la taille de particule souhaitée.

L'image de la barrière de Schottky à l'équilibre est, par contre, peut-être mal adaptée à la description du système métal/semi-conducteur sous illumination. Si elle se forme bien, son importance est atténuée par différents facteurs :

- Les imperfections à l'interface permettent aux électrons de passer du semi-conducteur au métal par transport tunnel, malgré la présence de la barrière de Schottky
- La photo-génération des charges élève le niveau de Fermi du semi-conducteur et les électrons ont l'énergie suffisante pour passer de la bande de conduction du semi-conducteur au métal
- Les électrons ne s'accumulent pas sur le métal, ils réagissent avec les espèces qui y sont adsorbées et l'équilibre s'établit très lentement, si tant est qu'il s'établit

6. Dépôts de particules bi-métalliques

Les composés bi-métalliques offrent des propriétés nouvelles, par rapport aux particules métalliques, et trouvent des applications dans de nombreux domaines techniques et scientifiques, en particulier en catalyse, en magnéto-optique, en microélectronique, en électrochimie ou en métallurgie.

Comprendre les principes régissant l'organisation structurelle et chimique de la surface de ces matériaux et leur réactivité est primordial pour en maîtriser les propriétés. Si le domaine de la catalyse s'est intéressé aux alliages dès la fin des années 40^{228,229,230}, ce n'est qu'à partir des années 60-70 qu'ils ont connu un véritable essor, poussés par la recherche pétrochimique^{231,232,233} et aussi par le développement de techniques de caractérisations nouvelles^{111,234,235}. Bien plus nombreuses encore aujourd'hui, et épaulées par la puissance des simulations numériques, elles permettent une très bonne compréhension de l'organisation des alliages à l'échelle atomique, même lorsqu'il s'agit de dépôts de dimension nanométrique. Les informations, essentiellement empiriques, disponibles dans la littérature mettent en relation les propriétés structurelles, électroniques et chimique particulières aux surfaces bi-métalliques. Les concepts d'**effet de ligand** et d'**effet d'ensemble** ont ainsi été formulés pour expliquer les spécificités des catalyseurs bi-métalliques en terme de sélectivité et d'activité²³⁶. La création de nouveaux matériaux aux propriétés structurelles, électroniques et chimiques et chimiques que nous allons explorer au cours des paragraphes suivants.

Tout au long de cette partie, et dans l'ensemble de ce manuscrit, le terme « alliage » est employé couramment. Il est pris dans son sens le plus général tel qu'énoncé par V. Ponec et G. Bond²³⁷ : « ... le terme d'alliage décrit tout système métallique contenant deux composants ou plus, quel que soit leur degré de mélange ou la disposition précise des atomes le constituant ».

6.1 Structure

La problématique qui nous intéresse principalement ici est celle de l'organisation de la surface des particules bi-métalliques. La composition chimique des dernières couches atomiques contrôle, en effet, les propriétés de surface de l'alliage. Les phénomènes de ségrégation de surface sont d'ailleurs courants^{238,239,240,241,242}. Ainsi, la composition de la surface des particules peut largement différer de celle du cœur. On parle alors de structure cœur/écorce ou « *core/shell* ». Mais tous les alliages ne présentent pas nécessairement de ségrégation de surface.

6.1.1 Particules core/shell

Le premier paramètre à prendre en considération est la force de la liaison inter-métallique. Pour un composé bi-métallique AB, si les liaisons A-B sont plus fortes que la moyenne des liaisons A-A + B-B, la formation de la liaison A-B est favorisée thermodynamiquement, c'est un alliage exothermique. Généralement, les alliages exothermiques forment des composés ordonnés en dessous d'une température critique et désordonnés au-dessus. À l'opposé, les alliages endothermiques, ceux pour lesquels la formation de liaisons hétéro-atomiques A-B n'est pas favorable par rapport aux liaisons homo-atomiques A-A et B-B, privilégient des solutions solides au dessus d'une température critique (dépendant de la composition de l'alliage) et présentent une tendance à la séparation de phase en dessous de cette température critique²⁴³.

Que l'alliage soit endothermique ou exothermique, la composition de la surface n'est pas nécessairement identique à celle du volume. Créer une surface requiert une certaine énergie. Afin de la minimiser, les atomes possédant l'énergie de surface la plus faible migrent pour peupler la dernière couche atomique. Trois paramètres régissent la composition des couches externes d'une particule bimétallique :

- L'énergie de surface des atomes
- Le rayon atomique des atomes
- L'enthalpie de mélange

A. Rapallo et G. Rossi^{244.245} ont ainsi publié une série de deux études sur la stabilisation de structures bimétalliques. Ils s'intéressent en particulier à l'écart de taille entre les atomes composant les alliages. Ils montrent ainsi, grâce à une méthode de simulation numérique, que lorsque la différence de rayon atomique est supérieure à 10% l'espèce ayant le rayon atomique le plus important est toujours repoussée à la surface. L'enthalpie de ségrégation est alors dominée par la tension de maille.

S.H. Overbury et al.²⁴⁰, d'un autre côté, se sont strictement intéressés à l'énergie de surface des atomes. Ils développent dans leur article une méthode simple de minimisation de l'énergie libre du système, précurseur des méthodes numériques qui fourniront des résultats plus précis une vingtaine d'années plus tard^{245.246.247.248.249}. Ils prouvent également que l'énergie de surface des atomes est corrélée à des grandeurs facilement mesurables comme la chaleur latente de vaporisation ou de sublimation des métaux.

Ces deux articles montrent donc que l'on peut prédire l'enrichissement de la surface en un composé à partir de données thermodynamiques déjà bien renseignées. Cela dit, ces modèles ont depuis été largement affinés et E. Christoffersen et al.⁸⁶ ont publié une synthèse très complète des énergies de ségrégation de l'ensemble des métaux de transition. Ces résultats, tirés d'une étude de A.V. Ruban²⁵⁰, sont résumés dans la Figure 1.26⁸⁶. Lorsque l'énergie de ségrégation de l'impureté dans le métal hôte est positive, les impuretés restent dans le cœur et lorsqu'elle est négative, les impuretés sont ségrégées à la surface. L'énergie de ségrégation est proportionnelle à la différence des énergies de surface, qui sont elles-mêmes proportionnelles aux énergies cohésives.

Énergie de cohésion

C'est l'énergie requise pour arracher entièrement une unité de volume de molécules à ses voisins et l'éloigner à l'infini, c'est en d'autres termes l'énergie de vaporisation divisée par le volume molaire de l'espèce en question.



Figure 1.26: Énergie de ségrégation de surface d'un métal (impureté) dans une surface compacte d'un métal hôte.

Finalement, le caractère endothermique ou exothermique de l'alliage s'exprime dans l'agencement successif des couches métalliques. La structure d'un alliage exothermique est oscillante, c'est-à-dire que si la surface est enrichie en A, la deuxième couche le sera en B, la troisième en A, et ainsi de suite jusqu'à retrouver la composition du volume. On retrouve ici le fait que les liaisons A-B sont plus favorables que les liaisons A-A ou B-B dans un alliage exothermique. Généralement, ces oscillations ne se poursuivent pas au-delà de quelques couches atomiques. À l'opposé, dans un alliage endothermique, il y a un gradient de concentration entre la surface enrichie en une espèce et le volume. La première situation, où la surface d'un alliage exothermique est riche en un composant, est très bien représentée par des simulations numériques.

Les écarts de composition par rapport à la teneur nominale ne s'expriment donc que sur quelques couches atomiques. F. Tao et al.²⁵¹ définissent ainsi les dimensions typiques pour une structure *core/shell* :

- Shell : les trois ou quatre premières rangées atomiques, pour une profondeur d'environ 0,7 nm
- Core : intérieur de la structure, zone où la composition métallique est stable, à partir de 1,6 nm environ
- Entre 0,7 et 1,6 nm on parle de zone de transition

Ces mesures sont données pour des particules bi-métalliques de Rh-Pd ou Pt-Pd, les bornes proposées ici peuvent légèrement varier pour d'autres compositions bi-métalliques.

6.1.2 Écarts à ce modèle

Aussi précis que soit ce modèle, il n'en reste pas moins que de nombreux exemples dans la littérature y apportent des contradictions expérimentales ou numériques. S'il semble générer un

consensus, il n'est pas assez complet pour décrire avec précision tous les cas de figure possibles. Il n'en reste pas moins vrai, mais d'autres facteurs que la taille des atomes ou leur énergie de surface entrent en ligne de compte.

Premièrement, jusqu'ici il n'a pas été question d'atmosphère. Toutes les hypothèses faites précédemment sont développées pour le vide. L'adsorption de molécules à la surface des alliages va modifier les équilibres pré-établis^{251.252.253}. Le cas le plus commun est l'adsorption d'oxygène, autrement dit la corrosion de la surface. A. Dianat et al.²³⁹ ont étudié la ségrégation pour les composés PtPd et CoCr et l'influence de l'adsorption d'oxygène par simulation numérique en créant une modélisation basée sur le premier principe de la thermodynamique. En présence d'une mono-couche d'oxygène, le métal le moins noble (Pd ou Cr dans les exemples PdPt et CoCr) est très fortement ségrégé à la surface, car il forme des oxydes plus stables.

Dans le cas de PtPd, le phénomène naturel est simplement amplifié. Hilaire et al.²⁵³ montrent par analyse XPS que la surface traitée à 873 K sous atmosphère oxydante est plus ségrégée que la surface traitée à 773 K, qui est elle-même plus ségrégée que la surface non oxydée, et ce, quelle que soit la composition de l'alliage. F. Tao et al.²⁵¹, en faisant varier la composition de l'atmosphère entre réductrice (NO+CO) et oxydante $(NO \text{ ou } O_2)$, parviennent à inverser sélectivement la ségrégation de particules composées à 50% de rhodium et à 50% de palladium. En atmosphère réductrice, la surface est riche en palladium tandis qu'en atmosphère oxydante, elle est riche en rhodium ou plutôt en oxyde de rhodium pour être plus précis. La raison de cette oscillation est simple. La tension de surface du palladium est plus faible que celle du rhodium. En atmosphère réductrice, lorsque les éléments sont à l'état métallique, celui dont l'énergie de surface est la plus faible, le Pd, est ségrégé. En atmosphère oxydante, la force motrice de la restructuration de la surface est le fait que l'oxyde de rhodium est plus stable que celui de palladium. Par contre, en raison de la difficulté à oxyder le platine, les mêmes expériences réalisées sur PdPt confirment que la surface est toujours composée majoritairement de palladium. T. Maillet et al.²⁵⁴ précisent que la nature du support est primordiale. La ségrégation sélective des particules RhPd est inversée sur Al₂O₃ : le Pd est ségrégé à la surface en milieu oxydant, du fait de la diffusion de Rh³⁺ dans le support, et le Rh est ségrégé à la surface en milieu réducteur.

Deuxièmement, les échanges électroniques qui se produisent lorsque deux métaux sont mis en contact ne sont pas pris en compte dans le modèle évoqué dans le paragraphe précédent. Dans la même publication, A. Dianat et al.²³⁹ prédisent un comportement inattendu des alliages PdPt : la ségrégation est également fonction de la composition de l'alliage. Ceux riches en Pd présentent une ségrégation de Pd à la surface tandis que les alliages riches en Pt présentent une ségrégation de Pt à la surface. Le platine étant plus électronégatif que le palladium ($\chi_{Pt} = 2,28$ et $\chi_{Pd} = 2,20$ sur l'échelle de Pauling), il aura tendance à attirer à lui une partie de la densité électronique autour du palladium. Les auteurs estiment ce transfert à 0,1 électron/atome dans leur simulation. Ils utilisent la théorie de Friedel pour expliquer l'inversion de ségrégation²⁵⁵. D'après cette théorie, pour les systèmes métalliques dont la bande d est plus qu'à moitié remplie, l'énergie de surface diminue avec l'augmentation de la densité électronique. Le transfert d'électrons d du palladium vers le platine réduirait ainsi l'énergie de surface de la particule bi-métallique et des structures où le platine est ségrégé seraient stables malgré le fait que le palladium possède une énergie de surface plus faible (1640 mJ/m² contre 2030 mJ/m² ²³⁹).

Finalement, il ne faut pas oublier que ce modèle est entièrement construit sur des concepts thermodynamiques. Or, les réactions chimiques dépendent à la fois de la thermodynamique et de la

cinétique et la création de liaisons hétéro-métalliques n'est qu'un cas particulier de réaction chimique.

De nombreux articles font ainsi état de la synthèse sélective de structures hors-équilibre thermodynamique^{224.256.257.258}. Ainsi, la co-réduction chimique de deux métaux en solution peut mener à des structures inédites basées sur la différence de vitesse de réduction.

Prenons la formation de particules bi-métalliques colloïdales par exemple. Typiquement, des sels de deux métaux sont dissous en solution aqueuse et la création des particules est initiée par l'introduction d'un agent réducteur, NaBH₄ par exemple. La première étape de la formation des particules colloïdales est la constitution des germes. Les atomes du métal réduit le plus rapidement vont s'agréger pour former une structure stable de taille supérieure à la taille critique de nucléation. Les atomes métalliques ensuite formés vont grossir les germes créés à l'étape initiale. Donc, si la vitesse de réduction des deux métaux est différente, celui qui est réduit en premier forme les germes sur lesquels va s'agréger le deuxième métal et ainsi former des particules *core/shell* hors équilibre thermodynamique. S. Devarajan et al.²⁵⁶ préparent de cette manière des particules Au(*core*)/Pd(*shell*) et Au(*core*)/Pt(*shell*) dont la structure est dictée par la vitesse relative de réduction d'un métal par rapport à l'autre tandis que dans les mêmes conditions les composés AuAg forment des alliages. Cet exemple se retrouve dans d'autres études^{224,257,258,259}.

Dans le même ordre d'idée, le dépôt contrôlé d'un métal sur un autre peut donner le même type de structure sélective. Ainsi, Y. Wang et N. Toshima²⁶⁰ font état de profondes modifications des propriétés de surface de particules métalliques sur lesquelles ils déposent une à deux mono-couches d'un autre métal. Pour que cela soit réalisable, il faut que le deuxième métal ait un potentiel rédox inférieur au premier et qu'il s'adsorbe stablement à sa surface avant d'être lentement réduit. Si les potentiels rédox ne sont pas adaptés (cas du dépôt de Pt sur Pd), H₂ est utilisé comme agent sacrificiel.

M. Arenz et al.²⁶¹ complètent ce tableau en rappelant que dans le cas d'une mono-couche de Pd déposée sur une particule de Pt, les deux métaux expriment leurs propriétés. Par exemple, l'adsorption de CO sur cette nouvelle surface suivie par spectroscopie infra-rouge donne deux pics autour de 2070 cm⁻¹ et 1920 cm⁻¹ pour la vibration de la liaison C-O lorsque la molécule est adsorbée sur Pt et sur Pd respectivement, comme dans le cas où les deux métaux sont indépendants. Par contre, lorsqu'on fournit au système l'énergie nécessaire pour qu'il atteigne l'équilibre thermodynamique et qu'un alliage avec ségrégation de Pd à la surface se forme, un seul pic hybride entre 2058 et 2071 cm⁻¹ apparaît. L'alliage se comporte comme un nouveau pseudo-métal.

Ces structures, par contre, sont dans un état thermodynamiquement méta-stable. Veisz et al.²⁵⁸ confirment bien que le traitement thermique des particules Pd(*core*)/Pt(*shell*) obtenues par réduction chimique aboutit à un enrichissement de la surface en palladium.

Ces articles nous montrent qu'il est possible d'obtenir une variété de particules bi-métalliques et que l'on peut en contrôler finement la composition et la structure. Ces techniques de synthèse permettent donc de créer en théorie des particules dont les propriétés de surface sont maîtrisées.

Les techniques de caractérisation et de simulation numériques utilisées pour l'étude de ces alliages sont plus détaillées en Annexe (p. 218).

6.2 Modification des propriétés d'adsorption

L'interaction entre les électrons de la bande d du métal et les orbitales moléculaires de l'adsorbat est à l'origine de l'adsorption des molécules à la surface des composés métalliques¹¹³. Au cours de la réaction catalytique, il y a compétition d'adsorption entre les réactifs, les produits intermédiaires, les produits finaux et les sous-produits stables. L'adsorption de chacun de ces composés doit être suffisamment forte pour qu'elle se produise, malgré la compétition avec les autres molécules, mais pas trop non plus pour ne pas empoisonner les sites actifs²⁶². Réaliser des alliages métalliques permet justement de contrôler les propriétés d'adsorption du catalyseur ou, pour être plus précis, de contrôler l'énergie et la disponibilité des électrons d du composé bi-métallique ainsi que de renforcer la sélectivité du catalyseur pour une réaction.

En effet, les résultats obtenus pour de très nombreuses réactions attestent d'une synergie entre les métaux composants le catalyseur bi-métallique. De nombreuses publications rapportent de meilleurs résultats obtenus sur des bi-métalliques AB par rapport aux catalyseurs mono-métalliques A ou B, pour les réactions d'hydrogénation^{224,263,264}, d'électro-oxydation^{261,265}, d'oxydation du monoxyde de carbone^{266,262,267}, de réformage d'hydrocarbures, d'hydrogénation d'oléfines²⁶⁸, d'hydrodésulfurisation²⁶⁹, etc.

Comme le résument A. Noordermeer et al.²³⁶, les effets de l'alliage de deux métaux et de la ségrégation peuvent être séparés en deux catégories (i) les effets structuraux et (ii) les effets électroniques.

6.2.1 Effets structuraux

En 1938, N. Kobozev²⁷⁰ définit la notion d'ensemble : nombre d'atomes de surface contigus nécessaires à un acte d'adsorption. Certaines molécules ne sont adsorbées à la surface d'un métal que par une unique liaison à un unique atome tandis que d'autres forment des liaisons multiples avec plusieurs atomes voisins. La surface des alliages, contrairement aux particules mono-métalliques, n'est pas homogène. La phase catalytiquement active est diluée. La vitesse de réaction devient par conséquent fonction de la probabilité de trouver un site adéquat pour l'adsorption du réactif. On parle alors d'**effet de site**²³². La diminution du nombre de sites propices à l'adsorption du ou des réactifs conduit à ce que l'on appelle un **effet de dilution**. Puisque les sites actifs sont plus éloignés les uns des autres, les effets latéraux entre molécules adsorbées diminuent et l'interaction adsorbat-surface est plus forte.

Pour illustrer l'effet de site prenons l'exemple de l'adsorption de CO sur PdCu²⁶⁷ : ces alliages présentent une faible ségrégation, quoiqu'une atmosphère réductrice (CO) tende à faire migrer les atomes de Pd à la surface²⁷¹. Sur Cu, CO s'adsorbe peu ($E_{ads} \sim 48,2 \text{ kJ/mol}$) tandis que sur Pd il s'adsorbe préférentiellement en position triplet, sur un ensemble Pd₃, avec une énergie d'adsorption d'environ 144,7 kJ/mol. Dans le cas d'un alliage riche en Cu (Cu₃Pd), l'adsorption de CO se fait linéairement sur Pd. À cause de la dilution de Pd dans la surface de Cu les sites Pd₃, et même Pd₂ pour une adsorption pontée, sont statistiquement rares et l'adsorption la plus forte est donc celle en position linéaire sur un unique atome de Pd (91,6 kJ/mol).

En ce qui concerne l'effet de dilution, F. Maugé et al.⁹⁶ ainsi que A. Ortega et al.²⁷² ont mesuré

par adsorption de CO suivie par spectroscopie infra-rouge que lorsque la couverture θ_{co} augmente, la fréquence de vibration de la liaison C-O augmente elle aussi, témoignant d'une interaction plus faible entre la molécule de CO adsorbée et la surface. D'un côté, les molécules de CO adsorbées se concurrencent pour les électrons du métal dans le modèle de G. Blyholder⁹¹ et la réduction des interactions entre la surface et les molécules adsorbées entraîne une augmentation de la fréquence de vibration. Et parallèlement à cela, l'augmentation de la couverture induit également une augmentation des interactions latérales entre molécules adsorbées, de type dipôle-dipôle⁹⁷. Ce phénomène conduit également à une augmentation de la fréquence de vibration de la liaison CO.

Donc, en diminuant statistiquement le nombre de sites d'adsorption à la surface de l'alliage par dilution des sites actifs, la couverture maximale est diminuée, mais l'adsorption des molécules est plus forte. Ces deux effets, de site et de dilution, expliquent en partie l'augmentation du rendement ou de la sélectivité de certaines réactions.

Dans les piles à combustible (PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), la surface de l'électrode de platine est facilement empoisonnée par la forte adsorption de CO, sous produit de l'oxydation de H₂²⁷³. Allier le platine à un deuxième métal peut augmenter la tolérance au CO de ces piles à combustible. E. Christoffersen et al.⁸⁶ étudient en particulier les mélanges PtRu. La proximité des atomes de Pt et de Ru à la surface diminue l'énergie d'adsorption du CO et favorise sont élimination. Ainsi, les atomes de platine, malgré leur concentration moindre à la surface, ne sont pas empoisonnés et sont toujours disponibles pour l'oxydation de H₂. Le rendement de la réaction est maintenu dans le temps.

La distribution des produits de certaines réactions catalysées dépend parfois de la configuration qu'adopte le réactif à la surface du catalyseur. C'est notamment le cas de l'hydrogénation ou du réformage des hydrocarbures. On retrouve ici l'effet d'ensemble, la dilution de la phase active du catalyseur favorisera un mode d'adsorption précis et la sélectivité pour le produit issu de ce mode d'adsorption augmente²⁵².

Enfin, il a été observé que le mélange de deux métaux aboutit à la formation de nanoparticules plus stables vis à vis de l'agrégation^{241.274}. Généralement, les petites particules possèdent un ratio surface/volume très élevé, ce qui les rend instables. Si la mobilité des métaux est suffisante, les particules ont tendance à s'agréger pour former des amas plus importants afin de diminuer ce ratio surface/volume. Dans le cas des particules bi-métalliques, la mobilité des atomes est diminuée par la formation de structures *core/shell*. La formation d'une couche d'oxyde à la surface restreint fortement la mobilité des atomes sous-jacents. En effet, en atmosphère oxydante, l'élément le moins noble migre à la surface pour former une couche d'oxyde protectrice²⁷⁴. Ainsi, les nanoparticules formées conservent ce rapport surface/volume élevé qui leur confère une réactivité plus grande du fait de la forte proportion d'atomes de faible coordination, tout en préservant leur stabilité dans le temps.

6.2.2 Effets électroniques

Bien qu'importants, les effets structuraux ne suffisent pas à expliquer entièrement les nouvelles propriétés d'adsorption des alliages. J.A. Rodriguez et D.W. Goodman²⁷⁵ observent une corrélation entre le déplacement des énergies de liaison, mesurées par XPS, et l'énergie d'adsorption du CO. Le même type de corrélation est calculé pour l'adsorption de NO par H. Tang et B.L. Trout²⁷⁶. Pour B. Hammer et al.¹¹⁴, cette corrélation est liée aux modifications du centre de la bande d du métal hôte, actif pour l'adsorption de CO, lorsqu'il est couplé à un autre métal. Ainsi, en alliant un métal du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) avec un autre métal de transition moins riche en électrons, la densité d'états autour du métal du groupe 10 diminue. Pour résumer, la bande d du métal est plus basse en énergie et elle est moins peuplée après alliage avec un autre métal. Dans les paragraphes suivants nous expliquerons l'origine de ces phénomènes et leurs conséquences pour l'adsorption de molécules simples (CO, NO, O₂).

6.3 La bande d

Les propriétés électroniques d'un métal de transition sont en grande partie déterminées par la position et la population de sa bande d. Il en va de même pour ses propriétés d'adsorption. La position du centre de la bande d par rapport au niveau de Fermi détermine la disponibilité des électrons la composant pour interagir avec d'autres molécules. De la population de la bande d dépend l'intensité de ces interactions.

6.3.1 Position

En électro-catalyse, pour augmenter l'efficacité des piles à combustible, les recherches s'orientent sur l'augmentation de la tolérance au CO des matériaux d'électrode. Igarashi et al.²⁷³ ont établi une classification des métaux selon que leur alliage avec le platine adsorbe plus ou moins fortement le CO que le platine lui-même. Pour tous les alliages dit « tolérants », les auteurs observent une augmentation de l'énergie de liaison des électrons autour du platine. Le centre de la bande d s'éloigne du niveau de Fermi et les électrons d du métal sont moins disponibles pour former des liaisons avec le CO. À l'opposé, pour les alliages dit « non-tolérants », le centre de la bande d se rapproche du niveau de Fermi, facilitant l'adsorption du CO. B. Coq et F. Figueras²⁵², auteurs d'une étude similaire sur le palladium, concluent que le recouvrement des orbitales des deux métaux constituant l'alliage joue un rôle primordial dans la modification de la position de la bande d.

La structure de bande des métaux est la conséquence du recouvrement des orbitales atomiques dans le cristal. Dans un alliage, le recouvrement entre deux atomes voisins de nature différente est plus faible et l'énergie du centre de la bande d de chaque métal diminue^{238.241.252.267.277}. De plus, les rayons atomiques des éléments constituant les alliages pouvant être significativement différents, la tension dans la maille modifie les distances inter-atomiques, ce qui participe à l'affaiblissement du recouvrement orbitalaire¹¹⁴. La première conséquence électronique de la formation d'alliages est donc la diminution du niveau énergétique du centre de la bande d des métaux.

E. Christoffersen et al.⁸⁶ récapitulent dans une matrice les changements dans la bande d lorsqu'on dépose un métal 3d, 4d, ou 5d sur un autre métal 3d, 4d ou 5d (Figure 1.27). Les données


sont obtenues par simulations numériques et tirées d'un article de A.V. Ruban et al.²⁷⁸.

Figure 1.27 : Modifications du centre de la bande d d'un dépôt d'un métal de transition à la surface d'un autre métal de transition.

6.3.2 Population

La deuxième conséquence est le dépeuplement de la bande d. Non seulement l'énergie du centre de cette dernière diminue, mais son appauvrissement implique un rétrécissement de sa largeur. Les électrons qui la peuplent sont moins disponibles pour créer des interactions avec des adsorbats, d'où les modifications des propriétés du platine ou du palladium par rapport à l'adsorption du CO lorsqu'ils sont alliés à d'autres métaux.

Le dépôt d'un métal plus riche en électrons d sur la surface d'un métal moins riche en électrons d crée une nouvelle surface moins réactive pour l'adsorption de CO ou H₂, et vice-versa. E. Christoffersen et al. y voient deux causes : (i) la croissance épitaxiale d'une nouvelle couche génère une surface contrainte ou distendue, selon la différence de paramètres de maille, ce qui cause une diminution de la largeur de la bande d, et (ii) le nombre d'électrons du métal hôte : moins ce dernier possède d'électrons d, plus le centre de la bande d de l'alliage s'éloigne du niveau de Fermi (voir Figure 1.27, les alliages de la partie au-dessus de la diagonale de la matrice).

J.A. Rodriguez détaille ce dernier point dans deux publications^{268,279}. Les conclusions de ces études sur des dépôts de métaux des groupes 8,9,10,11 et 12 sur des métaux de transition sont que la dépopulation des bandes d est due à une ré-hybridation et donc à un transfert intra-métallique d \rightarrow sp. La création de liaisons hétéro-métalliques s'accompagne d'une réorganisation des électrons. Ils s'accumulent autour de la liaison bi-métallique (bande s,p), au détriment de la densité électronique autour du noyau (bande d).

Cette ré-hybridation d \rightarrow sp induit une diminution de la répulsion électron-électron dans la bande d. Les orbitales d sont plus compactes que les orbitales s et p et subissent des interactions coulombiques plus fortes avec les électrons de cœur. Dépeupler légèrement la bande d au profit de la bande sp stabilise les électrons et leur énergie de liaison augmente donc. Cette modification est mesurable par XPS et elle est principalement due à la ré-hybridation plutôt qu'à un transfert électronique inter-métallique comme proposé dans de nombreuses publications^{114.277.280.281.282}.

Revue bibliographique

Ce transfert électronique existe pourtant bel et bien. On peut le quantifier grâce aux variations du travail d'extraction du métal hôte. Si celui-ci est un accepteur d'électrons, son travail d'extraction diminue. S'il est donneur d'électrons, son travail d'extraction augmente. La grandeur physique gouvernant le caractère donneur ou accepteur d'un élément est son affinité électronique²⁶⁸. Dans un alliage, l'un des métaux aura toujours une affinité électronique supérieure à l'autre et on assiste alors à un léger transfert électronique^{239,277} qui se traduit par l'apparition d'une légère charge négative, M[&]. Dans certains cas, ces échanges semblent prolonger l'activité de l'alliage en protégeant le métal actif de l'oxydation²⁸³ ou en évitant l'empoisonnement des sites réactionnels par des intermédiaires stables²⁶⁹. **Mais les échanges électroniques entre métaux participent moins à la stabilisation des électrons que les ré-hybridations.**

Finalement, lors du dépôt d'un métal de la fin de la classification périodique (groupes 9, 10, 11, riche en électrons) sur un métal du début de la classification (pauvre en électrons) ou sur un métal (sp) (exemple : AI), plus le premier est riche en électrons, plus son centre de bande d s'éloigne du niveau de Fermi. De la même manière, plus l'hôte est pauvre en électrons, plus le centre de la bande d du métal déposé s'éloigne du niveau de Fermi. On retrouve les conclusions de E. Christoffersen et al.⁸⁶. De manière générale, plus la perturbation électronique causée par le dépôt du second métal à la surface du premier est grande, plus la liaison bi-métallique est forte et moins les électrons sont disponibles pour former des liaisons avec les adsorbats.

L'étude théorique des modifications électroniques induites par les alliages est très importante pour anticiper les propriétés des particules bi-métalliques pour une réaction donnée²⁸⁴. Les travaux réalisés pour rendre les anodes moins sensibles à l'adsorption du CO pour les piles à combustible en sont l'exemple. Le choix des métaux composant l'alliage est important pour créer des particules possédant soit des propriétés améliorées pour une réaction particulière, soit des propriétés intermédiaires entre celles de deux éléments composant l'alliage²⁸⁵. Pour une réaction donnée, l'énergie d'activation est linéairement proportionnelle à l'énergie d'adsorption des réactifs, ainsi, modifier la position du centre de la bande d d'un métal et sa population conduit à changer sa réactivité. Moins les molécules sont fortement adsorbées, plus la vitesse de réaction est élevée¹⁰⁹.

En résumé...

Il existe deux sites d'adsorption pour l'acétone sur le TiO_2 : les sites Ti^{4+} et Ti-OH. À chaque site est associé un mécanisme de photo-oxydation particulier : indirect, sur les sites Ti^{4+} , par les groupements OH• photo-générés, ou direct, par les lacunes h⁺ sur les sites Ti-OH. Si dans les deux cas les constantes d'adsorption sont proches, la constante de vitesse sur Ti^{4+} est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle relevée pour les sites Ti-OH.

L'oxydation photocatalytique de l'acétone procède par des mécanismes radicalaires et si sa minéralisation complète est possible, de nombreux sous-produits ont néanmoins été détectés. Pour parvenir à les éliminer, la formulation du matériau, les conditions opératoires et le design du réacteur doivent être étudiés pour maximiser le temps de contact entre les polluants et le photocatalyseur éclairé.

Après le dépôt de nanoparticules métalliques, des études cinétiques montrent que le métal ne participe pas directement à l'oxydation de l'acétone. Par contre, les particules améliorent la conversion obtenue pour trois raisons principalement : meilleure séparation des charges, génération d'espèces réactives par réduction de l'oxygène et diminution de la désactivation liée à l'accumulation d'intermédiaires adsorbés.

L'introduction d'humidité dans le flux réactionnel a en général deux effets antagonistes. D'un côté, l'humidité permet de régénérer les radicaux hydroxyles consommés par la photo-oxydation de l'acétone, mais d'un autre côté, le polluant et les molécules d'eau sont en compétition pour les sites d'adsorption à la surface du TiO₂. Ainsi, des 11% d'humidité relative, une mono-couche d'eau se forme à la surface du TiO₂-P25. Les molécules d'acétone voient alors leur constante d'adsorption affectée par la présence d'humidité. Elles doivent diffuser à travers les couches d'eau pour atteindre les sites réactionnels. À forte humidité relative, le deuxième effet, négatif, l'emporte sur le premier, bénéfique, et le taux de conversion diminue à partir de 20 à 30 %HR.

L'oxydation photocatalytique du CO sur le TiO₂ seul est peu étudiée. Les sites d'adsorption et de réaction de l'oxygène et du CO sont les lacunes d'oxygène : Ti³⁺. Ainsi, cette réaction n'est possible que sur une surface déshydroxylée, à basse température, sous illumination UV-A. Des traces d'humidité suffisent à combler les lacunes et à annuler la réactivité du TiO₂ pour cette réaction.

En catalyse thermique, l'oxydation du CO sur Pd, Pt ou Au est très étudiée. les métaux de transition, avec leur bande d partiellement remplie, sont de bons matériaux pour l'adsorption du CO dans le modèle de Blyholder. À haute température (> 423 K), les métaux du groupe du platine (Pt, Pd, Rh, Ir) présentent une forte activité pour l'oxydation du CO grâce à leur capacité à dissocier l'oxygène moléculaire. Le CO est alors oxydé par la réaction (23) avec une faible énergie d'activation (< 80 kJ/mol). À basse température (< 373 K), l'adsorption dissociative de l'oxygène est moins favorable et le métal le plus actif est l'or. Sur les atomes de faible coordination, la réaction entre le CO et l'oxygène moléculaire est possible, selon le mécanisme (24). Le dépôt des particules d'or sur un support réductible favorise cette réaction en stabilisant l'oxygène moléculaire et les intermédiaires de réaction. Enfin, à très basse température (< 200 K), un troisième mécanisme est évoqué pour initier la réaction (éq. 27).

$$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz}$$
 (23)

$$CO_{ads} + O_{2,gaz} \rightarrow O - O - CO_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{ads}$$
(24)

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{ads}$$
⁽²⁸⁾

Les réactions d'oxydation catalytique du CO étant favorisées sur les métaux possédant un faible nombre de coordination, principalement situés en périphérie des particules, à l'interface métal-support, les taux de conversion rapportés dépendent largement de la taille des particules déposées, avec une activité accrue pour les dépôts dont le diamètre est inférieur à 5 nm.

Sur les particules de Pd ou de Pt supportées, par exemple, l'étape cinétiquement déterminante à basse température est donc l'adsorption dissociative de la molécule d'oxygène. Lorsque ces particules sont déposées sur TiO₂, sous illumination UV-A, cette étape est facilitée par le transfert des électrons photo-générés du semi-conducteur vers le métal dans un premier temps, puis par la réduction de l'oxygène adsorbé par ces électrons. Les anions ainsi formés sont moins stables et leur dissociation est favorisée. La réaction facile entre le CO et l'oxygène atomique peut alors se produire. Par contre, l'humidité a un fort effet néfaste par empoisonnement de la surface métallique. La désactivation est très prononcée au-delà de 6000 ppm (exemple de l'oxydation du CO sur Au/TiO₂), même sur les matériaux les plus actifs.

Les particules métalliques sont déposées sur le TiO₂ pour une meilleure séparation des charges et pour leur capacité à catalyser la réduction de l'oxygène. À l'interface métal/semi-conducteur, dans le noir, un transfert électronique se produit, du semi-conducteur vers le métal, jusqu'à l'équilibre des niveaux de Fermi. Ce transfert a lieu si les matériaux sont choisis tels que $\Phi_M > \chi_{SC}$. Lorsque la jonction M/SC à l'équilibre est soumise à une illumination adéquate pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, le niveau de Fermi du SC augmente et l'équilibre précédemment établi est rompu : les électrons circulent à nouveau du semi-conducteur vers le métal jusqu'à un nouvel équilibre des niveaux de Fermi. Cependant, les électrons sont consommés sur le métal pour la réduction de l'oxygène et l'équilibre peut être lent à s'établir. D'ailleurs, si les électrons réagissent plus vite qu'ils ne sont transférés, il n'est jamais atteint et une meilleure séparation des charges est assurée. Un bon métal pour favoriser les réactions photocatalytiques doit donc être choisi tel que $\Phi_M > \chi_{SC}$ et il doit également être un bon catalyseur pour la réduction de l'oxygène.

Un catalyseur doit pouvoir adsorber un réactif afin de l'activer, mais plus son adsorption est forte, plus il est stable et mois il est réactif. La capacité des particules métalliques à catalyser une réaction est donc un subtil équilibre. Les propriétés des métaux peuvent être façonnées en réalisant des alliages de deux éléments, ou plus. L'introduction d'atomes M₁ dans une particule de métal M₂ modifie les propriétés électroniques de ce dernier. Les distances inter-atomiques sont changées, les recouvrements orbitalaires, à l'origine de la formation des bandes, sont moins bons, le peuplement des orbitales de M₁ et de M₂ sont différents, etc. Tous ces facteurs conduisent à une modification du centre de la bande d du cristal final, ainsi que de la densité de population de cette même bande d. Par conséquent, les propriétés d'adsorption des particules bi-métalliques M₁M₂ sont différentes de celles de M₁ ou de M₂ seuls. Il est ainsi possible, théoriquement, de façonner les alliages pour obtenir des propriétés nouvelles et adaptées à une application. Elles dépendent également de l'organisation de

l'alliage. Si la thermodynamique prévoit systématiquement la minimisation de l'énergie de surface, la pratique montre qu'il est possible d'obtenir des structures hors-équilibre, avec la possibilité de ségréger sélectivement une espèce active à la surface ou, au contraire, de la diluer dans une surface inerte pour bénéficier des effets de site ou de dilution.

Pour les applications visées dans cette thèse, c'est-à-dire l'élimination de l'acétone et du CO, si possible simultanément et en présence d'humidité, le support TiO₂ est un très bon candidat. Si on peut déplorer qu'il n'est pas activable par la lumière visible, la position de ses bandes confère aux électrons et aux lacunes photo-générées des propriétés réductrices et oxydantes, respectivement, élevées. Il est ainsi capable d'oxyder une grande variété de polluants organiques et les électrons ont le potentiel pour réduire l'oxygène et générer ainsi d'autres oxydants très puissants. De plus, le TiO₂ est un bon support réductible pour le dépôt de nanoparticules métalliques. Cette modification du TiO₂ par un métal permet une meilleure réactivité encore, grâce à une meilleure séparation des charges et à la catalyse de la réduction de l'oxygène. Ainsi, les photocatalyseurs M/TiO₂ peuvent oxyder efficacement le CO et les COV comme l'acétone. Par contre, pour ces deux réactions, les résultats rapportés font état d'un effet négatif de l'humidité, particulièrement pour les teneurs généralement rencontrées dans l'air intérieur (40~70 %HR). La modification de la réactivité des particules métalliques en créant des alliages pourrait apporter des solutions.

Revue bibliographique

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisations des matériaux

Élaboration et caractérisations des matériaux

1. Propriétés du dioxyde de titane

La découverte des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane remonte au début du 20^{ème} siècle^{286.287}. Pourtant, ce n'est vraiment qu'à partir des années 1970 qu'on parle effectivement d'effet photocatalytique^{1.288} et que l'intérêt porté à ce matériau dans ce domaine augmente avec la démonstration de la photo-hydrolyse de l'eau².

Quelques revues bibliographiques très complètes récapitulent de manière exhaustive tous les aspects touchant à la science du TiO₂^{11,289,290}. Dans cette partie, nous n'aborderons que les points qui concernent directement la dépollution en phase gazeuse. Si les vitrages auto-nettoyants représentent la mise en application la plus connue des propriétés photo-chimiques du TiO₂, les domaines d'utilisation promis à un développement plus ou moins fort dans un futur proche sont nombreux :

- Revêtements auto-nettoyants et auto-décontaminants
- Purification de l'eau
- Dépollution de l'air
- Élimination de micro-organismes
- Super-hydrophilie
- Production d'hydrogène
- Photo-réduction du CO₂ pour la production de carburants
- Traitements anti-cancereux
- Cellules photo-voltaïques
- Détection de gaz

L'élimination de molécules organiques, en phase aqueuse ou gazeuse, est de loin l'application la plus représentée dans la littérature.

Les bases de la photocatalyse ont été abordées en introduction du 1^{er} chapitre (p. 9). Dans les prochains paragraphes, il sera plutôt question des caractéristiques physico-chimiques du TiO₂.

1.1 Structure cristalline et réactivité

Le TiO₂ se présente principalement sous trois formes communes : le rutile, l'anatase et la brookite. Les deux premières sont les plus fréquentes et les plus utilisées. L'unité de base de la structure cristalline du TiO₂ est un octaèdre d'atomes d'oxygène avec en son centre un atome de titane qui a donc pour formule TiO₆²⁻. La Figure 2.1¹¹, présente l'assemblage de ces octaèdres pour former la maille élémentaire des trois phases majeures du TiO₂. L'anatase et le rutile partagent le même système cristallin, mais ils diffèrent par l'arrangement des octaèdres et leur distorsion. Dans la phase rutile, ceux-ci sont connectés par leurs coins tandis que lorsqu'ils partagent leurs arêtes, la phase formée est l'anatase. Ces différences se traduisent au niveau de la structure électronique de ces deux formes allotropiques. La largeur de la bande interdite du rutile est de 2,8-3 eV tandis que celle de l'anatase est

de 3,2 eV²⁹¹. Thermodynamiquement, la phase stable du TiO₂ est le rutile, mais l'anatase est favorisée à basse température et représente aussi la forme cristalline stable pour les petites particules (< 10 nm)²⁹².



Figure 2.1: Structure cristalline de (a) l'anatase, (b) du rutile et (c) de la brookite

Les surfaces stables du rutile, (110) et (100), et de l'anatase, (101) et (001), sont composées de rangés d'oxygènes pontés, liés à deux atomes de titane six fois coordinnés (Ti_{6C}) alternant avec des rangés d'atomes de titane cinq fois coordinnés (Ti_{5C}).

L'intérêt du TiO₂ en photocatalyse tient essentiellement en trois points :

- sa stabilité photo-chimique
- son énergie de bande interdite, activable dans le proche UV
- la position de ses bandes qui confère aux électrons et aux trous photo-générés un potentiel réducteur et oxydant très élevé

Si d'autres semi-conducteurs possèdent des propriétés oxydo-réductrices similaires à celles du TiO_2 (voir Figure 1.3, p. 10), ils ne sont pas toujours photo-chimiquement stables. Le sulfure de cadmium (CdS) est activable par la lumière visible et, comme le TiO_2 les charges photo-générées sont capables d'oxyder et de réduire l'eau. Il serait donc un candidat idéal s'il ne se décomposait pas sous illumination, particulièrement en phase aqueuse, d'après la réaction de l'équation 39²⁹³.

$$2h^+ + CdS \to Cd^{2+} + S \tag{39}$$

L'oxyde de zinc (ZnO) possède également des propriétés photo-chimiques proches de celles du TiO₂, mais sa surface est rapidement désactivée par la formation de $Zn(OH)_2^{294}$.

Le TiO₂, lui, est stable photo-chimiquement et est donc plus largement utilisé. Son énergie de bande interdite, entre 2,8 et 3,2 eV selon la phase cristallographique, rend possible son excitation par un rayonnement dans l'UV proche, voire dans le début du spectre visible (entre 400 et 420 nm pour le rutile). Le TiO₂ est donc capable de convertir au moins 5% du spectre solaire, correspondant au rayonnement UV-A) en énergie chimique (Chapitre 1, p. 11). Mais, au-delà de la largeur de sa bande interdite, c'est surtout la position de ses bandes de valence et de conduction qui lui confère ses propriétés oxydo-réductrices si utiles pour les applications de dépollution ou de décontamination. Le diagramme de la Figure 2.2¹³ présente la position des bandes de l'anatase et du rutile en fonction du pH par rapport aux couples de l'eau. En théorie, quel que soit le pH, les électrons et les trous générés sur l'anatase sont capables de réduire et d'oxyder l'eau et de générer des espèces hautement réactives.



Figure 2.2: Énergie des bandes de TiO_2 en fonction du pH. CB= bande de conduction et VB= bande de valence.

L'anatase est réputée plus active que le rutile car, même si leur bande de valence possède le même potentiel, la bande de conduction de l'anatase est légèrement plus élevée en énergie, ce qui se traduit par une énergie de bande interdite plus large et aussi un pouvoir réducteur des électrons plus élevé. De plus, l'anatase est favorisée à basse température tandis que le rutile se forme à T>600 K, bien que des méthodes de synthèse à basse température existent²²⁵. L'anatase est donc caractérisée, par rapport au rutile, par des particules plus petites, une surface spécifique plus élevée et une concentration de défauts plus grande. Ces différentes spécificités lui confèrent une réactivité accrue⁶.

Parmi les échantillons commerciaux régulièrement testés en laboratoire, listés dans le Tableau 6, c'est le TiO₂-P25 qui est pris comme référence pour son activité photocatalytique particulièrement élevée pour de très nombreuses réactions. Ses meilleures performances sont en partie dues à une meilleure séparation des charges grâce au mélange intime des particules d'anatase et de rutile. La formation d'hétéro-jonctions lors du contact de ces deux semi-conducteurs conduit ainsi à des phénomènes de transferts interparticulaires des charges photogénérées, ce qui augmente leur séparation spatiale et limite leur recombinaison. R.I. Bickley et al.²⁹⁵ ont proposé en premier cette

Élaboration et caractérisations des matériaux

explication. Malgré une certaine remise en question²⁹⁶, leur raisonnement sera affiné et précisé par la suite par de nombreuses études. G. Li et K.A. Gray²⁹⁷ abordent ce point en détail et proposent une bibliographie complète sur le sujet. L'efficacité photocatalytique du matériau dépend en effet en grande partie du taux de recombinaison des charges photo-générées. Ainsi, les chronologies établies par M.R. Hoffmann et al.¹⁰ et A. Fujishima et al.¹³ dans leurs revues bibliographiques sont très utiles pour comprendre le devenir des paires e⁻/h⁺ après leur génération. Les valeurs rapportées diffèrent, mais la chronologie décrite est sensiblement la même dans les deux articles (Figure 2.3¹³).

Fournisseur	Produit	Taille moyenne des cristallites (nm)	Surface spécifique (m²/g)	Composition (% anatase/%rutile)
Evonik	P25	32	50	80/20
(Degussa)	P90	25	90	95/5
Cristal (Millennium) Sachtleben	PC 105	25	90	100/0
	PC 500	8	317	100/0
	Hombikat UV100	10	250	100/0
ISK	ST-01	7	300	100/0

Tableau 6: Principaux TiO₂ commerciaux et leurs caractéristiques



Figure 2.3: Durées caractéristiques des différents phénomènes en photocatalyse sur un système Pt-TiO₂

Une fois générés, les électrons et les trous se déplacent vers la surface du photocatalyseur. Au cours de cette migration, ils peuvent être capturés par des pièges, superficiels ou profonds, ou rencontrer des charges opposées et se recombiner en émettant de la chaleur. Ce sont les charges en surface qui sont transférées aux donneurs et aux accepteurs d'électrons (réactions d'oxydo-réduction).

Pour que la séparation des électrons et des trous soit efficace, il faut qu'ils soient consommés avant qu'ils ne se recombinent. Après génération, les charges sont d'abord piégées. Les trous sont rapidement transférés aux donneurs d'électrons adsorbés à la surface des particules de TiO₂. Selon les molécules, les temps caractéristiques pour les réactions d'oxydation s'étalent d'une centaine de picosecondes à quelques microsecondes. La consommation des trous au cours de la réaction d'oxydation est donc largement compétitive par rapport à la recombinaison des charges, de l'ordre de la microseconde. En revanche, les électrons, qui sont très lentement consommés par l'oxygène (µs), vont avoir tendance à s'accumuler sur le semi-conducteur. Les charges négatives ainsi piégées deviennent alors des centres de recombinaison.

Par contre, en présence de particules de Pt, le transfert des électrons du TiO_2 vers le platine est très rapide (2,3 ps), ils sont donc préférentiellement piégés sur le métal plutôt que sur le TiO_2 , ce qui explique en partie pourquoi le dépôt de platine à la surface du TiO_2 augmente largement son rendement quantique.

Pour résumer : les charges sont rapidement piégées et consommées pour ce qui est des trous. Les réactions photocatalytiques sont possibles car la recombinaison des charges est lente par rapport aux autres phénomènes, exceptée pour la consommation des électrons. Mais le dépôt de nanoparticules métalliques à la surface du TiO₂, par exemple, permet d'atténuer ce défaut.

1.2 TiO₂ et santé

L'inocuité du TiO₂ est souvent citée comme l'un des avantages de ce matériau. Effectivement, il entre dans la composition de nombreux produits communs comme la pâte dentifrice, les crèmes solaires, les colorants alimentaires ou les pigments de peinture. Le TiO₂ en lui-même n'est pas toxique, mais employé sous forme de nanoparticules, comme c'est le cas pour le TiO₂ photocatalytique, il n'est plus considéré comme sans danger²⁹⁸.

L'application à échelle industrielle de la photocatalyse est encore faible, comme beaucoup d'autre techniques employant les nanotechnologies^{299,300}. De nombreuses études réalisées sur les nanoparticules, dont celles de TiO₂, démontrent que l'ingestion, l'inhalation ou le contact avec des composées de taille inférieure à 50 nm sont potentiellement dangereux^{301,302,303}. À cette dimension, ces corps peuvent pénétrer la barrière cellulaire et en perturber le fonctionnement³⁰⁴. Les tests réalisés *in vivo* montrent, chez les rongeurs, des lésions pulmonaires lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère contenant des nanoparticules³⁰⁵. Ces lésions peuvent aller jusqu'au développement de cancers. Des effets similaires sur l'homme n'ont pas encore été prouvés, mais le sujet est suffisamment sensible pour que des organismes nationaux et transnationaux (American Chemistry Council, European Chemical Industry Council) étudient de près la question. Ces mises en garde soulignent l'importance de l'immobilisation durable des nanoparticules de TiO₂ dans les produits finaux pour limiter au maximum les risques d'ingestion ou d'inhalation.

Compte tenu de l'importance que les nanotechnologies seront amenées à avoir, ces précautions ne sont pas superflues pour éviter des problèmes majeurs de santé public comme celui de l'amiante par exemple³⁰⁶. Parallèlement à cela, les nanoparticules de TiO₂ occupent également la recherche médicale de manière plus positive puisque leurs propriétés photo-oxydantes sont également employées avec succès dans le traitement des cancers, au moins au stade du laboratoire^{307.308}.

2. Dépôts de particules métalliques

La préparation des matériaux photocatalytiques dans ce travail de thèse est entièrement axée sur le dépôt de particules métalliques à la surface d'un photocatalyseur commercial réputé pour son activité élevée, le TiO₂-P25 de la société Evonik. Les travaux réalisés visent à obtenir des catalyseurs capables d'oxyder le monoxyde de carbone et l'acétone simultanément en phase gazeuse, en présence d'une forte humidité relative. Ainsi, le dépôt de particules métalliques est nécessaire et l'accent a été mis sur leurs caractérisations et la mise en œuvre de particules bi-métalliques, qui se sont révélées très efficaces pour le but visé.

2.1 Réduction chimique

Parmi les méthodes décrites dans la première partie (Chapitre 1, p. 52), le dépôt par réduction chimique a été appliqué à l'élaboration de la majorité des échantillons étudiés, pour sa simplicité de mise en œuvre ainsi que pour sa reproductibilité.

Classiquement, dans environ 250 mL d'eau distillée, le ou les sels métalliques sont mis en solution. Ceux employés pour la synthèse des différents catalyseurs sont résumés dans le Tableau 7. Après dix minutes sous agitation, la quantité désirée de support (le dioxyde de titane, P25) est introduite. Après une heure d'agitation, lorsque les sels métalliques sont biens ancrés à la surface du matériau photocatalytique, un excès d'agent réducteur, NaBH₄, est ajouté sous très forte agitation. Les ions métalliques sont instantanément réduits et la solution change de couleur. Après filtration et lavage à l'eau distillée, le produit est séché, broyé et conservé dans un pilulier jusqu'à son utilisation.

Voici, par exemple, la procédure suivie pour préparer deux grammes de produit de composition Pd₃₀Pt₇₀/TiO₂-P25 contenant 0,3% de métal en masse. **Pour la composition des alliages A_xB_{1-x}, x est donné en pourcentage atomique.** Dans un erlenmeyer de 500 mL, 3,8 mg d'hexachloropalladate d'ammonium ((NH₄)₂PdCl₆) sont mélangés à 14,1 mg d'acide chloroplatinique hexahydraté (H₂PtCl₆,6H₂O) sous agitation magnétique, dans 250 mL d'eau distillée. Après dissolution des sels, 2 g de TiO₂-P25 sont ajoutés à la solution. Après une heure de temps de contact, l'agitation est augmentée avant l'ajout de 10 mg de NaBH₄. La réduction des sels métalliques se traduit par un changement de couleur de la solution de légèrement orangée à gris clair. Elle est ensuite filtrée puis lavée directement sur le filtre à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de NaBH₄, et enfin séchée à l'air libre. La poudre obtenue est broyée et sera utilisée sans autre traitement.

2.2 Imprégnation

L'influence de la méthode de dépôt a été testée en préparant une série de catalyseurs par imprégnation. Le ou les sels métalliques sont dissous dans le volume minimum d'eau distillée nécessaire pour recouvrir la quantité de support voulue. Après évaporation du liquide à température ambiante, la poudre est séchée complètement dans l'étuve à 373 K avant d'être réduite à 623 K sous hydrogène à 2 K/min.

2.3 Imprégnation - Autres précurseurs

Pour étudier l'influence du précurseur métallique, les dépôts de palladium et de platine ont été répétés à partir des sels d'acétylacétonate, Pt(acac)₂ et Pd(acac)₂. Dans un premier temps, le sel est dissous dans l'eau distillée sous forte agitation et le support est ensuite ajouté à la solution. Le mélange est maintenu 1 heure sous agitation. Le solide légèrement jaune obtenu est alors filtré, lavé puis séché avant d'être calciné sous air à 723 K avec une montée en température de 2 K/min. Au final, la poudre est de couleur marron foncé.

L'ensemble des échantillons préparés et testés photocatalytiquement est récapitulé dans le Tableau 8, ainsi que leur méthode de préparation et leur teneur métallique.

Précurseur	Degré d'oxydation du métal	Masse molaire (g/mol)
H ₂ PtCl ₆ ,6H ₂ O	IV	517,91
(NH ₄) ₂ PdCl ₆	IV	355,2
NiCl ₂	Ш	129,6
FeCl₃	Ш	166,22
CoCl ₂	Ш	129,84
HAuCl₄,6H₂O	Ш	393,83
AgNO₃	Ш	169,87
Pt(acac) ₂	Ш	393,31
Pd(acac) ₂	Ш	304,62

Tableau 7: Liste des précurseurs utilisés pour les dépôts métalliques

Réduction chimique							
0,3% Pt	3% Pt	0,1% Pt	1,5% Pt	6% Pt			
0,3% Pd ₁₀ Pt ₉₀	3% Pd ₁₀ Pt ₉₀	0,3% Au	3% Au				
0,3% Pd ₂₀ Pt ₈₀	3% Pd ₂₀ Pt ₈₀	$0,3\% Au_{20}Pd_{80}$	$0,3\% Au_{80}Pd_{20}$				
0,3% Pd ₃₀ Pt ₇₀	3% Pd ₃₀ Pt ₇₀	0,3% Au ₄₀ Pt ₆₀	$0,3\% Au_{60}Pt_{40}$				
0,3% Pd ₄₀ Pt ₆₀	$3\% Pd_{40}Pt_{60}$	0,3% Au ₂₀ Pt ₈₀	0,3% Au ₈₀ Pt ₂₀				
0,3% Pd ₅₀ Pt ₅₀	3% Pd ₅₀ Pt ₅₀	0,3% Ag ₂₀ Pt ₈₀	0,3% Ag ₈₀ Pt ₂₀	0,3% Ni			
0,3% Pd ₆₀ Pt ₄₀	3% Pd ₆₀ Pt ₄₀	0,3% Ag ₄₀ Pt ₆₀	$0,3\% Ag_{60}Pt_{40}$	0,3% Fe			
0,3% Pd ₇₀ Pt ₃₀	3% Pd ₇₀ Pt ₃₀	0,3% Au ₂₀ Ag ₈₀	0,3% Au ₈₀ Ag ₂₀	0,3% Co			
0,3% Pd ₈₀ Pt ₂₀	3% Pd ₈₀ Pt ₂₀	0,3% Co ₃₀ Pt ₇₀	0,3% Co ₅₀ Pt ₅₀	0,3% Co ₇₀ Pt ₃₀			
0,3% Pd ₉₀ Pt ₁₀	3% Pd ₉₀ Pt ₁₀	0,3% Fe ₃₀ Pt ₇₀	0,3% Fe ₅₀ Pt ₅₀	0,3% Fe ₇₀ Pt ₃₀			
0,3% Pd	3% Pd	0,3% Ni ₅₅ Pt ₄₅	0,3% Ni ₇₃ Pt ₂₇				
Imprégnation							
0,3% Pt	0,3% Pd ₃₀ Pt ₇₀	0,3% Pd ₇₀ Pt ₃₀	0,3% Pd				
Imprégnation - Acétylacétonate							
3% Pt	0,3% Pd ₃₀ Pt ₇₀	3% Pd ₃₀ Pt ₇₀	3% Pd				
	0,3% Pd ₇₀ Pt ₃₀	3% Pd ₇₀ Pt ₃₀					

Tableau 8: Récapitulatif des échantillons préparés et testés photocatalytiquement (support : TiO₂-P25). Le pourcentage de métal déposé est massique, la composition des alliages est donnée en pourcentages atomiques par contre.

Pour de bonnes performances (photo)catalytiques, il est important d'obtenir des particules hautement dispersées et de taille homogène. Les tests sous flux fournissent donc une première indication grossière de la qualité du dépôt réalisé. Comme nous le verrons, parmi les différentes méthodes employées, la réduction chimique conduit de loin aux meilleurs résultats photocatalytiques et les efforts de caractérisation se sont par conséquent essentiellement concentrés sur ces échantillons, et plus particulièrement sur la série 3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25.

3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été conçu pour générer un flux fortement pollué, contenant du monoxyde de carbone et de l'acétone, les deux molécules cibles, en présence ou non d'humidité. Les tests sont menés sous flux, par opposition aux dispositifs en enceinte fermée. Les polluants sont donc dégradés en un seul passage sur le photocatalyseur et la composition du gaz en sortie est analysée par une micro-chromatographie en phase gazeuse.

3.1 Pilote et réacteur photocatalytique

Les tests photocatalytiques sont effectués sur un dispositif expérimental conçu et réalisé sur mesure constitué de trois parties : (i) génération du flux pollué, (ii) traitement (photo)catalytique du flux gazeux et (iii) analyse en sortie du réacteur (Figure 2.4). Quatre débitmètres massiques en entrée permettent de moduler la composition du flux, en humidité, en monoxyde de carbone et en acétone. Généralement, les tests sont effectués à un débit de 200 mL/min et à des concentrations de 250 ppm de CO et 1800 ppm d'acétone. L'humidité relative peut être ajustée entre 0 et 60%.



Figure 2.4: Schéma du dispositif expérimental

Le réacteur est constitué de deux cylindres concentriques. La lampe, source UV-A de 8W émettant à 366 nm (cf. Annexe, p.222), est insérée dans le tube interne (diamètre : 22,2 mm) et le flux gazeux circule entre la paroi externe du tube interne et la paroi interne du tube externe (longueur : 285 mm, diamètre : 34,2 mm, espacement entre les deux tubes: 6 mm) où est déposé le photocatalyseur. La Figure 2.5 détaille une représentation de ce système. Le volume de gaz contenu dans le réacteur est donc de 50 mL et compte tenu du débit habituel (200 mL/min), le temps de passage moyen est de 15 secondes. Un fil chauffant peut-être adapté autour du réacteur pour réaliser des expériences en catalyse thermique. La composition du flux en sortie de réacteur est analysée par une micro-chromatographie en phase gazeuse.



Figure 2.5: Réacteur photocatalytique à deux tubes concentriques

3.2 Dépôt du photocatalyseur sur le réacteur

Les échantillons à tester, sous forme pulvérulente, sont déposés sur la paroi interne du tube externe du réacteur. Typiquement, 100 mg de photocatalyseur sont dispersés dans 20 mL d'éthanol et agités magnétiquement pendant au moins deux heures pour obtenir une suspension homogène. La solution est ensuite progressivement introduite dans le tube qui sert de support à l'aide d'une pipette Pasteur. Sur les parois du tube chauffé, le solvant s'évapore et le catalyseur se dépose. La concentration sur la paroi est alors d'environ 0,25 mg/cm².

3.3 Système analytique

L'analyse du flux gazeux en sortie de réacteur est assurée par une micro-chromatographie en phase gazeuse. La séparation des molécules est possible grâce à la différence d'affinité des composants du mélange à analyser avec les constituants de la colonne et le gaz vecteur. Les molécules ayant peu d'affinité pour la colonne ont un faible temps de rétention tandis que celles dont l'affinité est supérieure migrent plus lentement et sont détectées en sortie avec un temps de rétention plus grand. Une bonne séparation d'un mélange de gaz est possible grâce au choix du revêtement de la colonne et de son épaisseur, de son diamètre et de sa longueur, du gaz vecteur et de son débit et enfin de la température de travail. Ces paramètres affectent le temps de rétention des molécules à détecter et la qualité de l'analyse dépend de leur bonne sélection.

La détection est assurée en sortie de colonne par analyse différentielle de conductivité thermique. Un détecteur TCD, pour *Thermal Conductivity Detector*, est composé de deux filaments. Le premier, la référence est alimentée par le gaz vecteur uniquement. Le deuxième est alimenté par le flux en sortie de colonne. Les molécules composant le flux en sortie de colonne modifient la conductivité thermique par rapport au gaz vecteur seul, le signal mesuré varie alors par rapport à la référence. Ce sont ces changements qui sont enregistrés. La limite de détection de cette technique est de 1 ppm pour une large gamme de molécules. Le TCD détecte donc le passage successif des molécules, mais n'est pas capable de les identifier. Le signal obtenu est constitué de pics caractérisés par leur temps de rétention et leur surface. Chaque élément doit donc être calibré par analyse d'un flux de concentration connue. L'étalonnage des détecteurs a été réalisé, autant que possible (O₂, N₂, CO₂, CO), à partir de bouteilles de gaz, de concentration bien définie et proche des valeurs à détecter, voir Tableau 9 ci-

Élaboration et caractérisations des matériaux

dessous. Les autres composés ont été étalonnés en générant une vapeur saturante diluée de manière contrôlée par le gaz vecteur.

Molécule	Concentration	Source	Molécule	Concentration	Source
O ₂	20,00%	Air médical	Acétone	1600 ppm	Vapeur saturante diluée
N ₂	80,00%	Air médical	Acide acétique	100 ppm	Vapeur saturante diluée
со	1000 ppm	Mélange CO/He	Acétaldéhyde	2330 ppm	Vapeur saturante diluée
CO ₂	300 ppm	Mélange CO ₂ /He	Eau	14 %HR	Vapeur saturante diluée

Tableau 9: Calibration de la µGC, gaz étalons

L'appareil utilisé est une micro-chromatographie en phase gazeuse (μ GC) Quad400P de la société MTI. Elle dispose de quatre voies de détection dont les spécifications et les conditions d'utilisation sont répertoriées dans le Tableau 10. Les durées relativement courtes d'acquisition (~ 120 secondes) permettent un suivi précis des cinétiques de photo-oxydation des polluants. La μ GC est couplée à un ordinateur et les résultats traités avec le logiciel EZChrom 400.

Voie	Type de colonne	Composition	Température (°C)	Pression (psi)	Molécules détectées
1	Tamis moléculaire 5Å (MS5A)	-	100	24,1	H ₂ , N ₂ , O ₂ , Ar, CO
2	Paraplot Q (PPQ)	Polystyrène Divinylbenzène	60	23,6	CO ₂
3	Stabilwax OV1	Polyéthylène Glycol (PEG)	60	23,2	Solvants (dont acétone)
4	OV1	100% Diméthylpolysiloxane	60	23,5	Eau, solvants

Tableau 10: Détail des colonnes de la µGC Quad400P. Gaz vecteur : He

Dans la plupart des cas, les résultats seront présentés en taux de conversion, c'est-à-dire le pourcentage de molécules converties en un passage, d'après la formule de l'équation 40. Dans certains cas, il est plus pertinent de parler de vitesse de réaction, en mol/s ou en mol/s par gramme de catalyseur (mol/s/g). La vitesse de réaction est alors calculée d'après l'équation 41 en considérant qu'une mole de gaz parfait à 298 K occupe un volume de 24 L.

$$Taux = \left(\frac{C_{entrée} - C_{sortie}}{C_{entrée}}\right) \times 100 \tag{40}$$

$$r = (C_{entrée} - C_{sortie}) \times D \times \frac{24}{1000000} \times \frac{1}{m}$$
(41)

Où :

- r : vitesse de la réaction en mol/s/g
- C_{entrée} : concentration initiale en polluant (ppm)
- C_{sortie} : concentration du polluant mesurée en sortie de réacteur (ppm)
- D : débit du flux gazeux (L/s)
- m : masse de catalyseur (g)

4. Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés par les méthodes précédemment décrites ont été caractérisés par diverses techniques, notamment la spectroscopie de photoélectrons X et la microscopie électronique en transmission. Au-delà de la capacité des échantillons à éliminer tel ou tel polluant, il est primordial de comprendre les facteurs importants qui font qu'un photocatalyseur est plus ou moins efficace selon les conditions expérimentales. En ce sens, les deux techniques citées ci-dessus sont riches en informations à l'échelle du nanomètre, taille caractéristique des dépôts métalliques réalisés.

4.1 La spectroscopie de photoélectrons X

Cette technique, abrégée XPS ou ESCA (pour *X-Ray photoelectron spectroscopy* ou *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*) est l'une des principales méthodes d'analyse de surface. Mise au point dans les années 1950 par l'équipe du professeur K. Siegbahn de l'Université d'Upsala (Suède), c'est une technique d'analyse de surface non-destructrice. Elle repose sur l'absorption par le matériau étudié d'un rayonnement X hautement énergétique, suffisamment pour provoquer l'ionisation des atomes par émission d'un électron de cœur.

4.1.1 Principe

Les sources de rayons X communément employées émettent un faisceau possédant une énergie de l'ordre de 1,5 keV (1486,6 eV pour la raie K α de l'aluminium et 1253,6 eV pour la raie K α du magnésium). L'une des forces de l'ESCA est donc de permettre la détection de tous les atomes, hormis l'hydrogène et l'hélium qui ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques.

Lorsqu'un photon X d'énergie hv de l'ordre de 1,5 keV est absorbé par un atome, ce dernier émet un électron afin de conserver son état de stabilité initiale. L'énergie hv se répartit entre l'énergie d'ionisation de l'électron, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour éjecter l'électron de cœur, et l'énergie cinétique transférée à cet électron (éq. 42).

$$h v = E_{ionisation} + E_{cinétique} + \phi \tag{42}$$

ho est connue, c'est l'énergie de la raie X émise par la cathode. L'énergie des photo-électrons est mesurée par l'appareil et la fonction de travail du spectromètre est connue par étalonnage. Par conséquent, on peut déduire de l'énergie cinétique des photo-électrons collectés leur énergie d'ionisation. Le nombre de photo-électrons enregistrés est ensuite tracé en fonction de l'énergie de liaison, ou d'ionisation, associée. On observe alors différents pics correspondant à l'énergie d'ionisation des différents niveaux de cœur de l'atome étudié, comme l'illustre, dans le cas de l'or, la Figure 2.6³⁰⁹. C'est une technique d'ultra-haut vide. La surface de l'échantillon, d'où sont éjectés les photo-électrons, est séparée de la zone de collecte de quelques centimètres. Pour augmenter le libre parcours moyen des électrons, afin que ceux-ci atteignent le collecteur hémisphérique, un vide de l'ordre de 10⁻⁹ mbar est nécessaire à l'obtention d'un bon signal.

Chaque niveau d'ionisation est associé à l'énergie d'une orbitale atomique dans l'approximation

de Koopmans. Les pics correspondent strictement à la différence d'énergie entre l'état neutre et l'état ionisé, mais ils sont assimilés à l'énergie des orbitales mono-électroniques, d'où les notations $5d_{1/2}$, $5d_{3/2}$, $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$, 6p, 6s, etc. dans la Figure 2.6.



Figure 2.6: Spectre ESCA de l'or

4.1.2 Couplage spin-orbit

Chaque électron est défini par quatre nombres quantiques : n, l, m et s :

- n : nombre quantique principal, entier naturel non nul
- ◆ ℓ: nombre quantique secondaire, entier compris dans l'intervalle [0, n-1]
- m : nombre quantique magnétique, nombre entier compris dans l'intervalle [-l, l]
- s : nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que les valeurs -1/2 et 1/2

Dans l'état final ionisé, lorsque les électrons ne sont pas appariés, l'excitation par les photons X conduit à la multiplicité des états finaux. Cet éclatement des raies est particulièrement commun pour les composés d ou f. Ces doublets sont caractérisés par le nombre quantique $j = l \pm \frac{1}{2}$ et apparaissent dans la notation des orbitales (3d_{5/2}, 3d_{3/2}, etc.). Les intensités relatives des pics doublés en ESCA sont données par le rapport suivant :

$$\frac{2(\ell-1/2)+1}{2(\ell+1/2)+1}$$
(43)

L'écart d'énergie, ou couplage spin-orbit, entre les deux pics formant un doublet est donné par la relation suivante :

$$\Delta E = \frac{2S+1}{2\ell+1}G\tag{44}$$

Où :

- S = Spin total de l'état initial
- *l* = Moment orbital de l'orbitale ionisée
- G = Intégrale d'échange d'interaction répulsive entre l'orbitale de l'électron résiduel et celle de valence des électrons désappariés

Le Tableau 11 résume les valeurs utiles pour les caractérisations réalisées au cours de ce travail

Élaboration et caractérisations des matériaux

de thèse. La connaissance des caractéristiques des pics multiplets est essentielle pour une bonne analyse semi-quantitative de la surface d'un échantillon. Les énergies de liaison sont tirées du *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*³¹⁰.

Élément	e	Orbitale	Énergie (eV)	∆E (eV)	Intensité relative
O dans TiO₂		1s	530,1		
Ti dans TiO₂	4	2p _{1/2}	458,5	5,7	1/2
	I	2p _{3/2}	452,8		
Pd	2	3d _{3/2}	340,5	5,3	2/3
		3d _{5/2}	335,2		
Pt	0	4f _{5/2}	74,5	3,3	214
	3	4f _{7/2}	71,2		3/4

Tableau 11: Données utiles à l'analyse des spectres XPS pour les échantillons PdPt/TiO₂

4.1.3 Déplacement chimique

Non seulement les informations tirées des spectres ESCA nous renseignent sur la composition de la zone étudiée, mais les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement électronique de l'atome, ce qui se traduit par une variation des énergies de liaison ou, en d'autres termes, par un déplacement chimique.

Un modèle simple pour comprendre le déplacement des pics est le modèle électrostatique : les électrons gravitant autour d'un atome sont divisés en deux groupes, les électrons de cœur et les électrons de valence. Ces derniers sont engagés dans les liaisons chimiques avec d'autres éléments. Selon la différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans cette liaison, les éléments considérés gagnent ou perdent des électrons. La sphère de valence se retrouve alors enrichie ou appauvrie et ces variations induisent des modifications du potentiel affectant les électrons de cœur, qui sont alors plus ou moins liés. Si l'on prend l'exemple de la formation d'un oxyde MO_x, le métal étant moins électronégatif que l'oxygène, il « perdra » des électrons au profit de ce dernier. Le potentiel électrostatique est alors perturbé et les électrons de cœur du métal sont plus liés à l'atome et leur énergie d'ionisation augmente. Les pics ESCA du métal sont déplacés vers les énergies plus élevées. Le contraire se produit pour les électrons entourant l'oxygène qui est alors caractérisé par une énergie de liaison plus faible.

4.1.4 Analyse semi-quantitative

La technique XPS permet de détecter tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, même à l'état de traces puisque la limite de détection est typiquement de 0,1% en volume (soit 10²⁰ atomes/cm³). Sa résolution latérale est d'environ 10 µm. Elle fournit alors des résultats fiables si la

zone étudiée est représentative de l'échantillon. Finalement, c'est une technique de surface car la profondeur de mesure est limitée par le libre parcours moyen des photo-électrons dans le matériau. L'épaisseur sondée est ainsi généralement comprise entre 1 et 3 nm. Elle peut être étendue à quelques dizaines de nanomètres par abrasion ionique pour les canons à ions les plus performants, mais on ne peut alors plus qualifier la technique de « non-destructrice ». L'exploitation des spectres ESCA fait ensuite appelle à différents modèles mathématiques pour quantifier précisément les éléments identifiés.

Profondeur d'analyse

Lorsqu'un photon X pénètre la surface de l'échantillon et rencontre un atome à la profondeur z, il génère l'émission d'un photo-électron qui s'échappe vers la surface et qui doit donc parcourir la distance z jusqu'au vide et ensuite traverser le vide vers le système de détection. L'épaisseur sondée est limitée par la distance que peuvent parcourir les électrons dans la matière : leur libre parcours moyen. Il dépend, entre autres, de l'énergie cinétique de l'électron, de la structure du matériau traversé, de sa composition chimique et de sa densité. Sa détermination est difficile et plusieurs groupes en proposent des mesures expérimentales^{311.312.313}. Le libre parcours moyen des électrons, λ , est donné en fonction de leur énergie cinétique et est généralement compris entre 0,5 et 3 nm³⁰⁹. Typiquement, l'épaisseur de caractérisation est limitée à 3 λ . L'épaisseur λ contribue à 63% de l'intensité relative du spectre, l'épaisseur comprise entre λ et 2 λ à 23% et celle comprise entre 2 λ et 3 λ à 9%, pour un total de 95% du spectre émanant d'une profondeur inférieure à 3 λ , soit typiquement de 1,5 à 2 nm dans la gamme d'énergie habituelle. L'ESCA est donc une technique d'analyse de surface, comme son nom l'indique.

Traitement des spectres

Correction de l'effet de charge

L'émission des photo-électrons laisse l'échantillon chargé positivement. Si celui-ci n'est pas conducteur (oxydes métalliques, céramiques, polymères, etc.), ces charges sont difficilement évacuées. La surface de l'échantillon se charge positivement et le potentiel de surface ralentit les électrons, ce qui se traduit par une baisse de leur énergie cinétique et donc une augmentation de l'énergie de liaison déduite d'après la formule 42. Une correction des effets de charges est alors nécessaire pour évaluer la « vraie » position des pics. Des références permettent d'évaluer l'importance de l'effet de charge. On peut évaporer un mince film d'or à la surface de l'échantillon et utiliser la raie 4f_{7/2} à 84,0 eV comme étalon ou se servir du carbone de contamination pour les échantillons exposés à l'atmosphère, avec la raie C 1s à 284,6 eV.

Ligne de base

L'information essentielle que fournit l'analyse XPS est la surface de ces pics, en plus de leur position en énergie. Elle contient des renseignements sur la concentration relative de l'élément étudié. Une bonne évaluation de la surface des pics nécessite une bonne définition de la ligne de base du spectre. Après leur photo-émission, les électrons traversent une épaisseur z et certains perdent une partie de leur énergie par collisions inélastiques. L'énergie des électrons secondaires dépend de nombreux paramètres, dont le nombre et la nature des chocs, elle n'est donc pas aussi bien définie que celle des électrons primaires et leur accumulation constitue le bruit de fond.

Élaboration et caractérisations des matériaux

Différentes méthodes existent pour soustraire la ligne de base, la plus courante est celle de Shirley³¹⁴. Si on note (E_1 , I_1) et (E_2 , I_2) les deux couples de coordonnés délimitant la ligne de base, la méthode de Shirley la détermine en un point E par l'équation suivante :

$$S(E) = I_2 + K \frac{A_2(E)}{A_1(E) - A_2(E)}$$
(45)

Où K définit le pas du fond, et généralement K=I₂-I₁.

La méthode de Shirley est itérative. Elle découpe la surface délimitée en deux aires A₁ et A₂ qui sont calculées à partir d'une approximation de S(E). Ces aires, et la ligne de base, sont affinées à chaque itération. Bien qu'imparfaite et empirique, cette méthode est largement adoptée dans la pratique. Les autres méthodes, linéaire et de Tougaard³¹⁵, ne sont pas plus précises.

Décomposition spectrale

Pour déterminer la surface des pics mesurés, il reste à calculer un spectre théorique représentatif. La photo-émission d'un électron produit un atome instable possédant une certaine durée de vie. La largeur à mi-hauteur de la raie enregistrée, γ , est directement liée à la durée de vie de l'état final ionisé, ce qui confère au spectre la forme d'une lorentzienne. L'interaction entre la vacance créée par l'émission et les électrons de valence induit un élargissement gaussien, dissymétrique, du pic. Le facteur de dissymétrie, α , est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi³¹⁶. La décomposition spectrale, ou déconvolution, permet de déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la contribution des photo-électrons caractéristiques d'un environnement électronique, d'une orbitale ou d'un élément. À l'opérateur d'évaluer le nombre de contributions à prendre en compte. Certaines contraintes doivent cependant être respectées, comme les relations de surface et de position des multiplets (Tableau 11), l'égalité de la largeur à mi-hauteur des multiplets (à quelques exceptions près, Ti en faisant partie) ou des contributions décrivant la même raie d'un même élément dans des environnements chimiques différents. Finalement, le résultat numérique obtenu doit être physiquement cohérent et décrire potentiellement l'échantillon étudié.

4.1.5 Analyse de l'échantillon

L'intensité du signal enregistré provenant d'une épaisseur dz située à la profondeur z et émis à un angle θ par rapport à la normale de la surface s'écrit :

$$d[I(\theta)] = \phi N \frac{A_0}{\cos\theta} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega L \exp(\frac{-z}{\lambda\cos\theta}) \times T(E_c, E_a) \times D(E_c, E_a) dz$$
(46)

Les grandeurs T et D sont liées à la détection du photo-électron et donc intrinsèques à l'appareil utilisé et difficilement accessibles. Les mesures de concentration à partir de l'intensité des pics enregistrés sont donc toujours relatives. Pour deux éléments on pourra écrire :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \frac{E_{C_B}^{1/2}}{E_C} \frac{D_B}{D_A} \frac{n_B}{n_A}$$
(47)

Où :

- I : Surface du pic enregistré
- σ: Section efficace d'ionisation, tabulée par J.H. Scofield³¹⁷ (et voir Tableau 12)
- Ec: Énergie cinétique des électrons
- D : Facteur de transmission de l'appareil, fonction de E_c. On considère D_B/D_A=1 pour E_{CB}/E_{CA}~1
- n : Nombre d'acquisitions

La mesure XPS est précise et possède une répétabilité d'environ 3%, mais la détermination de C_A/C_B souffre d'une erreur d'environ 10%.

Élément	Orbitale	σ	Élément	Orbitale	σ
С	1s	1	DJ	3d _{3/2}	6,56
0	1s	2,93	Pd	3d _{5/2}	9,48
Ti	2p _{1/2}	2,69	Pt	4f _{5/2}	6,81
	2p _{3/2}	5,22		4f _{7/2}	8,65

Le Tableau 12 résume les sections efficaces d'ionisation utilisée durant cette thèse.

Tableau 12: Rappel des sections efficaces d'ionisation (σ) utilisées dans cette thèse, telles que tabulées par J.H. Scofield³¹⁷

<u>N.B.</u> : Lorsque le couplage spin-orbit sépare les raies en deux pics, l'intensité enregistrée (I_A) est celle de la somme des deux pics et la section efficace d'ionisation (σ_A) utilisée dans l'équation 47 est la moyenne de celles des deux pics, pondérées par leur contribution relative à l'intensité I_A (Tableau 11).

<u>Exemple</u> : σ_{Pd} = 3/5 $\sigma_{5/2}$ + 2/5 $\sigma_{3/2}$.

Les analyses XPS ont été réalisées au LMSPC, sur un appareil MultiLab 2000 Thermoelectron. La source de rayons X est la raie K α de l'aluminium (1486,6 eV). Les spectres obtenus ont été exploités avec le logiciel XPSPeak 4.1 développé par l'université de Hong Kong^a.

4.2 La microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe de la microscopie électronique en transmission date de 1913 et des observations de E. Ruska et M. Knoll³¹⁸. Leurs travaux sur le développement de l'oscilloscope montrent pour la première fois que l'effet d'une bobine magnétique sur la trajectoire des électrons est le même que celui d'une lentille optique sur le trajet lumineux. Le concept de lentille magnétique est né et, avec lui, l'idée du microscope électronique, un appareil qui permet de dépasser les limitations de la microscopie optique liées aux phénomènes de diffraction. La diffraction limite la résolution spatiale à la moitié de la longueur d'onde du faisceau utilisé³¹⁹. Pour des électrons d'énergie de 200 kV, la longueur d'onde est de 0,0025

a Disponible à l'adresse : http://www.wsu.edu/~scudiero/Xpspeak41.zip

Élaboration et caractérisations des matériaux

nm. Ces travaux valurent à E. Ruska le prix Nobel de physique en 1986, coinjointement à G. Binnig et H. Rohrer pour la mise au point du microscope à effet tunnel.

Les améliorations les plus récentes des techniques d'émission, de pilotage et de correction des aberrations confèrent au MET une résolution de l'ordre de l'angström (Å), la dimension des atomes. C'est donc une technique extrêmement puissante lorsqu'il s'agit d'observer et de caractériser des objets dont le diamètre n'excède pas la dizaine de nanomètres.

4.2.1 Le principe – Interaction électrons-matière

La microscopie électronique en transmission donne une image d'échantillons minces grâce à la collecte, par les détecteurs, des électrons transmis. Le matériau est soumis à un faisceau incident d'électrons accélérés à une énergie de 100 à 300 kV, typiquement. Lorsque le faisceau électronique rencontre la matière, les électrons interagissent avec le potentiel électrique des atomes (interactions élastiques) et avec le nuage électronique (interactions inélastiques).

Une partie du faisceau traverse l'épaisseur de l'échantillon. Les électrons transmis, collectés en aval, constituent l'image en champ clair. Les contrastes affichés sont liés au numéro atomique des éléments rencontrés. Ils résultent des différences de masse des zones traversées par les électrons. Ceux traversant des zones de masse plus élevée sont plus diffractés. Le diaphragme situé en aval de l'échantillon, dit diaphragme de contraste, sélectionne les faisceaux proche de l'axe et ainsi, les électrons ayant traversé une masse plus faible sont collectés en plus grand nombre par le détecteur et les zones peu denses apparaissent claires, tandis que les zones plus lourdes, caractérisées par une plus forte diffraction, apparaissent sombres. Dans notre cas par exemple, les particules métalliques déposées sur le TiO₂ se distinguent par un contraste plus élevé (Figure 2.7).



Figure 2.7: Particule bi-métallique ($Pd_{20}Pt_{80}$) synthétisée sur une particule de TiO₂, illustration du contraste de masse (Image: LMSPC/IPCMS)

La Figure 2.8³²⁰ illustre les différents signaux engendrés par l'interaction électron-matière. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec le nuage électronique des atomes, il lui transfert une partie de son énergie, ce qui se traduit par l'excitation de certains électrons du matériau. En revenant à leur état stable, ils libèrent leur énergie supplémentaire par divers rayonnements (photons X, photons visibles, électrons Auger ou secondaires). Ces signaux permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des échantillons si le microscope est équipé des instruments adéquats : microanalyse X (*Electron Diffraction X-Ray Spectroscopy,* EDS) pour les photons X ou analyse de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Diffraction*, EELS) pour les électrons diffusés après des interactions inélastiques par exemple.

En complément de l'image en champ clair, les électrons diffractés et diffusés constituent l'image en champ sombre où le contraste est inversé. Dans ce mode, le diaphragme sélectionne le faisceau diffracté et les zones lourdes apparaissent brillantes. Finalement, en modifiant le réglage des lentilles et des diaphragmes en aval de l'échantillon, les faisceaux diffractés permettent aussi de visualiser directement les clichés de diffraction du matériau étudié.



Figure 2.8: Interaction électron matière, signaux utilisables pour la caractérisation chimique (en amont) et la microscopie électronique (en aval)

4.2.2 Instrumentation

Comme la microscopie optique, la microscopie électronique repose sur une source « lumineuse », le canon à électrons, et un jeu de diaphragmes et de lentilles. Ces dernières sont en fait constituées de pièces polaires et de bobines traversées par un courant. On parle de lentilles électrostatiques ou électromagnétiques. Elles ne peuvent être que convergentes et leur puissance dépend du courant qui les traversent.

Le faisceau électronique est généré par le canon à électrons. Il est généralement constitué d'un filament de tungstène (W) ou d'hexaborure de lanthane (LaB₆) porté à haute température et auquel est appliquée une tension de 2 kV. Le faisceau est ensuite accéléré par un champ électrique puis focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles (lentilles condenseur).

Les microscopes plus puissants utilisent une source électronique plus lumineuse, le canon à effet de champ (ou FEG pour *Field Emission Gun*). Il est constitué d'une cathode à pointe formée d'un monocristal de tungstène, souvent recouvert d'une fine couche de ZrO ou ZrCO₂. Un champ électrique de 2 kV est appliqué entre la pointe et l'anode extractrice pour générer le faisceau d'électrons. Celui-ci est ensuite accéléré par un champ électrique. Pour diminuer les perturbations liées à l'adsorption de molécules sur la pointe monocristalline, le dispositif d'émission est placé sous ultra-vide (~10⁻⁸ Pa). Le canon à effet de champ est plus performant qu'un canon à électrons car sa brillance est supérieure de deux ordres de grandeurs et la taille de la source est mille fois inférieure, ce qui confère au faisceau une cohérence spatiale largement supérieure.

Les électrons qui émergent de l'autre côté de l'échantillon (transmis, diffusés, diffractés) sont

Élaboration et caractérisations des matériaux

ensuite sélectionnés par un diaphragme et recueillis sur le détecteur via une série de lentilles (Figure 2.9³²⁰). La microscopie électronique en transmission en champ clair fournit donc, comme la microscopie optique, une image en contraste de l'objet étudié. Les informations obtenues sur le détecteur peuvent être complétées par celles apportées par les clichés de diffraction ou les techniques comme l'EDS.

4.2.3 La microscopie électronique en transmission à balayage

Le faisceau électronique peut être focalisé pour former une sonde très fine, de l'ordre du dixième de nanomètre pour les microscopes les plus performants. Un ensemble de bobines déflectrices situées en amont servent alors à diriger cette sonde pour lui faire parcourir l'échantillon point par point. L'intensité enregistrée provient du faisceau transmis (champ clair, *Bright Field*, BF), diffracté (champ sombre, *Dark Field*, DF) ou diffusé aux grands angles (chambre sombre annulaire aux grands angles, *High Angle Annular Dark Field Detector*, HAADF). Le microscope est équipé de trois détecteurs annulaires pour collecter les électrons aux différents angles (Figure 2.10).

Le signal point par point est ensuite reconstruit numériquement pour former une image globale de la zone balayée. La résolution qu'offre ce mode de fonctionnement est de l'ordre de 0,16 à 0,22 nm. Cette technique est connue sous le nom de STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*.



Figure 2.9: Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission

Figure 2.10: Détecteurs d'électrons diffusés élastiquement en STEM

4.2.4 HAADF-STEM

Les atomes lourds (Z élevé) diffusent plus les électrons aux grands angles. C'est donc le détecteur HAADF qui collecte les informations les plus importantes pour obtenir des contrastes suffisant entre deux éléments de numéro atomique élevé et proche. L'intensité du signal est proportionnelle à $Z^{1,7}$. Cette méthode de caractérisation a été employée, dans notre cas, pour tenter de déterminer l'agencement des atomes de palladium (Z=46) et de platine (Z=78) dans les alliages Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂.

Ces caractérisations ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de

Strasbourg (IPCMS). Les images en champ clair, réalisées principalement pour caractériser la taille et la dispersion des particules métalliques, ont été obtenues sur un microscope Topcon Model EM200B équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaB₆). La tension d'accélération est de 200 kV et la résolution ponctuelle est de 1,8 Å en mode haute résolution (HRTEM). Les analyses plus précises de la structure des alliages palladium-platine, en HAADF-STEM, ont été menées sur un microscope JEM-2100F de la société Jeol. Les électrons sont générés par un canon à émission de champ et la tension d'accélération est également de 200 kV. La longueur de caméra est de 7,8 cm et la résolution est de 1,2 Å.

4.2.5 Simulations et traitements informatiques

Pour l'interprétation des images HAADF-STEM, nous serons amenés à réaliser des clichés simulés à partir de structures connues. Dans un premier temps, des clusters métalliques de composition Pd₂₀Pt₈₀ ont été générés. Ils comptent 1406 atomes dans une structure de cuboctaèdre tronqué. La dimension de cette structure (3 nm) est proche de celle des particules observées en HAADF-STEM. Les clusters ont été obtenus grâce à un programme conçu par le Département Surfaces et Interfaces de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Il détermine la position des atomes en coordonnées absolues puis attribue un type d'atome à chaque position, selon les contraintes imposées (composition de l'alliage, ségrégation, etc.).

De la même manière, un cube de platine de 864 atomes a également été généré. À partir de ce cube, de nouvelles structures alliées sont générées en substituant certains atomes précis de platine par du palladium pour étudier les contrastes dans les colonnes atomiques.

Les positions des atomes servent à représenter les clusters dans la suite logicielle de simulation d'images MET et STEM, xHREM. Elle est développée par la société HREM Research Inc.^a, à partir des travaux de K. Ishikuza^{321.322.323.324}.

Ce sont essentiellement les composantes xMultiGUI, avec son extension STEM, et xSTEMIMAGE qui sont employées ici. La première permet d'importer les coordonnées du cristal et les paramètres utiles du microscope, puis de calculer les interactions électron-matière en fonction de ces paramètres. La deuxième génère une image simulée à partir des résultats obtenus. Les calculs s'appuient sur la théorie TDS (*Thermal Diffuse Scattering*) à travers la méthode multicouches FFT³²⁴. Des captures d'écran du logiciel montrant les réglages employés sont disponibles en Annexe (p.223).

L'exploitation des images, aussi bien expérimentales que simulées, a été réalisée avec le logiciel DigitalMicrograph de la société Gatan^b, spécialisée dans le traitement d'images de microscopie. Les images expérimentales en particulier ont été traités avec l'extension DeconvHAADF^c, mise au point par HREM Research Inc. Elle permet d'affiner l'image en éliminant la contribution de la sonde, on peut ainsi améliorer la netteté et le contraste comme l'illustrent les Figures 2.11 et 2.12. Pour plus d'informations, on peut se reporter au manuel utilisateur de l'extension^d.

a http://www.hremresearch.com/

b http://www.gatan.com/scripting/downloads.php

c http://www.hremresearch.com/Eng/plugin/HAADFEng.html

d http://www.hremresearch.com/Eng/download/documents/DeConvHAADF2.5.pdf



Figure 2.11: Image HAADF-STEM avant déconvolutionFigure 2.12: Image HAADF-STEM obtenue aprèsavec l'extension DeconvHAADFdéconvolution avec l'extension DeconvHAADF

4.3 La réduction thermo-programmée

L'analyse par réduction thermo-programmée, ou TPR pour *Temperature Programmed Reduction*, a été employée pour caractériser la réductibilité de certains catalyseurs contenant des particules métalliques. Ce critère, très important en catalyse hétérogène, définit la facilité avec laquelle le dépôt métallique peut être réduit. Plus la température de réduction est basse plus le métal est résistant à l'oxydation.

Les mesures ont été conduites sur un appareil AutoChem II de Micromeritics. L'échantillon est placé dans un tube en quartz dans un four. Avant de démarrer la mesure, le tube est évacué avec un gaz inerte (Ar) puis la température est progressivement augmentée sous gaz réducteur (10% H₂/Ar). La concentration du flux de sortie en H₂ est suivie par TCD. La réduction du métal se caractérise alors par un pic négatif correspondant à la consommation d'hydrogène.

Les métaux étudiés dans ces expériences sont le platine, le palladium et les alliages Pd_xPt_{1-x}. La température de réduction de ces deux métaux sous forme de nanoparticules étant inférieure à la température ambiante^{269,325}, il a été nécessaire de refroidir le four à l'azote liquide grâce à un module spécifique de l'appareil. Ainsi, les mesures ont été enregistrées entre 193 K et 773 K (-80 °C et 500 °C) avec une montée en température de 6 K/min.

4.4 La désorption thermo-programmée du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est souvent employé comme molécule sonde pour caractériser les métaux de transition. Son énergie d'adsorption est directement liée à la disponibilité des électrons d des métaux. Ainsi, l'analyse de la désorption thermo-programmée du monoxyde de carbone, ou TPD-CO pour *Temperature Programmed Desorption*, permet de détecter la température à laquelle le CO désorbe du catalyseur après avoir été préalablement adsorbé à température ambiante. Le dispositif est le même que pour la TPR. L'échantillon est placé dans un tube en quartz au milieu du four. À température ambiante, un flux contenant 10% de CO dilué dans l'hélium sature les sites d'adsorption des métaux. La désorption du CO est suivie par TCD et par spectrométrie de masse sous flux d'hélium. Les échantillons

étudiés étant également des catalyseurs thermiques, le CO est transformé en différents produits avant de désorber, d'où l'utilité de la spectrométrie de masse pour identifier ces produits.

Spectrométrie de masse

Le TCD n'étant pas en mesure d'identifier les molécules désorbées, la détection est couplée à un spectromètre de masse (SM). Cet appareil mesure le rapport masse/charge (m/z) des molécules du flux entrant après leur ionisation et permet donc d'assigner les pics de désorption observés en TPR aux molécules qui en sont à l'origine, sans ambiguïté et sans connaissance *a priori* des espèces susceptibles d'être désorbées.

L'échantillon gazeux pénètre d'abord la source d'ion du SM où il est ionisé. La technique la plus courante est le bombardement électronique. Sous un flux d'électrons dont l'énergie cinétique est comprise entre 10 et 100 eV, les molécules à analyser sont ionisées :

$$M + e^- \to M^+ \bullet + 2 e^- \tag{48}$$

M^{•+} est appelé ion moléculaire. Le flux de molécules ionisées passe ensuite dans l'analyseur, un filtre de masse quadrupolaire dans notre cas. Il est constitué de quatre barres métalliques hyperboliques, comme schématisé dans la Figure 2.13³²⁶. Un potentiel alternatif radiofréquence est imposé entre les couples de barres opposées. Les ions de masse m et de charge ze oscillent entre ces deux champs. Ils sont filtrés selon leur rapport m/z, sélectionnés par la différence de voltage imposée entre les deux couples de barres. Une modification continue des tensions appliquées permet de séparer les ions en sortie du filtre quadrupolaire. Les ions impactant l'analyseur sont convertis en électrons qui sont ensuite multipliés et détectés. Les résultats sont traités informatiquement et sont donnés en intensité du signal pour chaque ion identifié par son rapport m/z.



Figure 2.13: Description du filtre de masse quadrupolaire. Un potentiel radiofréquence est appliqué aux plaques opposées et les ions oscillent dans les champs produits par les couples de plaques A et B

Schématiquement, la détection par spectrométrie de masse se décompose donc en quatre parties : la source, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur.

La désorption de produits suivie par TCD couplé à un SM permet donc d'identifier les évènements qui se déroulent à la surface du catalyseur lors de la montée en température sous gaz inerte, après saturation de l'échantillon en CO à température ambiante. Cette expérience permet de caractériser le comportement des nanoparticules vis-à-vis de l'adsorption du CO ainsi que leurs propriétés catalytiques. Comme pour la TPR, les mesures de TPD sont réalisées sur un appareil AutoChem II de Micromeritics et le spectromètre de masse est un Omnistar produit par la société Pfeiffer.

4.5 L'analyse thermo-gravimétrique couplée à la spectroscopie infra-rouge

L'analyse thermo-gravimétrique, ATG, mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette méthode d'analyse a été employée principalement pour caractériser les échantillons après oxydation photocatalytique longue durée du CO ou de l'acétone pour identifier les éventuels dépôts se formant à la surface des poudres par accumulation d'acides inorganiques ou d'espèces organiques stables. Les réactions photocatalytiques préalables ont été menées sur une longue durée, typiquement 48h, pour permettre d'accumuler un maximum de dépôts carbonés sur les photocatalyseurs. En chauffant l'échantillon sous atmosphère oxydante ou inerte, l'ATG permet de suivre la désorption des produits avec la température.

Le solide est placé dans une nacelle de platine, suspendue à une microbalance dont la sensibilité est supérieure à 0,1 µg. Placée dans un four, la nacelle est chauffée de 293 K à 973 K et la désorption des produits ancrés à la surface est enregistrée par les variations de masse de l'échantillon. L'ATG est couplée à un spectromètre infra-rouge (IR). Les produits désorbés au cours de la montée en température sont analysés en ligne par cet appareil.

La spectroscopie infra-rouge

Cette technique est largement utilisée en chimie pour l'identification des molécules. Les différentes liaisons atomiques formant les molécules possèdent des modes de vibration qui leur sont propres, correspondant à des niveaux d'énergie discrets. L'échantillon à analyser, le flux gazeux ici en l'occurrence, est éclairé par un faisceau IR de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 µm, soit en fréquence entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Lorsque l'énergie du faisceau incident correspond à l'énergie de vibration d'une liaison, ce mode d'excitation est activé et la longueur d'onde correspondante n'est pas transmise. Les molécules organiques susceptibles d'être détectées dans nos expériences (carbonates, désorbés sous forme de CO₂, acétone, aldéhydes, etc.) sont ainsi identifiables par leur signature d'absorption IR dans la gamme de longueur d'onde utilisée.

Ces deux méthodes couplées, ATG et spectroscopie IR, permettent d'accéder à la température de désorption des différents produits accumulés à la surface du catalyseur et de les identifier. L'appareil utilisé est le modèle Q5000IR de la société TA Instruments.

4.6 Adsorption du monoxyde de carbone suivie par spectroscopie IR

La spectroscopie IR est également employée pour suivre l'adsorption et l'oxydation électrocatalytique du CO sur les particules métalliques déposées sur TiO₂. Pour rappel, la force d'adsorption du CO sur le métal (M) est directement liée à la disponibilité des électrons d dans le modèle de Blyholder⁹¹. Plus la rétro-donation d $\rightarrow 2\pi^*$ est importante, plus la liaison M-C est renforcée et plus la liaison C-O est affaiblie. Cependant, les calculs DFT montrent que cet effet est difficilement observable en électrochimie³²⁷. Le but est d'observer comment évolue l'adsorption du CO sur les alliages Pd_xPt_{1-x} pour 0<x<1. Ces mesures devraient permettre d'évaluer un hypothétique transfert électronique entre les deux métaux, mais aussi d'estimer la composition de la surface des alliages.

En spectroscopie infra-rouge, la fréquence de vibration de la liaison C-O est une mesure

qualitative indirecte de l'énergie d'adsorption du CO sur le métal. Plus cette dernière est élevée, plus la fréquence de vibration est basse. Après adsorption du CO sur le métal, elle est proche de 2000 cm⁻¹, contre 2143 cm⁻¹ en phase gazeuse (voir Chapitre 1, p.23).

La cellule électro-chimique employée pour ces mesures a été mise au point au laboratoire et les expériences ont été menées par l'équipe du Groupe Surface et Électrocatalyse du LMSPC. Le catalyseur M/TiO₂ est déposé sur un disque d'or non-orienté. Préalablement aux expériences, les électrodes sont polies avec une poudre d'alumine (0,1 μ m) puis nettoyées dans des bains à ultra-sons, successivement à l'isopropanol, à l'acétone puis à l'eau. Une suspension aqueuse de 3 mg/mL contenant le catalyseur est préparée puis déposée grâce à une micropipette sur l'électrode d'or, pour une masse de 60 μ g.

Une électrode d'hydrogène est utilisée comme référence et un fil de platine comme contreélectrode. Dans un premier temps, la solution est saturée en CO et son adsorption sur M/TiO₂ est réalisée à un potentiel de 0,10 V. La solution est ensuite purgée par un flux d'azote et l'électrode est pressée contre la fenêtre de CaF₂ pour être en condition de couche-mince. L'acquisition des spectres IR est réalisée en condition potentiostatique. Chaque mesure est l'accumulation de 256 scans à un potentiel donné avant de passer au potentiel suivant. La résolution pic à pic est de 8 cm⁻¹.

Les spectres sont tracés en unité d'absorbance, u.a., calculés comme A= -log(I/I₀) où I et I₀ sont les spectres IR mesurés sur l'échantillon et sur l'électrode de référence, respectivement. Toutes les mesures FTIR sont réalisées grâce à un spectromètre Brucker Vertex 80 IR, équipé d'une source IR Globar et d'un détecteur MCT 318 refroidit à l'azote liquide.

5. Caractérisations avant test

L'une des difficultés, en catalyse en général, et en photocatalyse particulièrement, est de lier les résultats des tests sous flux aux propriétés des échantillons. En effet, rares sont les méthodes de caractérisations qui permettent de sonder les matériaux dans des conditions proches de celles auxquelles sont effectivement soumis les photocatalyseurs en activité. La microscopie et l'ESCA sont réalisées sous vide, la TPR et la TPD sont menées à température élevée, etc. Mais surtout, toutes ces mesures sont effectuées en absence d'illumination. Sous éclairement UV, les propriétés des matériaux synthétisés peuvent changer, mais ces données nous sont actuellement largement inaccessibles. Les caractérisations *in-situ* en photocatalyse sont encore rares, mais les exemples existants sont précieux pour la compréhension de l'évolution des charges dans le TiO₂¹⁶⁷ ou des mécanismes de dégradation de certaines molécules organiques³⁸⁻⁵⁶⁻²⁸⁸⁻³²⁸⁻³²⁹⁻³³⁰.

Les résultats obtenus grâce aux différentes techniques présentées précédemment apportent néanmoins de précieuses informations, particulièrement concernant les particules métalliques déposées sur le TiO₂-P25. Un effort particulier a été réalisé pour mesurer l'influence de trois paramètres principalement :

- la méthode de dépôt des particules métalliques sur les dispersions obtenues
- la teneur en métal, là encore, sur les dispersions obtenues
- la composition des alliages Pd_xPt_{1-x} sur différents facteurs tels que la taille des particules, la ségrégation d'un métal par rapport à l'autre, la réductibilité des alliages et leur capacité à adsorber le monoxyde de carbone

5.1 Dépôts mono-métalliques de platine

Dans cette partie, nous nous intéressons spécialement à deux aspects des dépôts métalliques : l'influence de la méthode et celle de la quantité de métal sur la taille des particules. Pour l'exploitation des données obtenues en ESCA, une mise en garde est nécessaire. Il est important de rappeler que si la précision de la technique sur l'énergie de liaison des électrons est bonne, de l'ordre de 3%, l'analyse quantitative souffre d'une incertitude plus grande, en partie due aux manipulations des données, nécessaires à leur exploitation. L'effet de charge est systématiquement corrigé en référence au pic 1s du carbone à 284,6 eV et malgré toutes les précautions prises lors de la déconvolution des enveloppes spectrales, ces traitements mathématiques restent très subjectifs. Ainsi, la détermination de la position des pics est évaluée à 0,2 eV près et celle de la composition, à partir de la surface des pics, à 10% près.

5.1.1 Influence de la méthode de dépôt sur la taille des particules

Si la microscopie électronique en transmission fournit des informations locales sur la morphologie des échantillons, réaliser des statistiques sur un grand nombre de particules permet d'obtenir des données représentatives.
La Figure 2.14 présente, en exemple, un cliché de microscopie électronique en transmission d'un échantillon Pt/TiO₂-P25 à 3% en masse. Les particules de platine déposées se distinguent par leur contraste plus élevé sur les plaquettes de TiO₂ plus claires. Des clichés de ce type ont été pris pour chaque méthode de dépôt : réduction chimique, imprégnation et en partant du sel d'acétylacétonate. Le comptage des particules et la détermination de leur taille ont été réalisés avec le logiciel libre ImageJ^a.



Figure 2.14: Image MET d'un échantillon Pt/TiO2-P25 à 3% en masse. La barre d'échelle représente 50 nm

Les Figures 2.15 à 2.17 présentent les distributions de taille obtenues par ces trois méthodes pour la préparation des photocatalyseurs TiO₂ chargés à 3% en masse. Elles aboutissent à une dispersion homogène des particules de platine sur le TiO₂. Par contre, la distribution de taille est très différente. Les plus petites particules sont obtenues à partir du sel Pt(acac)₂, avec un diamètre moyen de 0,8 nm. À cette dimension, même en microscopie à haute résolution, il est difficile de mesurer avec précision la taille des particules, ce qui explique l'incertitude élevée. Ensuite, la méthode d'imprégnation génère des particules en moyenne deux fois plus larges (1,5 nm) et la réduction du sel H₂PtCl₆ en solution par l'ajout de NaBH₄ conduit à la formation des particules au diamètre le plus élevé (2,1 nm). Dans tous les cas, les particules sont très petites et présentent une distribution homogène et unimodale.

Au sujet des dépôts préparés à partir du sel de platine $Pt(acac)_2$: le contraste des particules métalliques est beaucoup plus faible que pour l'échantillon préparé par réduction chimique, par exemple (Figure 2.18). C'est un signe que les particules sont moins bien cristallisées. Elles diffractent moins le faisceau électronique et apparaissent donc plus claires.

La méthode de dépôt a donc une forte influence sur la taille des particules et leur cristallinité. Les trois méthodes comparées ici aboutissent néanmoins à la formation de très fines particules bien dispersées.

a http://rsb.info.nih.gov/ij/





Figure 2.15: Distribution de taille des particules de platine Figure 2.16: Distribution de taille des particules de platine pour 3% Pt/TiO₂-P25 préparé par réduction chimique. Statistique réalisée sur 756 particules



Figure 2.17: Distribution de taille des particules de platine Figure 2.18: Image MET de l'échantillon 3% Pt/TiO₂-P25 pour 0,3% Pt/TiO₂-P25 préparé Statistique réalisée sur 656 particules

pour 3% Pt/TiO₂-P25 préparé à partir du sel Pt(acac)₂. Statistique réalisée sur 506 particules



par imprégnation. préparé à partir du sel Pt(acac)₂. La barre d'échelle représente 10 nm

Influence de la teneur des dépôts obtenus par réduction chimique 5.1.2

Pour la suite des expériences, la méthode de dépôt par réduction chimique a été retenue (pour sa répétabilité, sa facilité de mise en œuvre et la bonne dispersion obtenue) pour fixer les particules métalliques sur TiO₂. Comme dans la partie précédente, l'influence de la teneur métallique sur la taille des particules obtenues a été mesurée par MET. Des caractérisations XPS viennent compléter ces mesures pour étudier l'influence de la teneur en métal sur les états électroniques du platine. Différents échantillons Pt/TiO₂-P25 ont été préparés à des teneurs en platine croissantes : 0,3, 1,5, 3 et 6% en masse.

Sur la taille et la dispersion des particules de platine

Les Figures 2.19 et 2.20 présentent des clichés obtenus pour les deux teneurs extrêmes 0,3 et 6% en masse. Par rapport à la Figure 2.14 (3% w/w), on observe une nette variation de la densité des particules métalliques et, à 6%, une forte tendance à l'agglomération.





Figure 2.19: Image MET d'un échantillon Pt/TiO2-P25 à Figure 2.20: Image MET d'un échantillon Pt/TiO₂-P25 à 6% 0,3% en masse. La barre d'échelle représente 20 nm en masse. La barre d'échelle représente 20 nm

La distribution de taille des particules et leur taille moyenne sont données dans les Figures 2.21 à 2.24 pour ces quatre échantillons. Avec l'augmentation de la teneur en métal, la taille des particules augmente. Cependant, lorsque la quantité de métal est multipliée par vingt, de 0,3 à 6%, le diamètre moyen des particules n'augmente que d'un facteur deux. Comme le montrent les images MET (Figure 2.14, 2.19 et 2.20), c'est essentiellement le nombre de particules déposées qui croît plus que leur taille. On constate donc que, même à forte teneur métallique (6%), la taille de dépôt reste inférieure au seuil où le métal se comporte comme un cristal massif, cette transition s'opérant entre 3 et 5 nm^{112,119}.



Figure 2.21: Distribution de taille des particules de platine pour 0,3% Pt/TiO₂-P25. Statistique sur 139 particules



Figure 2.23: Distribution de taille des particules de platine Figure 2.24: Distribution de taille des particules de platine pour 3% Pt/TiO₂-P25. Statistique sur 756 particules



Figure 2.22: Distribution de taille des particules de platine pour 1,5% Pt/TiO₂-P25. Statistique sur 316 particules



pour 6% Pt/TiO₂-P25. Statistique sur 431 particules

On peut signaler, que pour le support TiO₂-P25, avec une surface spécifique de $50m^2/g$, 6% de platine est la teneur limite que l'on peut déposer par réduction chimique. En effet, pour cette teneur, on observe qu'une petite partie du métal est réduite en solution et non pas sur le support lors de l'ajout du sel NaBH₄ dans la solution.

Sur la composition et les états électroniques de surface du platine

L'ESCA est une technique de surface dont la profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans le matériau étudié. Pour le platine, d'après les valeurs de libre parcours moyen calculées³¹¹, on peut évaluer que le métal est sondé sur une épaisseur d'environ 1,5 nm, soit tout ou quasiment tout le diamètre des dépôts réalisés.

Une série de mesures a été réalisée pour déterminer l'effet de la teneur des dépôts métalliques sur les états électroniques et la composition de surface du platine : degré d'oxydation et énergie de liaison des électrons de cœur. Pour chaque échantillon, trois signaux, correspondants à trois états d'oxydation du platine ont été identifiés après déconvolution de l'enveloppe spectrale des pics $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$, voir Figure 2.25. Ils correspondent à Pt⁰ (70,0 eV), Pt⁸⁺ (Pt(OH)_x) (71,4 eV), Pt²⁺ (PtO)(73,1 eV). La position du pic principal ainsi que l'importance relative de Pt⁰ et PtO_x sont rapportées dans le Tableau 13 pour les différentes teneurs métalliques. Les résultats pour Pt/TiO₂-P25 à 0,3% w/w n'y figurent pas car le signal collecté est trop faible pour être exploitable.

Il est important également de noter que ces analyses XPS mettent en évidence l'absence d'impuretés. Aucun signal correspondant aux atomes de Na, B ou Cl n'est détecté. L'étape de rinçage après filtration est donc efficace pour éliminer les impuretés.



Figure 2.25: Spectre XPS centré sur la région des pics Pt4f_{7/2} et Pf4f_{5/2} pour l'échantillon Pt/TiO₂-P25 à 6% en masse. Trois contributions sont mises en évidence.

Dans le Tableau 13, les contributions Pt⁸⁺ et Pt²⁺ sont regroupées sous le terme PtO_x.

x% Pt/TiO₂	Pic Pt ⁰ 4f _{7/2} (eV)	Intensité relative (%)		Taille moyenne (nm)	
		Pt⁰	PtO _x	(rappel MET)	
1,5	70,2	59	41	1,8	
3	70,2	63	37	2,1	
6	70	68	32	2,3	

Tableau 13: Récapitulatif des résultats obtenus en XPS pour les échantillons Pt/TiO₂-P25

Pour chaque échantillon, la position du pic Pt $4f_{7/2}$ est plus basse que celle communément acceptée pour le platine massif (70,9~71,1 eV). De tels déplacements vers les énergies de liaison plus faibles ont déjà été rapportés par Koudelka et al.³³¹ sur Pt/TiO₂-anatase après calcination. Ce sont les interactions métal-support qui en sont à l'origine. Elles se traduisent par un transfert électronique partiel du support TiO₂ vers le métal, ce qui conduit à l'apparition de charges négatives sur le platine qui causent le déplacement « négatif » des énergies de liaison des électrons de cœur.

Par ailleurs, on ne peut pas établir de corrélation entre le déplacement de la position du pic Pt 4f_{7/2} et la taille des particules ici. Si un déplacement vers les énergies de liaison plus élevées a déjà été observé lorsque la taille des particules diminue³³², les mesures réalisées ici ne sont pas assez précises pour mettre ce phénomène en évidence avec de si faibles différences de diamètre.

Par contre, on distingue bien une augmentation de l'oxydation partielle des particules lorsque leur taille diminue. L'oxydation se produit en surface, directement après la synthèse ou pendant la période de stockage. Plus les particules sont petites, plus leur rapport surface/volume augmente. Elles développent donc une surface exposée à l'oxygène beaucoup plus importante et elles sont plus oxydées.

5.2 Caractérisation des alliages Pd_xPt_{1-x} obtenus par réduction chimique

Pour rappel, l'organisation théorique de ces alliages vise à minimiser l'énergie de surface des particules. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, le palladium occupe en priorité les positions de basse coordination (coin, arête, face) et pour compenser cette ségrégation et respecter la composition nominale du mélange, une couche riche en platine se forme en théorie directement sous la surface. À partir de la troisième couche atomique, et jusqu'au cœur des particules, la composition respecte celle de l'alliage. Les composés Pd_xPt_{1-x} sont donc, en théorie, fortement ségrégés, particulièrement à basse température³³³. Les caractérisations réalisées, HAADF-STEM, XPS, TPR, TPD-CO et adsorption du CO suivi par spectroscopie IR visent à déterminer si les particules formées possèdent la structure théoriquement attendue. Ces mesures sont entreprises pour caractériser qualitativement les effets de l'alliage sur la position et la population de la bande d des alliages. Concernant les effets électroniques de l'alliage des métaux, I'XPS, conjointement à la réduction thermo-programmée, permettra également d'évaluer comment la réductibilité des alliages varie avec leur composition. Dans le même domaine, la désorption thermo-programmée du monoxyde de carbone, couplée à la spectrométrie de masse offre une mesure de la force d'adsorption du CO à la surface des alliages.

5.2.1 Analyse chimique

Pour attester de la validité de la méthode de dépôt employée (réduction chimique), une série d'échantillons Pd_xPt_{1-x}, pour x compris entre 0 et 1, a été préparée et envoyée au centre d'analyse du CNRS de Vernaison. La teneur des photocatalyseurs en platine et en palladium a été caractérisée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)³³⁴. Nous avons ainsi pu vérifier que les compositions réelles correspondent bien aux compositions attendues, voir Tableau 14, ci-dessous :

Composition théorique	Composition mesurée	Composition théorique	Composition mesurée
0,30% Pt/TiO ₂	0,22% Pt/TiO ₂	0,30% Pd ₆₀ Pt ₄₀ /TiO ₂	0,28% Pd ₆₂ Pt ₃₈ /TiO ₂
0,30% Pd ₁₀ Pt ₉₀ /TiO ₂	0,26% Pd ₁₅ Pt ₈₅ /TiO ₂	0,30% Pd ₇₀ Pt ₃₀ /TiO ₂	0,30% Pd ₇₀ Pt ₃₀ /TiO ₂
0,30% Pd ₂₀ Pt ₈₀ /TiO ₂	0,29% Pd ₂₂ Pt ₇₈ /TiO ₂	0,30% Pd ₈₀ Pt ₂₀ /TiO ₂	0,20% Pd ₇₄ Pt ₂₆ /TiO ₂
0,30% Pd ₃₀ Pt ₇₀ /TiO ₂	0,26% Pd ₃₅ Pt ₆₅ /TiO ₂	0,30% Pd ₉₀ Pt ₁₀ /TiO ₂	0,29% Pd ₉₃ Pt ₇ /TiO ₂
0,30% Pd ₄₀ Pt ₆₀ /TiO ₂	0,25% Pd ₄₈ Pt ₅₂ /TiO ₂	0,30% Pd/TiO₂	0,28% Pd/TiO ₂
0,30% Pd ₅₀ Pt ₅₀ /TiO ₂	0,27% Pd ₅₅ Pt ₄₅ /TiO ₂		

Tableau 14: Résultats des analyses élémentaires des échantillons préparés par réduction chimique

L'expérience ayant montré que les échantillons à faible teneur en métal sont plus difficilement caractérisables, l'essentiel des résultats discutés dans cette partie concernent des dépôts à 3% en masse de métal (la somme de la masse des deux métaux représente 3% en masse de l'échantillon). Ce sont en premier lieu les performances photocatalytiques étonnantes de ces alliages qui ont motivé l'intérêt particulier à les caractériser en détail (voir Chapitre 3).

5.2.2 MET des échantillons Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25

La MET en champ clair permet, une nouvelle fois, de déterminer la distribution de taille des particules déposées. L'échantillon étudié correspond à la composition Pd₂₀Pt₈₀ et a été préparé à trois teneurs différentes : 0,3, 3 et 6% en masse. Cette composition particulière a été choisie car elle devrait permettre de bien mettre en évidence la ségrégation du Pd à la surface, si elle a lieu. De plus, elle s'est avérée particulièrement intéressante du point de vue des propriétés photocatalytiques. Les distributions de taille mesurées sont illustrées dans les Figures 2.26 à 2.28 et les résultats sont rapportés, en comparaison des échantillons mono-métalliques, dans le Tableau 15. Bien que légèrement supérieur à teneur égale, le diamètre moyen des particules bi-métalliques reste proche de celui des particules mono-métalliques. C'est essentiellement dû au fait que le platine et le palladium partagent le même réseau cristallin (cubique faces centrées), ont des rayons atomiques proches (135 et 140 pm respectivement) et des paramètres de maille semblables (3,92 et 3,89 Å respectivement). Ces similitudes rendent par contre la distinction entre les atomes impossible en champ clair, même à plus haute résolution. À teneur identique, les particules bi-métalliques ont un diamètre d'environ 1 nm plus grand que les particules mono-métalliques. Mais elles conservent une dispersion homogène et une taille réduite (< 3 nm).



pour 0,3% Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25. Statistique réalisée sur 93 particules



Figure 2.28: Distribution de taille des particules de platine pour 6% Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25. Statistique réalisée sur 583 particules



Figure 2.26: Distribution de taille des particules de platine Figure 2.27: Distribution de taille des particules de platine pour 3% Pd20Pt80/TiO2-P25. Statistique réalisée sur 180 particules

Teneur (% w/w)	Taille Pt (nm)	Taille Pd₂₀Pt₀₀ (nm)
0,3	1,2 ± 0,3	2 ± 0,3
3	2,1 ± 0,1	$2,8 \pm 0,3$
6	$2,3 \pm 0,2$	3 ± 0,2

Tableau 15: Comparaison de la taille moyenne des particules entre Pt et Pd₂₀Pt₈₀ déposés sur TiO₂-P25. On peut relever que l'augmentation relative de la taille avec la teneur en métal est plus faible pour les particules bimétalliques que pour les particules mono-métalliques (x1,5 et x2 respectivement).

HAADF-STEM des échantillons 3% Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 5.2.3

Habituellement, la cartographie X (EDS) est couplée à la MET pour identifier les éléments composants un échantillon. En STEM, le faisceau sonde est très fin (~1,2 Å) et le rayonnement X activé par l'interaction électron-matière est très localisé, ce qui permet d'établir une cartographie très détaillée de la surface. Théoriquement, la précision spatiale de cette technique devrait être suffisante pour établir la structure des alliages PdPt. Malheureusement, les essais menés n'ont pas été concluants. La Figure 2.29 l'image de base sur laquelle est réalisée l'analyse EDS. On peut voir sur la Figure 2.30 que la cartographie du platine reconstitue bien les particules métalliques, mais la teneur en palladium est trop faible pour obtenir un signal distinct du bruit de fond, même à 6% en masse de métal, Figure 2.31. Ainsi, pour caractériser la structure des alliages par MET, il faut faire appel à d'autres méthodes. Dans la suite de cette étude, les clichés HAADF-STEM sont pris sur des échantillons Pd20Pt80 déposés à 3% en masse sur TiO₂-P25.



Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 l'échantillon 6% analysé par EDS

Figure 2.29: Image en champ clair de Figure 2.30: Signal X correspondant Figure 2.31: Signal X correspondant aux atomes de Pt détecté par EDS sur cet échantillon

aux atomes de Pd détecté par EDS sur cet échantillon

La technique HAADF-STEM, quant à elle, a l'avantage de proposer des intensités proportionnelles à Z^{1,7}, contrairement à la MET classique où l'intensité est proportionnelle à Z, ce qui ouvre la possibilité de distinguer, à leur intensité, les atomes de Pd de ceux de Pt. Dans ce mode de visualisation, les plaquettes de TiO₂ apparaissent sombres et les particules métalliques sont très brillantes, comme l'illustre la Figure 2.32. De plus, dans les conditions d'acquisition, avec une tension d'accélération de 200 kV et une longueur de caméra de 7,8 cm et une taille de sonde d'environ 1,2 Å, les niveaux de grandissement sont bien supérieurs à ceux enregistrés en MET à haute résolution.

La caractérisation des alliages en HAADF-STEM devrait donc rendre possible la détermination de leur structure. Trois cas de figure peuvent raisonnablement être attendus :

- 1) la constitution des alliages respecte la théorie basée sur la thermodynamique et la minimisation de l'énergie de surface et présente une couche externe majoritairement constituée de Pd, une sous-couche de Pt, puis les proportions nominales sont respectées jusqu'au cœur
- 2) lors du dépôt chimique, un métal est réduit plus rapidement que l'autre et on obtient une particule core/shell
- 3) les atomes se répartissent totalement aléatoirement dans la structure

Lorsque le faisceau électronique balaye la surface et rencontre une succession de colonnes atomiques formant une particule, deux facteurs principaux déterminent l'intensité du flux d'électrons collecté aux grands angles :

- l'épaisseur de la colonne
- la composition de la colonne

Plus elle est épaisse et plus elle contient d'atomes lourds, plus elle est brillante. Le premier facteur explique pourquoi sur la Figure 2.32 le centre de la particule apparaît plus brillant et les bords plus sombres, on parle d'effet d'épaisseur. Nous verrons d'ailleurs par la suite que seules les zones de faible épaisseur sont exploitables pour identifier les atomes composant les colonnes atomiques. Pour surmonter cette première difficulté, des simulations d'images STEM sont nécessaires. Elles le sont aussi pour répondre à un deuxième problème : faire le lien entre les positions atomiques identifiées et la structure réelle des particules. La technique HAADF-STEM est encore relativement récente et les questions abordées ici n'ont pas encore trouvé de réponse définitive. L'étude détaillée dans cette partie

n'a pas la prétention de résoudre ces problèmes mais tente de tirer le meilleur des connaissances actuelles, des équipements et des logiciels disponibles pour élucider la structure de ces alliages PdPt.



Figure 2.32: Image HAADF-STEM d'une particule bi-métallique Pd20Pt80 déposée sur TiO2-P25 à 3% en masse

Faisceau électronique et colonne atomique

Afin d'interpréter les images obtenues, il faut savoir analyser les contrastes observés. Les publications sur ce sujet à l'heure actuelle montrent qu'il est possible de différencier deux empilements distincts de composition bien définie, par exemple des couches de AlAs qui alternent avec des couches de GaAs^{335,336}. Mais qu'advient-il si l'on introduit du désordre dans la structure et que les éléments sont mélangés aléatoirement ? La position d'une « impureté » de Pd dans une colonne de Pt a-t-elle une influence sur l'intensité du signal collecté aux grands angles ?

Pour essayer de mieux comprendre ce phénomène, un cube de 864 atomes de Pt a été généré. Dans ce cube, tous les atomes de Pt constituant le plan (110) au centre sont remplacés par des atomes de palladium (Figure 2.33). À partir de cette construction, des images simulées sont obtenues avec le logiciel xHREM avec un faisceau électronique. La face d'entrée du faisceau est celle de droite sur la Figure 2.33. Dans les deux premières colonnes atomiques, il rencontre un atome de palladium en première position, puis cinq atomes de platine. Dans les troisième et quatrième colonnes atomiques, il traverse un atome de platine, un atome de palladium en deuxième position puis 4 atomes de platine et ainsi de suite en décalant la position de l'atome de palladium d'un rang toutes les deux colonnes atomiques.

La même démarche a ensuite été entreprise pour évaluer l'influence de la composition des colonnes atomiques, voir Figure 2.34. Cette fois, une rangée sur deux contient un ou plusieurs atomes de palladium. Leur concentration augmente d'une unité par rangée, entre 1 et 6. Les images simulées obtenues sont représentées dans les Figures 2.35 et 2.36.



entre par la face arrière du cube (flèche).



Figure 2.35: Image simulée HAADF-STEM obtenue pour le cube ci-dessus, où la position des atomes de Pd varie en profondeur dans la colonne atomique.



Figure 2.33: Structure de base pour la simulation d'images Figure 2.34: Structure de base pour la simulation d'images HAADF-STEM pour mesurer l'effet de la position d'une HAADF-STEM pour mesurer l'effet de la concentration impureté dans une colonne atomique. Le faisceau simulé d'impuretés dans une colonne atomique. Le faisceau simulé entre par la face arrière du cube (flèche).



Figure 2.36: Image simulée HAADF-STEM obtenue pour le cube ci-dessus, où la concentration en palladium des colonnes atomiques augmente.

Pour une meilleure lisibilité des résultats, des profils d'intensité ont été tracés à partir des rangées atomiques simulées des Figures 2.35 et 2.36, ils apparaissent respectivement dans les Figures 2.37 et 2.38.



Figure 2.37: Courbe d'intensité HAADF-STEM simulée, le long d'une rangée verticale lorsque la position de l'atome de palladium varie dans la colonne atomique entre la surface (1) et le bas de la colonne (6).



Figure 2.38: Courbe d'intensité HAADF-STEM simulée, le long d'une rangée verticale lorsque la concentration en palladium augmente entre 1 et 6 atomes dans la colonne atomique.

L'intensité du signal simulé en fonction de la position d'un atome de Pd dans une colonne atomique de Pt est donc visible dans la Figure 2.37. La numérotation au dessus des pics indique la position du palladium dans la colonne atomique, entre la surface, (1), et à la toute dernière position, (6). Cette simulation nous enseigne donc que l'intensité mesurée n'est pas proportionnelle à la position de l'atome de palladium. L'atténuation est maximale lorsque le palladium est en deuxième position et minimale lorsqu'il est en position 4 ou 5. On notera également que les intensités simulées avec le palladium en position 1 et 3 sont identiques.

Dans le cas du cube où la concentration de palladium varie, le profil d'intensité est représenté dans la Figure 2.38. Dans le cas présent, une colonne sur deux est composée de six atomes de platine, celles ayant une intensité de 250 coups, tandis que les autres contiennent entre 1 et 6 atomes de palladium (cf. numérotation). Alors que l'on s'attend à ce que les colonnes les plus riches en Pd soient les moins intenses, les résultats prouvent que, là non plus, l'intensité ne varie pas linéairement avec le nombre d'atomes de palladium. Lorsqu'il n'y a qu'un seul atome de palladium, la baisse d'intensité est la plus faible. La rangée comportant trois atomes de Pd et trois de Pt est la plus sombre tandis que les rangées comprenant 2 et 4 atomes de Pd ont une intensité similaire. Il en va de même pour les rangées comportant 5 et 6 atomes de Pd.

De ces deux expériences, nous retiendrons surtout la non-linéarité des résultats. Leur exploitation détaillée n'est pas envisageable ici. Il ressort également de ces simulations que la focalisation est également un paramètre déterminant. Pour les résultats présentés ci-dessus, la mise au point est réalisée au centre du cube. Ainsi, les atomes des rangées 3 et 4 sont au point, tandis que ceux des autres rangées sont légèrement défocalisés, ce qui a également une influence sur le intensité. Mais ce paramètre n'a pas été étudié plus en détail dans ces expériences. Elles nous apprennent toutefois qu'il n'y a pas de solution simple à l'interprétation des intensités et que plus les colonnes atomiques sont épaisses et de composition riche, plus il est difficile d'en identifier les éléments. C'est pourquoi, dans le cas des particules déposées sur TiO₂, il semble plus raisonnable de ne travailler que sur la périphérie, où l'épaisseur est moindre.

De la simulation à l'image réelle

Une fois les images HAADF-STEM des particules expérimentales obtenues, même si on arrivait à révéler la nature des atomes en fonction des contrastes, on ne connaîtrait pas pour autant la structure des particules. Pour cela, il faut rapprocher les images expérimentales d'images simulées à partir d'empilements connus.

À cette fin, des clusters de 1406 atomes métalliques ont été construits. Ce sont des cuboctaèdres tronqués. Parmi les trois constructions possibles précédemment citées (ségrégation, distribution aléatoire et ségrégation partielle), nous avons choisi d'étudier celle où le palladium est ségrégé à la surface. La composition de la particule respecte la stœchiométrie $Pd_{20}Pt_{80}$. Les paramètres ont été choisis à partir d'images STEM de particules $Pd_{20}Pt_{80}$ déposées sur TiO₂ à 6% en masse. Cellesci ont un diamètre de 3,5 nm et présentent principalement des faces [100] et [111] avec la géométrie d'un cuboctaèdre tronqué.

Dans les proportions étudiées, Pd₂₀Pt₈₀, la ségrégation est limitée par le nombre d'atomes de palladium disponibles pour occuper la surface. Ils se concentrent donc en priorité sur les sites de coin et

d'arête avant d'occuper les faces, c'est l'effet d'équilibre de masse. La particule obtenue est représentée dans la Figure 2.39.

Ainsi, à partir des images HAADF-STEM des vraies particules, on construit des structures idéales afin d'en simuler les images HAADF-STEM à leur tour. L'objectif est finalement de mieux identifier les images expérimentales prises initialement et de remonter à la structure des alliages PdPt préparés par réduction chimique.

L'image HAADF-STEM simulée de la particule de composition $Pd_{20}Pt_{80}$, et présentant une ségrégation du Pd à la surface, Figure 2.39, est représentée dans la Figure 2.40. Chaque point correspond à une rangée atomique traversée par le faisceau électronique, leur intensité dépend de l'épaisseur de l'empilement ainsi que de sa composition. On retrouve dans l'image simulée les arêtes de Pd qui se démarquent par leur intensité plus faible.





Figure 2.39: Cuboctaèdre de composition Pd₂₀Pt₅₀ avec Figure 2.40: Image ségrégation du Pd à la surface. 1406 atomes cuboctaèdre ci-contre.

Figure 2.40: Image HAADF-STEM simulée pour le cuboctaèdre ci-contre.

Pour plus de lisibilité, les images obtenues sont retraitées avec le logiciel ImageJ pour convertir les niveaux de gris en courbes tri-dimensionnelles avec gradient de couleur (Figure 2.41).



Représentation en perspective

Représentation en vue du dessus

Figure 2.41: Images simulées d'un cuboctaèdre de Pd20Pt80 de 1406 atomes, deux représentations différentes de

l'intensité calculée. L'échelle de couleurs est commune aux deux images, plus elles sont chaudes, plus l'intensité de la colonne atomique est élevée. Les axes x et y sont des distances en pixels, l'axe z est gradué en intensité (u.a.)

Les simulations préalablement réalisées sur les cubes indiquent que les contrastes obtenus dépendent à la fois de la position d'une impureté dans une colonne métallique (Figure 2.35) mais aussi de la concentration en impuretés (Figure 2.36). Ici, on voit également que l'épaisseur de la colonne atomique est prépondérante, l'intensité augmente avec le nombre d'atomes traversés par le faisceau électronique simulé. On notera, finalement, la présence d'une couronne de points rouges (donc plus intenses) en position intermédiaire, entre le cœur et la périphérie.

En HAADF-STEM, ce sont les électrons diffusés aux grands angles qui sont collectés. Plus une colonne atomique comporte d'atomes, plus la probabilité que le faisceau électronique soit diffusé augmente. Les zones épaisses apparaissent brillantes et le bord de la particule est plus sombre (Figure 2.41).

Si l'on s'intéresse à la vue de dessus et que l'on fait un profil d'intensité selon les deux lignes représentées dans la Figure 2.42, on obtient les courbes des Figures 2.43 (ligne jaune, au bord) et 2.44 (ligne rouge, au centre).

La ligne jaune décrit donc le profil d'intensité obtenu en bord de particule, lorsque le faisceau électronique simulé ne traverse qu'une seule épaisseur atomique. La ligne rouge, quant à elle, est constituée des rangées atomiques les plus épaisses de la particule, puisqu'elle passe en son centre.



Figure 2.42: Positions choisies pour les profils d'intensité





Figure 2.43: Intensité du signal HAADF-STEM en bord de la particule. Les écarts d'intensité permettent d'identifier les atomes.

Figure 2.44: Intensité du signal HAADF-STEM au cœur de la particule. Les chiffres désignent la numérotation de chaque colonne atomique.

On voit donc dans la Figure 2.43 qu'il est possible de distinguer les atomes de Pd des atomes de Pt, les premiers diffusant moins les électrons donnent des pics d'intensité plus faible (22 coups), tandis que le Pt, plus lourd, se distingue par des pics d'intensité plus forte (54 coups). Cette identification est possible car le faisceau électronique n'interagit qu'avec un seul atome par rangée.

Les résultats obtenus sur le deuxième profil d'intensité (Figure 2.44) sont plus difficiles à

interpréter. Par contre, l'agencement des atomes dans la particule est connu ici. Le Tableau 16 permet donc de faire le lien entre la composition des rangées atomiques, leur épaisseur et le profil d'intensité relevé le long de la ligne rouge, au cœur de la particule. La numérotation sur la Figure 2.44 sert à désigner les colonnes atomiques dans le Tableau 16.

Numéro	Nombre d'atomes	Composition	Intensité	Numéro	Nombre d'atomes	Composition	Intensité
1	1	Pd	20	9	5	Pt₅	135
2	1	Pt	55	10	5	Pt₅	135
3	3	Pt₃	185	11	5	PdPt₄	110
4	3	Pt ₃	185	12	3	Pt ₃	185
5	5	Pt₄Pd	135	13	3	Pt ₃	185
6	5	Pt₅	135	14	1	Pt	55
7	5	Pt₅	135	15	1	Pd	20
8	5	Pt₅	135				

Tableau 16: Nombre d'atomes, intensité simulée et composition des colonnes atomiques traversées par le faisceau électronique pour donner le profil d'intensité de la Figure 2.44.

Aux bords de la particule (colonnes 1, 2, 14 et 15) on peut distinguer deux atomes différents à leur intensité. Les colonnes 5 et 11 nous confirment que selon la position de l'atome de palladium dans une colonne de cinq atomes, l'intensité est différente. On observe également l'effet d'épaisseur, l'intensité enregistrée pour les colonnes 2 et 10, par exemple, n'est pas la même. Elles sont toutes les deux constituées uniquement de platine, mais la colonne la plus épaisse renvoi l'intensité la plus importante.

Par contre, les colonnes 3, 4, 12 et 13, qui ne sont composées que de trois atomes de platine, ont une intensité plus élevée que les colonnes 6 à 9 qui en comprennent cinq. Aucune explication définitive ne peut être avancée pour expliquer ce phénomène. Il est possible que ces colonnes, composées d'atomes proches du plan médian de la particule, soient plus intenses car elles sont mieux focalisées.

Ces images simulées à partir de particules idéales de structure connue montrent que les zones de faible épaisseur sont exploitables pour distinguer la nature des atomes. Le but est maintenant d'identifier la composition des particules expérimentales, au moins à leur périphérie.

Les simulations permettent de mieux comprendre les intensités mesurées en HAADF-STEM dans des cas réels. La Figure 2.45 représente une image d'une particule de Pd₂₀Pt₈₀ supportée sur TiO₂. Un algorithme de déconvolution, évoqué p.95, permet d'obtenir des contrastes plus intenses en éliminant partiellement la contribution de la sonde (Figure 2.46).

après





Figure 2.45: Particule de $Pd_{20}Pt_{80}$ déposée sur TiO2-P25 à Figure 2.46: Même particule que ci-contre3% en masse vue au MET en mode HAADF-STEMdéconvolution. Le bruit dû au support est atténué.

Comme pour les images simulées, le cœur de la particule apparaît plus brillant et les bords plus sombres (effet d'épaisseur). Des contrastes importants existent malgré tout. Des colonnes atomiques très brillantes semblent dispersées aléatoirement au milieu de colonnes plus sombres.

Comme précédemment pour les images simulées, l'exploitation de l'intensité mesurée en trois dimensions est plus riche en informations. Les représentations de la Figure 2.47 sont obtenues à partir de l'image de la particule de Pd₂₀Pt₈₀ déposée sur TiO₂, après déconvolution.



Figure 2.47: Représentations tri-dimensionnelles de l'intensité enregistrée en HAADF-STEM à partir de l'image de la particule de Pd₂₀Pt₈₀ déposée sur TiO₂, après déconvolution. Les axes x et y sont gradués en nanomètres et l'axe z est donné en intensité (u.a.)

En mode HAADF-STEM, les éléments légers renvoient peu de signal et ici on voit clairement que l'intensité du dépôt métallique est très élevée par rapport au support TiO₂. Ensuite, au sein même de la particule de Pd₂₀Pt₈₀ des contrastes d'intensité importants existent. On y retrouve l'effet d'épaisseur ; la périphérie apparaissant majoritairement bleue et le centre essentiellement rouge. Pourtant, on n'y voit pas seulement l'effet d'épaisseur, des contrastes apparaissent dans des rangées atomiques voisines comportant, *a priori*, un nombre d'atomes proche. Pour des mesures plus précises, des lignes de profils ont été prises, Figure 2.48, et les résultats apparaissent dans la Figure 2.49.



Figure 2.48: Carte des profils d'intensité pris sur la particule de Pd₂₀Pt₈₀ déposée sur TiO₂.



(c) Profil d'intensité 3, au centre de la particule



3

1 3

Figure 2.49: Profils d'intensité pris en différents endroits de la particule de Pd₂₀Pt₈₀

Ces profils permettent de discuter de l'arrangement des atomes de manière plus précise :

En périphérie de la particule, là où les rangées atomiques contiennent le moins d'atomes, le profil 1 permet de distinguer 5 colonnes atomiques adjacentes, formées certainement d'un seul atome (a). Les simulations faites précédemment nous permettent d'émettre l'hypothèse que nous avons ici trois atomes de palladium, représentés par les pics de faible intensité, et deux atomes de platine.

Le profil 2, tracé en plein cœur de la particule illustre l'effet d'épaisseur (b). Les colonnes atomiques contenant le plus d'atomes renvoient une intensité plus élevée. Mais il est difficile d'en déterminer la concentration, même si les différences d'intensité laissent penser que les colonnes successives n'ont pas la même composition.

Le profil 3, choisi en bordure d'une zone très brillante, mais toujours au cœur de la particule, montre trois pics très peu intenses dans les zones les plus épaisses de la particule, entre 1 et 1,8 nm (c). On peut supposer qu'ils correspondent à des colonnes atomiques riches en Pd.

Et finalement, le profil 4 est très semblable au profil 2, à ceci près qu'il couvre une direction perpendiculaire. On y discerne également l'effet de l'épaisseur et des intensités variables, signe potentiel de la composition aléatoire des colonnes atomiques, (d).

Ces hypothèses ne sont pas catégoriques. Elles s'appuient sur les enseignements des simulations, mais il faut garder à l'esprit que plus l'épaisseur traversée par le faisceau électronique est importante, plus il est difficile de connaître la composition de la rangée atomique. On en déduira simplement, avec beaucoup de précautions, que les zones les plus intenses (entre les lignes 1 et 3) sont composées majoritairement de platine et que les colonnes atomiques plus sombres, comme celles mises en évidence par les profils 1 et 3 comportent une part importante de palladium. Ces zones semblent reparties aléatoirement dans la structure. *A priori*, l'alliage est donc désordonné.

En conclusion, si des contrastes sont visibles sur les images HAADF-STEM d'alliages de composition Pd₂₀Pt₈₀ déposés sur TiO₂, leur interprétation en terme de structure et de composition des colonnes atomiques est difficile. **On peut cependant faire l'hypothèse que le palladium est aléatoirement réparti dans la structure de platine**. Les simulations et les traitements numériques sont des outils puissants pour mieux comprendre et interpréter les images expérimentales obtenues. Actuellement, le développement de ces techniques n'est malgré tout pas assez avancé pour proposer des analyses autres que qualitatives. S'il a été montré, pour les alliages bien ordonnés, que les couches de compositions différentes donnent des contrastes différents³³⁵, l'analyse de particules désordonnées est beaucoup plus difficile actuellement. L'utilisation de ces techniques reste cependant très récente et le domaine est amené à largement se développer.

Si S. Sanchez et al.²⁴² ont réussi à déterminer en HAADF-STEM la structure de leurs alliages PdPt, il faut rappeler qu'ils ont procédé au dépôt sélectif d'un métal sur l'autre. Cependant, l'effet d'épaisseur est peu discuté dans leur travail, alors qu'il joue un rôle primordial dans l'intensité des contrastes.

5.2.4 XPS des alliages Pd_xPt_{1-x} à 3% en masse sur TiO₂-P25

Pour l'étude des alliages Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 3% en masse, des mesures systématiques des spectres XPS en fonction de x ont été réalisées sur les échantillons après leur préparation, mais aussi après réduction *in-situ* sous hydrogène à température ambiante. Elles ont pour but d'évaluer la ségrégation à la surface des particules, la répartition de chaque métal entre ses divers oxydes et les déplacements électroniques du pic principal de chaque métal. Cette étude est réalisée sur des échantillons à 3% en masse de métal, car, comme nous l'avons vu précédemment (page 104), l'intensité des pics enregistrés à plus faibles teneurs est trop faible pour être exploitée.

Ségrégation

L'ESCA est une technique de surface. À partir de la superficie des pics de Pd et de Pt enregistrés en fonction de x, il est possible de mesurer approximativement la composition de la surface et donc d'évaluer la ségrégation. Pour cela, il faut revenir à l'équation 47, p.91. Dans le cas présent elle s'écrit :

$$A = \frac{n_{Pd}}{n_{Pt}} = \frac{I_{Pd}}{I_{Pt}} \times \frac{\sigma_{Pt}}{\sigma_{Pd}} \times \left(\frac{h\nu - E_{Pt}}{h\nu - E_{Pd}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(49)

À partir du rapport A, la quantité relative de Pd à la surface est donnée par l'équation suivante :

$$Pd_{surf} = \left(\frac{A}{1-A}\right) \times 100\%$$
(50)

La composition de la surface a été mesurée pour chaque valeur de x dans Pd_xPt_{1-x}. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.50 (courbe rouge). Les points au-dessus de la droite pointillée correspondent à un enrichissement de la surface en palladium, les points en dessous à un enrichissement en platine. On peut constater que, à quelques exceptions près, la concentration en Pd mesurée en surface est très proche de la composition nominale, ce qui signifie qu'il n'y a presque pas de ségrégation du palladium par rapport au platine.

Une nouvelle suite de mesures a été entreprise après avoir opéré une réduction *in situ* à température ambiante sous hydrogène (1 bar) des mêmes échantillons. Ces conditions ont été choisies pour que seul l'effet de la réduction entre en compte dans la réorganisation des alliages, et non pas celui de la température. La courbe noire de la Figure 2.50 présente les résultats obtenus. On observe que la composition de la surface avant et après réduction ne varie quasiment pas et est toujours proche de la composition nominale du dépôt. Ce résultat avait déjà été observé dans la littérature pour les particules *core/shell* de PdPt, contrairement aux particules RhPd où, selon l'atmosphère, oxydante ou réductrice, la ségrégation peut être inversée²⁵¹.

Finalement, deux conclusions sont possibles et, *a priori*, la deuxième est plus plausible, du fait des conditions d'analyse :

- La méthode de dépôt employée conduit à la formation d'alliages sans ségrégation.
- Compte tenu de la taille des particules et de l'épaisseur sondée (~1,5 nm), les informations

enregistrées concernent tout le volume des particules métalliques, pas uniquement leur surface et il n'est pas possible de déterminer la composition de surface de ces dernières de cette manière.



Figure 2.50: Mesure de la composition de la surface des particules bi-métalliques Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 3% en masse par XPS, avant et après réduction in-situ.

Degrés d'oxydation

Dans les mesures XPS réalisées, le platine est identifié sous trois degrés d'oxydation (Pt⁰, Pt^{δ+}, Pt²⁺). La déconvolution des spectres du palladium ne met en évidence que deux contributions : Pd⁰ et Pd^{δ+} (Voir Figure 3.35, dans le Chapitre 3, p.184). Dans les figures suivantes, les formes oxydées du Pt $(Pt^{\delta+}, Pt^{2+})$ sont rassemblées sous le terme PtO_x et $Pd^{\delta+}$ est représenté sous la dénomination PdO_x .

Selon la composition de l'alliage, l'importance de chaque contribution évolue, comme l'illustrent les Figures 2.51 et 2.52. Le manque de précision des mesures quantitatives (10%) fait que l'on peut difficilement tirer des conclusions précises de ces données, mais une tendance apparaît cependant. Lorsque le palladium est minoritaire dans l'alliage, il est plus difficilement oxydable ou, inversement, plus facilement réductible. On remarque également que la proportion de platine métallique est la plus élevée pour la composition Pd₄₀Pt₆₀.





du Pt en fonction de la composition des alliages

Figure 2.51: Contribution des différents degrés d'oxydation Figure 2.52: Contribution des différents degrés d'oxydation du Pd en fonction de la composition des alliages

Ces résultats sont confirmés après la réduction *in-situ* sous hydrogène en conditions douces (298 K et 1 bar). La réduction du palladium est plus facile pour les alliages où il est minoritaire et c'est encore dans la composition $Pd_{40}Pt_{60}$ que le platine est le plus réduit (Figures 2.53 et 2.54). Les interactions entre les atomes dans les alliages majoritairement composés de platine rendent les particules métalliques plus facilement réductibles, particulièrement dans la composition $Pd_{40}Pt_{60}$.





Figure 2.53: Contribution des différents degrés d'oxydation du Pt en fonction de la composition des alliages après réduction in-situ sous H_2 à température ambiante

Figure 2.54: Contribution des différents degrés d'oxydation du Pd en fonction de la composition des alliages après réduction in-situ sous H_2 à température ambiante

Déplacement des énergies de liaison

Les interactions entre les particules métalliques et le support sont à l'origine d'un déplacement important des énergies de liaison des électrons des métaux déposés (voir Figure 2.55). Certaines publications estiment également la magnitude des modifications de la position et de la population de la bande d du métal hôte par le métal « dopant » à partir de ce déplacement (voir Chapitre 1, p.65, ainsi que les références ²⁷³ et ²⁷⁹). Si un transfert électronique d'un métal au profit d'un autre se produit, l'énergie de liaison du premier augmente dans l'alliage tandis que celle du deuxième diminue. Les résultats ont montré, jusqu'alors, que cet échange électronique est très faible pour les alliages PdPt^{86.273}.

Avant d'aborder la description de la Figure 2.55, qui représente le déplacement des énergies de liaison pour les pics Pt4f et Pd3d, il est nécessaire de rappeler que l'incertitude sur la mesure de la position des pics est de 0,2 eV. Les mesures réalisées ici mettent en évidence que pour les échantillons Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 3% en masse, l'énergie de liaison des deux métaux diminue (aux incertitudes près) par rapport aux échantillons mono-métalliques 3% Pd/TiO₂-P25 et 3% Pt/TiO₂-P25, comme le montre la Figure 5.2.30. S'il est difficile de conclure, à cause de la précision des interprétations (~0,2 eV), on observe cependant une tendance. Pour les compositions extrêmes, Pd₉₀Pt₁₀ et Pd₁₀Pt₉₀, la présence de 10% d'« impuretés » dans le métal hôte en abaisse largement l'énergie de liaison. Puis, lorsque les compositions commencent à s'équilibrer les énergies de liaison des électrons de chaque métal s'approchent de la valeur mesurée pour le métal seul.

On peut donc déduire de ces expériences, avec les précautions liées à la précision des interprétations, qu'à faible teneur, les impuretés renforcent les interactions métal/semi-conducteur puisque pour les deux métaux la différence d'énergie de liaison évolue à la baisse. L'effet déjà évoqué pour les particules mono-métalliques de platine déposées sur le TiO₂ par rapport au platine massif est

renforcé. Ensuite, en s'approchant de la composition Pd₅₀Pt₅₀, ce phénomène s'atténue. Un déplacement négatif des énergies de liaison indique un renforcement de l'interaction métal-support avec un apport d'électrons du support au profit des particules métalliques.



Figure 2.55: Déplacement de l'énergie de liaison des pics $Pd3d_{3/2}$ et $Pt4f_{7/2}$ en fonction de la composition de l'alliage, par rapport aux particules monométalliques (x=0 pour le platine pur et x = 1 pour le palladium pur).

5.2.5 Réduction thermo-programmée des échantillons à 3% en masse

Cette fois encore, les échantillons Pd_xPt_{1-x} ont été systématiquement caractérisés en réduction thermoprogrammée, selon la méthodologie déjà détaillée (p.96). Ces expériences visent à mesurer l'effet de l'alliage sur deux caractéristiques des catalyseurs : la température de réduction des dépôts métalliques ainsi que celle du support. Le TiO₂ seul est réduit sous flux d'hydrogène à 873 K³³⁷, mais le métal catalyse cette réaction par *spill-over* des atomes d'hydrogène et ainsi la température de réduction du TiO₂ modifié par des particules métalliques diminue.

La Figure 2.56 présente la courbe de la concentration d'hydrogène dans le flux gazeux en fonction de la température pour la réduction thermo-programmée de l'échantillon Pd₈₀Pt₂₀/TiO₂-P25 à 3% en masse. On y distingue deux pics principaux, à 210 K et 576 K, correspondant aux consommations d'hydrogène lors des réductions successives des particules métalliques puis du support. On notera également la présence d'un troisième pic, inversé, à 361 K, correspondant à la désorption de l'hydrogène capturé par la palladium. En effet, l'hydrogène peut s'insérer dans la maille cristalline pour former des hydrures de palladium à basse température³³⁸. Ce phénomène est observé pour les compositions riches en palladium uniquement (Pd, Pd₉₀Pt₁₀ et Pd₈₀Pt₂₀). Au-delà de 20% de Pt, les domaines de Pd ne sont plus suffisamment étendus pour que les hydrures se forment comme le montre la bibliographie. La Figure 2.57 récapitule les résultats obtenus pour chaque échantillon. Entre les deux métaux pris séparément, c'est le platine qui est réduit à la température la plus basse. Par contre, les alliages jusqu'à 70% en Pd possèdent une température de réduction plus faible encore, ce qui signifie que les interactions Pd-Pt au sein des particules contribuent à rendre les alliages plus réductibles, ce qui confirme les conclusions déjà tirées des caractérisations XPS, malgré l'incertitude sur la détermination de la surface des pics.



Figure 2.56: Températures de réduction des particules métalliques et du support relevées en TPR

La température de réduction du support par *spill-over* évolue par contre quasi-linéairement entre 603 K pour le platine et 561 K pour la palladium. L'augmentation de la quantité de Pd dans les alliages contribue à abaisser la température de réduction du support. On peut y voir un signe que la quantité de palladium contribuant au *spill-over*, donc en surface, augmente linéairement avec la composition des alliages en Pd. Cela pourrait être un signe d'absence de ségrégation du palladium en surface, ce qui avait déjà été supposé par les caractérisations XPS précédentes.

5.2.6 Désorption thermo-programmée du CO des échantillons à 3% en masse

Les propriétés catalytiques et d'adsorption du CO des échantillons Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 3% en masse ont également été caractérisées par désorption thermo-programmée du monoxyde de carbone, suivie par spectrométrie de masse.

La Figure 2.58 présente les courbes typiquement obtenues pour cette expérience. Le signal TPD présente différents pics et le spectromètre de masse permet d'identifier les différentes contributions qui forment ce signal TPD. Les rapports principaux m/z mesurés sont répertoriés dans le Tableau 17 avec les molécules correspondantes.

m/z	Molécule	m/z	Molécule
16	CH₄	28	СО
18	H ₂ O	44	CO ₂

Tableau 17: Signaux enregistrés par le spectromètre de masse



Figure 2.57: Signaux TPD et SM enregistrés lors de la TPD du CO pour l'échantillon Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Sur la Figure 2.59, on observe deux désorptions majeures : l'eau avec un pic principal à 443 K et un pic secondaire à 603 K et le CO à 628 K. L'activité catalytique de l'échantillon se traduit par la formation de CO₂, marquée par les quatre pics à 363, 443, 538 et 673 K et de méthane, dont la formation est mesurée à 539 K et à 618 K. L'existence de plusieurs pics à des températures différentes pour la formation d'une même molécule suggère que plusieurs mécanismes sont actifs ou qu'il existe différents modes d'adsorption du CO, pour lesquels la molécule est plus ou moins facilement activée.

Désorption de CO et H₂O

Les températures de désorption du monoxyde de carbone et du pic principal de l'eau en fonction de la composition de l'alliage sont répertoriées dans le Tableau 18.

Le pic correspondant à la désorption de l'eau autour de 443 K est composé de plusieurs pics et est toujours très étendu, entre 323 et 623 K et assez stable pour toutes les compositions. Il correspond à l'élimination de l'eau physisorbée à la surface du TiO_2 et n'est pas influencé par la composition des particules bi-métalliques.

Par contre, le monoxyde de carbone s'adsorbe exclusivement sur les particules métalliques et sa température de désorption est une indication de la force de la liaison M-CO. De manière générale, on observe que cette température de désorption diminue sur les particules bi-métalliques par rapport à celles enregistrées sur les métaux purs. Cette grandeur est directement liée à la disponibilité des électrons d du métal, dans le modèle de Blyholder⁹¹. Plus ils sont proches du niveau de Fermi, plus ils peuvent contribuer à la rétro-donation d $\rightarrow 2\pi^*$ et renforcer l'adsorption. Une diminution de la température de désorption signifie que les molécules de CO sont moins fortement ancrées et donc que le centre de la bande d dans les alliages s'éloigne du niveau de Fermi. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà énoncés par J.A. Rodriguez²⁷⁹ ou H. Igarashi et al.²⁷³ qui prévoyaient cet effet dans de faibles proportions pour les alliages PdPt. La variation la plus spectaculaire de la température de désorption du CO est observée lorsque 10% de Pt sont ajoutés au Pd, la baisse est de 115 K.

Composition	Température de désorption du CO (K)	Température de désorption de H₂O (K)	Composition	Température de désorption du CO (K)	Température de désorption de H₂O (K)
Pt	661	452	$Pd_{70}Pt_{30}$	636	443
Pd ₁₀ Pt ₉₀	676	444	$Pd_{80}Pt_{20}$	645	448
Pd ₂₀ Pt ₈₀	628	443	$Pd_{90}Pt_{10}$	652	451
Pd ₃₀ Pt ₇₀	630	445	Pd	768	449
$Pd_{40}Pt_{60}$	633	443			

Tableau 18: Température de désorption du CO et de l'eau en fonction de la composition de l'alliage

La Figure 2.59 reprend les résultats des expériences en TPR et TPD sous forme de graphique pour mettre en évidence leurs similitudes. L'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur les métaux de transition subissent une évolution similaire avec la position du centre de la bande d du métal. Plus elle est éloignée du niveau de Fermi, moins l'adsorption est forte⁸⁶⁻¹¹⁴⁻²⁷⁶⁻³³⁹⁻³⁴⁰. La réactivité d'un catalyseur donné est un subtil équilibre. Il doit adsorber le ou les réactifs à sa surface, mais pas trop fortement afin qu'ils ne soient pas trop stables et qu'ils restent réactifs. Lors de la réduction d'un centre métallique par l'hydrogène, ce dernier réagit avec l'oxyde pour former de l'eau :

2.11

110 1

$$MO_x + 2xH_{ads} \rightarrow M + xH_2O \tag{51}$$



Figure 2.58: Comparaison entre les résultats en TPR (noir) et TPD-CO (rouge) sur les alliages PdPt sur TiO₂

Ainsi, on peut imaginer qu'une température de réduction plus faible est associée à une énergie d'adsorption de l'hydrogène sur le métal plus faible. Les similitudes observées entre les deux courbes de la Figure 2.59 confirment donc que l'énergie d'adsorption du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sont diminuées pour les alliages par rapports aux métaux purs. Le centre de la bande d s'éloigne du niveau de Fermi dans les alliages, ce qui leur confère une réactivité plus importante. On verra en effet dans le prochain paragraphe que l'oxydation thermique du CO sur les catalyseurs Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 se produit également à plus basse température.

Formation de CO₂ et CH₄

En plus de la désorption du CO ou de l'eau, le spectromètre de masse détecte des rapports m/z correspondant au CO₂ et au CH₄. On peut imaginer que ces produits se forment par oxydation et par réduction du CO sur les particules métalliques. Lors de l'expérience, l'échantillon est balayé par un flux de gaz neutre (He). Les réactifs pour former CO₂ et CH₄ sont donc pré-adsorbés sur le support : CO, lors du pré-traitement, et H₂O issu de l'humidité de l'air. L'oxydation du CO procède par la réaction bien connue du gaz à l'eau (éq. 52) et l'hydrogène généré par cette dernière permet la réduction du CO en CH₄ (éq 53). La réaction 52 peut aussi bien être initiée par l'eau que par les groupements hydroxyles à la surface du TiO₂. La première étape de ce mécanisme, déjà évoqué dans le Chapitre 1, p.33, est l'insertion de la molécule de CO dans la liaison HO-support et la formation de formates.

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2 \tag{52}$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \tag{53}$$

Les particules métalliques déposées sur le TiO₂ sont catalytiquement actives dans la plage de température étudiée : 293–773 K. Dans la Figure 2.58, la désorption de ces deux molécules est caractérisée par plusieurs pics, ce qui suggère soit l'existence de différents modes d'adsorption du CO, plus ou moins forts, soit que plusieurs mécanismes sont possibles. Ces procédés catalytiques ne sont cependant pas le sujet de cette étude. Il est par contre intéressant de constater que la formation du CO₂ à basse température est fortement influencée par la composition des alliages. Les particules Pd_xPt_{1-x} se montrent actives à plus basse température que les particules mono-métalliques, comme le montre la Figure 2.60 où est rapportée la position du premier pic de formation du CO₂ par rapport à la composition des alliages déposés sur TiO₂. Une telle synergie entre des métaux composant un alliage a déjà été rapportée³⁴¹. On retrouve des similitudes entre l'énergie d'adsorption du CO (Figure 2.59) et sa température d'oxydation (Figure 2.60).



Figure 2.59: TPD après adsorption de CO : position du premier pic de formation de CO₂ par rapport à la composition des alliages déposés sur TiO₂ à 3% en masse

La réduction du CO en CH₄ se produit à température plus élevée, mais comme pour la formation

de CO₂, elle présente plusieurs pics, liés à plusieurs mécanismes. La production de CH₄ est détectée à plus basse température sur les alliages que sur les particules mono-métalliques (non représenté) ce qui indique que les alliages sont plus actifs à basse température. Cependant, là encore, une étude détaillée de ce phénomène dépasse le cadre de cette thèse.

5.2.7 Adsorption du monoxyde de carbone suivie par spectroscopie IR

Finalement, une dernière approche a été envisagée pour déterminer la structure à la surface des alliages PdPt. Dans la liaison M-CO, on sait que l'on peut identifier le métal d'après la fréquence de vibration de la liaison C-O en spectroscopie IR⁹⁶. Par adsorption de CO sur les particules Pd_xPt_{1-x} supportées sur TiO₂ suivie par cette technique, il devrait être possible de caractériser les modes d'adsorption du CO selon x et donc d'identifier le rôle que joue chaque métal en surface selon la composition de l'alliage. S'il y a ségrégation du Pd en surface, par exemple, on peut s'attendre à obtenir des pics Pd-CO proportionnellement plus forts que les pics Pt-CO sur une large gamme de composition. Une attention particulière sera portée aux déplacements des fréquences de vibration de la liaison C-O, signe d'une modification de l'environnement du métal sur lequel est adsorbé la molécule qui vibre.

Dans tous les cas, le CO est adsorbé sur les particules métalliques au même potentiel (E=0,10 V). Les spectres IR des échantillons Pd_xPt_{1-x}, en faisant varier x, sont enregistrés à E=0,20 V et sont représentés, dans la gamme de nombre d'onde qui nous intéresse, dans la Figure 2.61, du platine pur, en noir, au palladium pur, en rouge. L'adsorption du CO sur les nanoparticules de Pt déposées à 3% en masse sur le TiO₂ se caractérise par une bande d'adsorption, à 2047 cm⁻¹, correspondant au CO adsorbé linéairement sur le Pt. À l'opposé, sur le Pd pur, on détecte deux modes d'adsorption : ponté, à 1921 cm⁻¹, très marqué et un deuxième mode, linéaire, à 2041 cm⁻¹, assez faible. On retiendra donc que la bande autour de 1920 cm⁻¹ correspond à l'adsorption pontée de CO sur Pd et la bande autour de 2050 cm⁻¹ à l'adsorption linéaire de CO sur Pt et, dans une moindre mesure, sur Pd.



Figure 2.60: Adsorption de CO suivie par spectroscopie IR sur Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 3% en massedans leur revues

L'adsorption pontée du CO sur le palladium implique que deux atomes de Pd soient immédiatement voisins. Or, à jusqu'à 70% de Pd (spectre bleu), aucune adsorption pontée n'est observée. Aucune configuration favorable des atomes en surface n'existe et la bande à 2045 cm⁻¹ contient les contributions du CO adsorbé linéairement, à la fois sur Pt et sur Pd. II en résulte un élargissement de cette bande. Ensuite, lorsque la composition de l'alliage est plus riche en Pd, la

probabilité de trouver deux atomes de Pd voisins pour réaliser une adsorption pontée augmente, ce que l'on observe avec la progression du pic à 1920 cm⁻¹ à partir de x=0,7.

Pour les alliages, la contribution de chaque métal s'exprime. Lorsqu'on augmente la proportion de palladium dans l'alliage, le rapport $CO_{ponté}/CO_{linéaire}$ augmente. Il semble que les deux métaux soient présents à la surface de l'alliage et que la composition de la surface évolue linéairement avec la composition de l'alliage. Cette conclusion est étayée par le fait que l'on observe un phénomène intéressant : plus la composition des particules approche x=0,5 (Pd₅₀Pt₅₀), plus le décalage des bandes vers les nombres d'onde plus faible est marqué.

Lorsque deux molécules de CO sont adsorbées sur des atomes métalliques adjacents et que la fréquence de vibration de leurs liaisons C-O sont proches, un couplage dipôle-dipôle peut apparaître. Il a pour effet de décaler les pics vers les nombres d'onde plus élevés. Dans les expériences réalisées ici, la surface des métaux est saturée en CO. Le couplage est donc important, particulièrement pour les particules mono-métalliques sur lesquelles un seul mode d'adsorption domine (Figure 2.62). Par contre, sur les alliages, les molécules de CO se répartissent entre CO_{linéaire} et CO_{ponté}. De plus, la liaison C-O ne vibre pas aux mêmes fréquences lorsque la molécule est adsorbée linéairement sur Pd ou sur Pt. L'effet du couplage est alors réduit, ce qui se traduit par un décalage des pics vers les nombres d'onde plus faibles, par rapport à ceux plus affectés par le couplage (Figure 2.63). C'est ce phénomène qui est à l'origine du décalage des bandes vers les nombres d'onde plus faibles observé pour les alliages. Ceci explique également que le décalage est maximal pour les compositions les plus proches de Pd₅₀Pt₅₀.



Figure 2.61: Adsorption de CO sur une surface métallique Figure 2.62: Adsorption du CO sur une surface métallique homogène. Les vibrations aux mêmes fréquences (v_1) hétérogène. Les vibrations à des fréquences différentes sont couplées. (v_1 , v_2 et v_3) sont découplées

On pourrait aussi voir dans ce décalage un signe d'affaiblissement de la liaison C-O. Plus la rétro-donation $d\rightarrow 2\pi^*$ est forte, plus la fréquence de vibration de la liaison C-O diminue. L'implication directe de cette conclusion serait que le niveau du centre de la bande d des métaux, dans les alliages, est plus proche du niveau de Fermi, ce qui est en contradiction avec les résultats énoncés jusqu'ici, ainsi que dans la littérature. De plus, d'après les constatations de M.T.M. Koper et al.⁹⁷, il y a au moins trois facteurs contribuant à la fréquence de vibration de la liaison C-O directement liés à l'interaction M-CO : l'effet stérique, la donation et la rétro-donation. Difficile alors d'estimer la positon de la bande d des métaux à partir du seul décalage des bandes d'adsorption, surtout que cet effet est peut-être négligeable face à l'effet de couplage.

En résumé, cette expérience montre que les deux métaux sont présents en surface, même

lorsque la teneur en platine est très faible. Le fait que l'adsorption pontée du CO sur Pd n'apparaisse que pour les compositions riches en Pd indique que ce métal n'est pas ségrégé. Il semble que les deux métaux sont répartis aléatoirement à la surface.

En résumé...

Les images MET des échantillons préparés par diverses méthodes de préparation (réduction chimique, imprégnation à partir des sels H₂PtCl₆ ou Pt(acac)₂) montrent que la technique employée est déterminante pour la cristallinité et la taille des dépôts métalliques, quoique les nanoparticules demeurent très petites et finement dispersées.

Si l'on s'intéresse à la quantité de métal déposée, entre 0,3 et 6% en masse de Pt sur TiO₂, on observe en MET que deux propriétés des particules sont affectées : leur diamètre moyen et leur nombre. De plus, les mesures XPS montrent que plus les particules sont petites et ont un rapport surface/volume élevé, plus elles sont oxydées.

L'énergie de liaison des électrons de cœur des métaux déposés sur le TiO₂ est systématiquement plus basse d'environ 1 eV par rapport aux références (XPS). Les interactions métalsupport sont responsables de ce déplacement. Un transfert électronique du support vers le métal en est à l'origine.

Une étude détaillée de la structure des alliages Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂ permet d'affirmer que la méthode de dépôt par réduction chimique conduit bien à la formation de nanoparticules constituées des deux métaux mélangés. Une nouvelle méthode de caractérisation des alliages est initiée en HAADF-STEM. Les premiers résultats, avec l'appui de simulations numériques, montrent qu'il est possible d'interpréter précisément les contrastes observés et d'en déduire la composition des colonnes atomiques, au moins pour celles de faible épaisseur. L'application de cette méthode aux alliages Pd₂₀Pt₈₀ déposés sur TiO₂ à 3% en masse permet de conclure que la surface de ces particules bimétalliques, préparées par réduction chimique par NaBH₄, est constituée des deux types d'atomes, répartis aléatoirement selon toute vraisemblance. Contrairement à ce qui était attendu d'après la théorie, la surface des alliages n'est pas enrichie en palladium. Des caractérisations par adsorption de CO suivie par spectroscopie IR menées sur toutes les compositions Pd_xPt_{1-x} à 3% en masse confirment ces résultats. La concentration de la surface en palladium est identique à celle de l'alliage, il n'y a pas de ségrégation. Cette technique semble être une méthode très sensible pour caractériser les alliages, en particulier leur composition de surface.

L'analyse de la composition des particules bi-métalliques en XPS indique que la platine existe sous trois formes (Pt⁰, Pt^{$\delta+$}, Pt²⁺), et que le palladium se trouve sous deux états d'oxydation (Pd⁰ et Pd^{$\delta+$}). De plus, après réduction *in-situ* sous hydrogène et à température ambiante, l'étude des contributions de chaque degré d'oxydation montre que les alliages sont plus facilement réductibles que les métaux seuls.

Ceci est dû à la diminution de l'énergie du centre de la bande d dans les alliages Pd_xPt_{1-x} par rapport aux mêmes métaux dans des particules mono-métalliques. Les électrons sont moins disponibles pour former des liaisons et l'adsorption de molécules sur les alliages est plus faible. En effet, la température de désorption du CO mesurée en TPD-CO, plus faible sur les particules bi-métalliques que sur les dépôts mono-métalliques, confirme que l'énergie d'adsorption du CO diminue lorsque les métaux sont alliés. Cela se traduit par une plus grande réactivité : la formation de CO₂ est mesurée à température plus basse sur les alliages que sur les particules mono-métalliques en TPD-CO, et la réduction des métaux se fait également à température plus basse sur les alliages (TPR).

Chapitre 3 : Résultats (photo)catalytiques

Résultats (photo)catalytiques

Dans ce chapitre, certaines orientations introduites dans les parties précédentes, comme le choix d'étudier plus particulièrement les alliages Pd_xPt_{1-x}, trouvent une justification dans les résultats photocatalytiques obtenus. La nécessité de travailler avec des dépôts métalliques est illustrée dans le premier paragraphe, où est abordée l'oxydation photocatalytique du monoxyde de carbone et de l'acétone sur le support TiO₂-P25 seul. L'élimination de l'acétone ne posant guère de problème, l'accent a été mis sur celle du CO, en atmosphère sèche et humide. Ce point est développé sur les composites M/TiO₂ dans la deuxième partie tandis que les expériences d'oxydation du CO sur les alliages M_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂ fait l'objet de la troisième partie. L'efficacité de ces mêmes photocatalyseurs M/TiO₂ et M_xPt_{1-x}/TiO₂, est ensuite validée pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone avant d'aborder l'élimination simultanée des deux polluants : CO et acétone en présence d'humidité. Finalement, les deux dernières parties sont consacrées à la sélectivité de la réaction ainsi qu'aux caractérisations posttest avant de discuter plus en détail les résultats présentés.

1. Support TiO₂-P25 seul

La bibliographie nous apprend que l'oxydation photocatalytique du CO sur le TiO₂ n'est effective que si ce dernier présente des lacunes d'oxygène (sites Ti³⁺) et qu'elle s'arrête si toutes ces lacunes sont occupées ou comblées⁹. L'oxydation du CO comble justement ces lacunes (éq. 54), tout comme l'adsorption de l'eau (éq. 37, voir Chapitre 1, p.42). Ainsi, cette réaction n'est envisageable qu'en atmosphère sèche, sur une surface pré-traitée.

$$CO_{ads} + O_{2,Ti^{3+}} \rightarrow CO_2 + O_{Ti^{3+}}$$
(54)

$$H_2 O_{gaz} + Ti^{3+} + O_{pont\acute{e}} \rightarrow 2 TiOH_{pont\acute{e}}$$
(37)

À l'opposé, l'oxydation photocatalytique de l'acétone sur TiO₂ opère très bien à température ambiante, sans pré-traitement de la surface. L'acétone est oxydé directement par les trous piégés en surface ou indirectement par les radicaux hydroxyles. La présence d'humidité régénère les groupements -OH de surface et, même si une couche d'eau se forme, l'acétone a toujours accès aux sites réactionnels, sa miscibilité dans l'eau étant totale. La diffusion de l'acétone vers les sites actifs est cependant ralentie.

Les premiers résultats présentés concernent donc l'élimination de ces deux polluants sur le support seul. Ils serviront de point de départ pour discuter les autres expériences.

1.1 Oxydation photocatalytique du CO

La Figure 3.1 présente le taux de conversion du monoxyde de carbone (250 ppm) obtenu sur TiO₂-P25 sous illumination UV-A. La courbe noire décrit les résultats en atmosphère sèche, tandis que la courbe bleue représente ceux obtenus en atmosphère humide.

Contrairement à ce qui était attendu en atmosphère sèche et sans pré-traitement du TiO₂, on obtient une conversion maximale de 55% du CO avant d'assister à une désactivation progressive du photocatalyseur. La poudre étant stockée à l'air libre, sa surface est hydroxylée. Pourtant, ces résultats indiquent que des lacunes d'oxygène existent malgré tout à la surface du TiO₂-P25, autrement, la

Résultats (photo)catalytiques

conversion du CO ne serait pas possible. Le catalyseur se désactive pourtant avec le temps et le taux de conversion chute à 0% au bout de 18 heures. Par contre, en atmosphère humide (10 %HR) aucune molécule de CO n'est oxydée.



Figure 3.1: Oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) sur TiO₂-P25, en atmosphère sèche (noir) et humide (bleu) à 200 mL/min

La surface parfaite de TiO₂ n'adsorbe suffisamment ni l'oxygène¹⁶³, ni le monoxyde de carbone¹⁵⁸. Les articles publiés sur l'oxydation photocatalytique du CO sur TiO₂ montrent que cette réaction n'est possible que si la surface présente des lacunes d'oxygène^{158,159,164}, autrement dit des sites Ti³⁺. Ces lacunes sont des défauts structurels de la maille créés par traitement thermique, par réduction ou sous vide. Y. Zhao et al.¹⁶⁶ montrent que le CO s'adsorbe préférentiellement sur les sites Ti_{5c} (atomes de titane en surface, lié à cinq atomes d'oxygène) à proximité des lacunes. Et seul l'oxygène adsorbé sur ces lacunes est actif pour l'oxydation photocatalytique du CO¹³⁶.

A priori, sans traitement préalable, la surface du TiO₂-P25 est fortement hydroxylée lorsqu'elle est exposée à l'humidité ambiante¹⁷⁰. Avant test, les lacunes n'existent donc pas sur le photocatalyseur. L'expérience ici est menée de la façon suivante : 100 mg de TiO₂-P25 sont dispersés dans 20 mL d'éthanol puis déposé sur le réacteur par évaporation. Après séchage à 110°C, le réacteur est purgé pendant 30 minutes sous flux d'air sec et illumination UV-A. Le mélange CO/air est ensuite réalisé sur le by-pass et la stabilisation de la concentration de CO prend environ 30 minutes, pendant lesquelles le dépôt photocatalytique est continuellement illuminé. L'expérience à proprement parler débute ensuite lorsque le flux CO/air est redirigé vers le réacteur. Donc à t=0, le photocatalyseur est déjà activé. L'illumination préalable sous air sec a permis la création de nombreuses lacunes Ti³⁺ lorsque les électrons photogénérés sont piégés par le titane de maille¹⁹⁰. Les trous sont, quant à eux, certainement piégés par l'eau pré-adsorbée lors du stockage du TiO₂ à l'air, moléculairement ou sous forme de groupements hydroxyles. Le taux de conversion observé en atmosphère sèche prouve que des sites Ti³⁺ sont générés sous illumination UV-A.

Deux hypothèses permettent d'expliquer la désactivation lente que présente le photocatalyseur en atmosphère sèche. (i) Le nombre initial d'électrons piégés sous forme de Ti³⁺ est lentement consommé. Bien que l'illumination en génère de nouveaux, ils sont consommés plus rapidement qu'ils ne sont créés. En effet, si les électrons photo-générés réagissent, le flux gazeux CO/air sec ne contient pas de donneurs d'électrons et les trous, quant à eux, ne sont pas consommés et s'accumulent sur les particules de TiO₂, ce qui favorise les recombinaisons de charges. Les électrons créés par absorption des photons UV-A réagissent avec les trous plus rapidement qu'ils ne sont piégés¹³, et on assiste à la désactivation du photocatalyseur. (ii) On peut également imaginer qu'à mesure que le CO est oxydé en CO₂, l'empoisonnement de la surface par des carbonates ou des bicarbonates augmente graduellement. Ceux-ci sont formés par réaction du CO avec de l'oxygène moléculaire ou par insertion d'une molécule de CO ou de CO₂ dans la liaison Ti-OH. Ces mécanismes sont plus détaillés dans le Chapitre 1 : « Revue bibiographique » dans la partie 3.2.5 « Empoisonnement de la surface ».

Par contre, en atmosphère humide (10 %HR ici), le taux de conversion du CO sur TiO₂-P25 sous illumination UV-A est nul. À cette teneur en humidité, les études de A.L. Goodman et al.¹⁷² et G. Ketteler et al.¹⁷⁵ prouvent qu'au moins une monocouche d'eau recouvre la surface du TiO₂. Il y a donc trois hypothèses pour expliquer ce taux de conversion nul :

- 1. La surface du TiO₂ est recouverte d'eau et le monoxyde de carbone n'a plus accès aux sites réactionnels car sa solubilité dans cette couche d'eau est très faible (0,0026g/mL à 293 K)
- 2. Il y a compétition d'adsorption entre le CO et l'eau
- 3. Les sites réactifs (Ti³⁺) pour l'activation de l'oxygène sont consommés par l'eau

Les études sur les interactions entre l'eau et la surface du TiO₂ dans la littérature favorisent la troisième hypothèse. D'une part, il faut augmenter l'humidité jusqu'à 70 %HR pour qu'absolument toute la surface du TiO₂ soit entièrement recouverte d'eau et que les molécules en phase gazeuse n'interagissent plus qu'avec les molécules d'eau¹⁷⁰, et d'autre part, l'étape déterminante pour l'oxydation du CO est l'activation de l'oxygène^{84.164}. Elle est directement liée à l'existence des lacunes Ti³⁺ et les résultats disponibles indiquent que l'eau s'y adsorbe dissociativement selon le mécanisme de l'éq. 37^{167.175}.

L'humidité dans le flux consomme donc les sites actifs générés sous illumination. Ce n'est donc pas à proprement parler une compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et celles de CO, mais plutôt entre les molécules d'eau et celles d'oxygène. Et donc, en présence d'humidité, le taux de conversion du CO sur TiO₂-P25 sous illumination est nul.

1.2 Oxydation photocatalytique de l'acétone

Pour l'acétone, le taux de conversion relevé, que ce soit en atmosphère sèche ou humide (50 %HR), est de l'ordre de 90% (Figure 3.2). Il est important de noter que les produits attendus sont bien détectés (CO₂ et H₂O), mais que l'analyse du flux en sortie du réacteur révèle aussi la présence de 20 ppm de CO, en plus de 1000 ppm d'eau environ et de 550 ppm de dioxyde de carbone, en moyenne. La μ GC utilisée pour l'analyse est également calibrée pour détecter le formaldéhyde, l'acide acétique et le méthanol. De ces trois sous-produits d'oxydation de l'acétone, aucun n'a été identifié.

Comme pour l'oxydation photocatalytique du CO, le réacteur est purgé une demi heure sous flux d'air et sous illumination UV. Ensuite le mélange acétone/air est stabilisé sur le by-pass avant que le mélange gazeux ne soit orienté sur le réacteur, toujours sous illumination. Au bout d'un temps donné, la

répartition des flux est modifiée pour introduire 50 %HR tout en maintenant un débit de 200 mL/min.

On rappelle que l'acétone peut s'adsorber soit sur les sites Ti⁴⁺ par l'intermédiaire de sa chaîne carbonée, soit sur les sites Ti-OH, par liaison hydrogène avec l'oxygène de la fonction cétone. Dans le premier cas, le polluant est oxydé indirectement par les radicaux OH•, dans le deuxième cas il est oxydé directement par les trous photogénérés.



Figure 3.2: Oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) sur TiO₂-P25 à 200 mL/min. La démarcation bleue indique le moment où est introduite l'humidité dans le flux gazeux, alors que le catalyseur est déjà activé par les UV-A. La quantité de sous-produits formée est reportée sur l'axe de droite.

En atmosphère sèche, à t=20 minutes environ, le régime stable est atteint et le taux de conversion est proche de 95%. L'oxydation de l'acétone sur TiO₂-P25 en atmosphère sèche s'accompagne de la production de CO₂, d'eau et, dans une moindre mesure de CO.

Les trous photogénérés ont le potentiel pour oxyder l'acétone, soit directement lorsque ce dernier est adsorbé sur les sites Ti-OH, soit indirectement lorsque la molécule est adsorbée sur un site Ti⁴⁺, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles issus de l'oxydation de l'eau pré-adsorbée par les trous. Les électrons, quant à eux, réduisent l'oxygène adsorbé en surface pour former d'autres espèces hautement oxydantes qui participent certainement à la réaction. Cependant, cette réaction est très lente par rapport aux temps caractéristiques de la génération des paires e⁻/h⁺ ou du piégeage des trous¹³.

Après 60 minutes de réaction, le taux de conversion est stable et la composition du flux gazeux est modifiée pour y introduire 50 %HR. Différents évènements se produisent alors. Le taux de conversion de l'acétone baisse en apparence et la concentration de CO₂ augmente brutalement. On observe aussi que la production de CO s'arrête. Par contre, une fois les 50% d'humidité relative introduits, il n'est plus possible de suivre la concentration d'eau produite, négligeable devant l'humidité du flux. Parmi ces phénomènes, seule l'augmentation brutale et brève de la concentration de CO₂ n'est pas directement liée aux effets de l'humidité. Le CO₂ supplémentaire est en fait contenu dans le saturateur où est générée la vapeur d'eau. Une fois qu'il est évacué, seul le CO₂ produit par l'oxydation photocatalytique de l'acétone est détecté.

L'adsorption de l'eau sur TiO₂ s'articule en cinq phases distinctes en fonction de l'humidité¹⁷⁵ :
- 1. Adsorption dissociative sur les lacunes d'oxygène pour former deux OH pontés (traces d'eau)
- 2. Adsorption moléculaire sur les groupements Ti-OH, par liaisons hydrogène (%HR < 0,01%)
- 3. Adsorption mono et bi-couches par interactions H₂O-H₂O (%HR < 25%)
- 4. Adsorption stable entre deux et quatre monocouches d'eau jusqu'à 60 %HR
- 5. Adsorption multi-couches (%HR > 60%)

Lorsque l'acétone est pré-adsorbé sur TiO₂, comme c'est le cas dans nos conditions expérimentales avant d'introduire de la vapeur d'eau dans le flux, puis que le matériau est exposé à une atmosphère humide, le polluant est déplacé dans la deuxième sphère de coordination, pour 60% des molécules, ou compacté en de petits îlots à la surface, pour 40% des molécules¹⁷⁸. Ces îlots correspondent très certainement aux zones oléophiles¹⁶⁷ où l'acétone s'adsorbe sur les sites Ti⁴⁺, tandis que les 60% déplacés étaient certainement adsorbés à l'origine sur les sites Ti-OH. Lorsque le mélange n'est pas encore homogène, on note une faible baisse du taux de conversion entre 60 et 80 minutes, puis quand la concentration d'eau augmente plus nettement, **le taux de conversion diminue fortement en apparence. Ceci est dû à la désorption des molécules d'acétone de la surface**.

L'adsorption compétitive avec l'eau diminue en tout cas la constante d'adsorption (K) de l'acétone sur Ti O_2^{146} :

$$K' = \frac{K}{1 + K_{H_0}[H_2O]}$$
(38)

Ce facteur a un effet néfaste sur le taux de conversion de l'acétone. Pourtant, en présence d'humidité, celui-ci ne s'effondre pas totalement et reste même élevé. Si une baisse a déjà été relevée à 30 %HR¹⁷⁸, ici elle n'est pas aussi significative, malgré la concentration importante d'acétone. D'autres facteurs influencent positivement l'oxydation photocatalytique de l'acétone en atmosphère humide :

- sous illumination, des sites Ti³⁺ sont créés, chacun permet la génération de deux nouveaux sites Ti-OH en atmosphère humide^{167,175}
- les radicaux hydroxyles sont constamment générés par réaction entre les trous et les molécules d'eau fournies par l'humidité
- l'acétone est miscible dans l'eau. Même dans le cas d'une adsorption d'eau multi-couches, le polluant peut toujours diffuser pour atteindre la surface et les espèces réactives. L'accès de l'acétone aux sites de réaction est quand même ralenti

On notera également que l'oxydation photocatalytique de l'acétone en présence d'humidité ne produit pas de CO. Le mécanisme particulier menant à la formation de CO est inhibé par l'humidité.

Finalement, si le taux de conversion en atmosphère humide diminue, les conséquences ne sont pas aussi dramatiques que pour le CO. L'effet négatif de la compétition d'adsorption est en grande partie contrebalancé par la régénération des espèces réactives et le taux de conversion (95%) est recouvré sous atmosphère humide, malgré une baisse initiale due à la compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et d'acétone.

L'oxydation photocatalytique de l'acétone sur TiO₂-P25 ne pose donc pas de problème particulier. Dans les conditions expérimentales, malgré la concentration d'acétone très élevée, on atteint un taux de conversion proche de 100%, que ce soit en atmosphère sèche ou humide. Après introduction de vapeur d'eau dans le flux gazeux, on observe une soudaine baisse du taux de conversion. La chute initiale est due à la désorption d'une partie des molécules d'acétone déjà adsorbées à la surface du TiO₂ causée par les molécules d'eau arrivant. Ensuite, les molécules du polluant interagissent à la fois avec les zones de la surface non-saturées en eau et avec la couche d'eau adsorbée, par liaisons hydrogène. L'acétone peut ensuite diffuser à travers la couche d'eau pour atteindre la surface, mais alors l'accès aux sites réactionnels est ralenti.

Le TiO₂, sans traitement particulier, est donc capable de mener à bien l'oxydation photocatalytique de l'acétone. Par contre, celle du CO tend rapidement vers 0. En présence d'humidité, le TiO₂ est même complètement inactif pour cette réaction. C'est pourquoi l'essentiel des résultats des prochains paragraphes se concentre sur l'influence des dépôts métalliques sur l'élimination du CO en particulier.

2. Oxydation photocatalytique du CO sur M/TiO₂-P25

En catalyse thermique, les nanoparticules d'or déposées sur un support réductible forment le catalyseur le plus actif actuellement pour l'oxydation du CO. Les métaux du groupe du Pt (Pt, Pd, Ir, Rh) sont aussi très performants. Si les publications se rapportant à l'oxydation photocatalytique du CO sur M/TiO₂ sont encore peu nombreuses, elles permettent de formuler l'hypothèse que la génération des paires e⁻/h⁺ sous illumination facilite les réactions catalytiques en activant les espèces réactives^{156.81.168}. La plupart des métaux testés ici sont donc réputés être actifs pour l'oxydation thermique du CO. On s'intéresse également à l'influence de la teneur en métal en atmosphère sèche avant d'explorer les effets de la concentration du polluant, toujours en atmosphère sèche, et, en dernier lieu, de l'humidité sur le taux de conversion.

2.1 Influence de la nature du métal en atmosphère sèche

Les connaissances en catalyse thermique de l'oxydation du CO forment une base solide pour démarrer les expériences en photocatalyse. Les facteurs influençant l'activité d'un métal en relation avec le support, réductible ou non, sont déjà bien étudiés. Les métaux testés, Au, Pd, Pt, ont donc été sélectionnés sur cette base. D'autres métaux moins nobles, et par conséquent moins chers, ont également été employés : Co, Fe, Ni. Bien qu'ils soient proches du platine ou du palladium dans la classification périodique et que le remplissage de leur bande d soit similaire, en particulier pour le Ni, ils sont, sans surprise, moins performants.

À l'instar des tests décrits précédemment sur TiO₂-P25, les mesures présentées pour 0,3% Pt/TiO₂-P25 et 0,3% Ni/TiO₂-P25, données en exemple dans la Figure 3.3, débutent lorsque le flux contenant le CO est dévié vers le réacteur, après purge sous flux d'air sec et illumination de ce dernier et mélange sur le by-pass. La teneur de 0,3% en masse a été retenue initialement car les articles concernant les dépôts métalliques sur TiO₂ font souvent état d'une teneur optimale inférieure à 1% en masse (voir Chapitre 1, p.55). L'aspect financier n'est pas à négliger non plus. Compte tenu du prix des métaux nobles, une utilisation pratique de ces catalyseurs pour des applications de dépollution n'est envisageable que si le surcoût lié aux dépôts métalliques est le plus faible possible.



Figure 3.3: Oxydation photocatalytique de CO (250 ppm) en atmosphère sèche et sous illumination sur M/TiO_2 -P25 à 0,3% en masse (débit : 200 mL/min)

Le dépôt de particules métalliques sur TiO₂-P25 limite la recombinaison des charges. Tous les métaux testés possèdent une affinité électronique plus élevée que le travail d'extraction du TiO₂. Ainsi, en absence d'illumination, les électrons circulent du semi-conducteur vers le métal jusqu'à ce que l'équilibre des niveaux de Fermi soit atteint. Puis, sous illumination, des paires e⁻/h⁺ sont générées, la bande de valence du semi-conducteur est peuplée et son niveau de Fermi augmente. L'équilibre précédemment établi est rompu et les électrons photo-générés circulent à nouveau du semi-conducteur vers le métal. Ainsi donc, les électrons sont piégés par le métal et non plus par le TiO₂. Les sites Ti³⁺ ne sont donc plus créés sous illumination. Dans cette configuration, la capacité d'un composite métal/TiO₂ à oxyder le CO dépend alors entièrement de son aptitude à adsorber le CO et l'oxygène et à activer ces deux molécules pour qu'elles réagissent ensemble.

Par rapport à l'oxydation thermique du CO, la photocatalyse permet la réduction de l'oxygène par les électrons photogénérés qui migrent vers les particules métalliques. Les ions ainsi formés (O_2^{-} , O_3^{-} , etc.) étant moins stables que O_2 , ils se dissocient plus facilement⁸¹ pour réagir avec le CO avec une énergie d'activation basse (~ 75 kJ/mol sur Pt(111)⁸³) : l'étape limitante de la réaction est ainsi facilitée.

La Figure 3.3 met donc en évidence que, parmi les métaux testés, le Pt est un meilleur catalyseur pour adsorber et faire réagir CO et O_2 . Les résultats obtenus sur les autres échantillons M/TiO_2 à 0,3% en masse sont semblables et le Tableau 19 récapitule les taux de conversion obtenus au cours de ces expériences. Les métaux les plus nobles offrent les meilleures performances et il est possible d'éliminer totalement de fortes concentrations de CO.

Métal	Taux de conversion (%)	Métal	Taux de conversion (%)
Au	100	Со	6
Pd	95	Fe	6
Pt	90	Ni	15

Tableau 19: Taux de conversion en régime stationnaire pour l'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) en atmosphère sèche sur M/TiO₂-P25 à 0,3% en masse (débit : 200 mL/min)

Les métaux les plus actifs pour l'oxydation thermique du CO sont aussi les plus performants pour son oxydation photocatalytique. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse qui est faite à partir de la bibliographie : la photo-oxydation du CO procède par le même mécanisme que l'oxydation thermique, à la différence que les charges photo-générées activent l'oxygène et facilitent ainsi l'étape déterminante de dissociation de l'oxygène.

2.2 Effet de la concentration de CO en atmosphère sèche

Les photocatalyseurs les plus actifs en atmosphère sèche ont ensuite été mis à l'épreuve de concentrations de CO plus élevées. Les catalyseurs sont donc exposés à des doses croissantes de CO (250, 750 et 1500 ppm) et leur efficacité est mesurée par le taux de conversion enregistré en sortie de réacteur. Inévitablement, lorsque la concentration de CO augmente, les sites actifs saturent et l'activité photocatalytique intrinsèque du couple M/TiO₂ devient primordiale. Plus la vitesse de réaction est élevée, plus le renouvellement des sites est rapide et plus le taux de conversion en flux dynamique est élevé. Les résultats sont portés sur la Figure 3.4. Dans ces conditions, l'or apparaît comme le métal le plus actif, suivi par le Pd et le Pt dont les taux de conversion sont proches.



Figure 3.4: Influence de la concentration en CO en atmosphère sèche sur le taux de conversion sur M/TiO_2 à 0,3% en masse (Débit : 200 mL/min)

<u>N.B.</u> : Dans tout le document, les taux de conversion ou les vitesses de réaction qui ne sont pas représentés en fonction du temps sont les valeurs relevées en régime stationnaire.

Encore une fois, la hiérarchie établie en catalyse thermique est respectée. L'or, qui est le métal le plus actif à basse température, offre des taux de conversion nettement supérieurs aux autres métaux, surtout à très forte concentration de CO. Le palladium et le platine, qui présentent des propriétés en catalyse thermique similaires font preuve d'une activité semblable, ce qui est confirmé par les vitesses de réaction calculées en fonction de la concentration en CO et du métal déposé sur TiO₂ (Figure 3.5)



Figure 3.5: Vitesses de réaction (en mol/s/g_{catalyseur}) de l'oxydation photocatalytique du CO en fonction de la teneur en CO sur M/TiO₂-P25 à 0,3% en masse et sous illumination UV-A (Débit : 200 mL/min)

Dans les trois cas, à 250 ppm de CO, la vitesse de réaction est limitée par la concentration de CO. En effet, à cette concentration, sur les trois catalyseurs, on mesure la même vitesse de réaction $(2x10^{-4} \text{ mol/s/g}_{cat})$. Par contre, lorsque la teneur en CO augmente (750 et 1500 ppm), la vitesse de réaction sur Au/TiO₂ augmente encore, mais celle relevée sur Pd/TiO₂-P25et Pt/TiO₂-P25 est la même à ces deux concentrations.

On peut donc penser que la vitesse maximale d'oxydation photocatalytique du CO n'est pas atteinte sur Au/TiO₂-P25, quelle que soit la concentration de CO testée. Ces expériences montrent en revanche que les photocatalyseurs 0,3% Pt/TiO₂ et 0,3% Pd/TiO₂ préparés par réduction par NaBH₄ ont une vitesse de réaction maximale d'environ $3x10^{-4}$ mol/s/g_{cat} atteinte en régime stationnaire, à la fois pour les concentrations de 750 et 1500 ppm de CO. Ainsi, que ce soit à 750 ppm de CO ou à 1500 ppm de CO, ces deux photocatalyseurs convertissent le même nombre de molécules de CO. Dans ce cas,

soit tous les sites d'adsorption du CO sont saturés, soit la dissociation de l'oxygène est l'étape limitante sur ces matériaux. Pour H. Einaga et al.³³, lorsque la teneur en CO augmente, le polluant occupe plus de sites à la surface du métal et le nombre de molécules d'oxygène adsorbées diminue, ce qui explique le plafonnement de la vitesse de réaction.

En catalyse thermique, il est maintenant reconnu que les dépôts de nanoparticules d'or sur un support réductible forment les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du CO à basse température. Cette activité très élevée est expliquée par un mécanisme particulier à l'or où le CO réagit avec l'oxygène moléculaire à la périphérie des particules métalliques, et non pas avec l'oxygène adsorbé dissociativement sur le métal¹²⁹. Ce mécanisme permet de s'affranchir de l'étape cinétiquement déterminante de la dissociation de l'oxygène, qui semble limiter la vitesse de réaction sur Pd/TiO₂ et Pt/TiO₂ à forte concentration de CO¹⁰⁶.

Malgré l'activité supérieure du dépôt d'or, tout le CO introduit dans le flux n'est pas oxydé à 750 ppm et 1500 ppm, alors que ces expériences montrent que, *a priori*, nous n'avons pas atteint la vitesse maximale sur cet échantillon. Il est probable que dans ces conditions de débit et de concentration, toutes les molécules de CO n'entrent pas en contact avec la surface du photocatalyseur, en effet, cela peut être dû à la configuration particulière du réacteur qui n'est pas conçu pour maximiser le temps de contact entre le flux gazeux et la surface réactive.

2.3 Influence de la teneur en métal en atmosphère sèche

Les photocatalyseurs Pt/TiO₂-P25 à 0,3, 1,5, 3 et 6% en masse déjà caractérisés dans le chapitre précédent sont ensuite comparés dans des conditions plus dures, 1000 ppm de CO à 400 mL/min, ce qui permet de mieux les discriminer. Dans cette configuration, l'activité des particules et surtout le nombre de sites actifs devraient se révéler primordiaux. Les caractérisations MET nous ont appris que plus la teneur en métal augmente, plus la taille des particules augmente, de même que le nombre de particules déposées. Les taux de conversion obtenus dans les conditions décrites ci-dessus sont tracés pour chaque teneur dans la Figure 3.6.



Figure 3.6: Oxydation photocatalytique du CO en atmosphère sèche (1000 ppm à 400 mL/min) sur Pt/TiO₂-P25, influence de la teneur en métal

Les taux de conversion obtenus en régime stationnaire s'échelonnent de 14% pour 1,5% Pt/TiO₂-P25 à 34% pour 3% Pt/TiO₂-P25. Mais à part l'échantillon contenant 1,5% de métal, qui fait

preuve d'une activité très basse, les trois autres matériaux offrent des résultats proches, avec un taux de conversion d'environ $30 \pm 5\%$. Le plus actif, en terme de taux de conversion se révèle être le catalyseur à 3% en masse. Les taux de conversion relevés en régime stationnaire dans ces expériences sont tracés en fonction du diamètre moyen des particules de platine (Figure 3.7).



Figure 3.7: Taux de conversion du CO (1000 ppm et 400 mL/min) en fonction du diamètre moyen des particules métalliques et de la quantité de particules déposées.

Lorsque l'on augmente la teneur du dépôt, deux caractéristiques des particules métalliques sont modifiées : **leur diamètre moyen et leur nombre**. Ces deux paramètres, lorsqu'ils augmentent, ont des effets antagonistes. Les particules de diamètre moyen plus élevé sont moins actives car elles possèdent moins de sites de faible nombre de coordination. Par contre, plus le nombre de particules est élevé, plus les molécules d'oxygène et de monoxyde de carbone disposent de sites pour s'adsorber et réagir.

En assimilant les particules déposées à des demi-sphères, il est possible d'estimer l'augmentation du nombre de particules par rapport à l'échantillon 0,3% Pt/TiO₂-P25 pris comme **référence**^a. En passant de 0,3% à 1,5%, le diamètre moyen des particules est multiplié par 1,5 et leur nombre également par 1,5. Le passage de 0,3 à 3% entraîne une augmentation du diamètre moyen de 1,75 et du nombre de particules d'un facteur 1,9. Et finalement, de 0,3 à 6%, on multiplie le diamètre des particules par 1,9 et leur nombre par 2,9.

À première vue, il n'y a pas de relation directe et évidente entre la conversion et la quantité de métal déposée. Néanmoins, si l'on s'intéresse à la vitesse de réaction, en mol/s, rapportée à la masse de métal, donc la vitesse en mol/s/g_{métal}, on s'aperçoit effectivement que les plus petites particules sont de loin les plus actives, comme le montre la Figure 3.8. Les vitesses relevées en régime stationnaire sont ensuite représentées en fonction de la teneur en métal dans la Figure 3.9.

a En multipliant le rapport des volumes des particules par le rapport des masses déposées



Vitesse (mol/s/g_{métal}) de l'oxydation photocatalytique du CO à 1000 ppm et 400 mL/min sur Pt/TiO₂

La vitesse de réaction, rapportée à la quantité de métal déposée, sur 0,3% Pt/TiO₂-P25 est plus élevée d'un ordre de grandeur par rapport à celle mesurée sur 6% Pt/TiO₂-P25. Les plus petites particules possèdent une réactivité plus élevée. Donc, si l'on raisonne en termes de conversion, pour les dépôts à 3 et 6% en masse de platine, la perte de réactivité liée à l'augmentation de la taille des particules est compensée par l'augmentation importante de leur nombre. En revanche, les particules déposées à 1,5% ont un diamètre (1,8 nm) plus proche de celles à 3% (2,1 nm) que de celles à 0,3% (1,2 nm) et leur nombre trop faible ne compense pas leur baisse d'activité. Le taux de conversion plus faible obtenu sur l'échantillon contenant 1,5% de Pt en masse s'explique donc par la tendance qu'ont les atomes de platine à cette teneur à s'agréger plutôt qu'à se disperser. **Si l'on considère que les atomes de réaction (exprimée en mol/s/g**métal) avec l'augmentation de la taille des particules s'explique par la chute exponentielle du nombre d'atomes de faible nombre de coordination avec l'augmentation du diamètre des particules métalliques (Figure 1.15, p.29).

2.4 Effet de l'humidité

Dans le Chapitre 1, trois mécanismes d'oxydation du CO sont détaillés, ils sont rappelés cidessous (éq. 23, 24 et le couple 27 et 28). En catalyse thermique, il a été montré que l'ajout d'une faible concentration d'eau, jusqu'à quelques milliers de ppm¹⁴³, est bénéfique à l'oxydation du CO. Au-delà, l'eau empoisonne les sites actifs et le catalyseur est désactivé. Il a même été montré que le troisième mécanisme, proche de celui de la réaction du gaz à l'eau (éq. 27 et 28), peut être nécessaire à l'initiation de la réaction sur Au/TiO₂ à basse température¹⁴⁷ et que la présence d'eau peut limiter la formation de carbonates, donc la désactivation de la surface³⁴².

$$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_2$$
 (23)

$$CO_{ads} + O_{2,ads} \rightarrow O - O - CO_{ads} \rightarrow CO_2 + O_{ads}$$
(24)

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{ads}$$
⁽²⁸⁾

Des tests préliminaires ont été réalisés en photocatalyse pour évaluer l'influence de l'humidité

dans des conditions plus douces, c'est-à-dire pour une concentration en CO de 250 ppm et pour un débit total de 200 mL/min. La Figure 3.10 présente, par exemple, le taux de conversion obtenu sur 0,3% Pd/TiO₂-P25 lorsqu'on augmente le taux d'humidité jusqu'à 50% (courbe bleue) avant de le faire revenir à 0 %HR (courbe indigo). Le taux de conversion obtenu décrit une sorte d'hystérèse, mais on retrouve bien l'activité initiale lorsque l'humidité devient à nouveau nulle.



Figure 3.10: Photo-oxydation du CO (250 ppm) sur 0,3% Pd/TiO2-P25 à 200 mL/min ; effet de l'humidité relative

L'influence de l'eau sur l'oxydation photocatalytique du CO sur Pd/TiO₂-P25 est donc réversible. L'humidité relative est augmentée jusqu'à 50 %HR dans un premier temps, puis, sans qu'aucun traitement ne soit appliqué au photocatalyseur, l'humidité dans le flux gazeux est simplement diminuée progressivement. Cette expérience laisse donc penser que l'eau est physisorbée sur le métal et/ou le support et que lorsque l'humidité décroit l'eau désorbe et le métal retrouve sa réactivité. Ainsi, on peut supposer que la désactivation est due à une compétition pour les sites réactionnels.

L'expérience répétée sur Pt/TiO₂-P25 et Au/TiO₂-P25 aboutit à des résultats semblables et l'effet de l'humidité sur l'activité des différents photocatalyseurs mono-métalliques M/TiO₂ (M=Au, Pd ou Pt) est représentée dans la Figure 3.11.



Figure 3.11: Désactivation des métaux avec l'augmentation de l'humidité relative pour l'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) sur 0,3% M/TiO₂-P25 à 200 mL/min

L'or et le palladium sont fortement affectés par la présence de la vapeur d'eau dans le flux gazeux. Leur activité chute de moitié dès les premiers pourcents d'humidité relative. Le seuil où la quantité de vapeur d'eau est nuisible à la réaction est faible, inférieur à 1%, bien plus bas que le taux relevé par M. Haruta et al.¹⁴³ en catalyse thermique : 6000 ppm, soit 18 %HR. Par contre, le photocatalyseur 0,3% Pt/TiO₂-P25 résiste mieux et conserve une activité élevée jusqu'à environ 20 %HR. Bien qu'elle apporte de précieuses informations, cette étude préliminaire n'est pas assez précise pour tirer plus de conclusions. Néanmoins, elle rappelle qu'en présence d'humidité il est nécessaire d'ajouter un métal sur TiO₂-P25 pour avoir une activité non nulle (Figure 3.1, p.134). Il apparaît également que la nature du métal est primordiale.

2.5 Étude plus détaillée de l'influence de l'humidité sur 3% M/TiO₂

Contrairement aux résultats rapportés dans la littérature, le graphique précédent ne fait état d'aucune augmentation du taux de conversion du CO, dans ces conditions expérimentales, en présence d'une faible humidité pour les trois métaux étudiés. On pourrait en effet s'attendre à ce que le mécanisme des équations 27 et 28 soit favorisé lorsque la concentration d'eau augmente. Par contre, les expériences n'étant pas menées sur une durée suffisante, aucun effet sur la limitation de la désactivation due à l'accumulation de carbonates ou d'autres produits n'est attendu.

Une étude plus détaillée de l'effet de l'humidité a été entreprise pour Pd/TiO₂-P25 et Pt/TiO₂-P25, puisque ces deux métaux paraissent les moins affectés par la présence d'humidité. Les tests photocatalytiques sont complétés par les résultats des caractérisations déjà réalisées sur les mêmes matériaux avant tests, présentés dans le chapitre précédent. Dans certains cas, en particulier en XPS, les caractérisations menées sur les échantillons à 0,3% de métal ne sont pas exploitables, le signal est trop faible. Par conséquent, la plupart des expériences, aussi bien les caractérisations que les tests photocatalytiques, sont donc entreprises sur des échantillons contenant 3% de métal. À cette teneur et en atmosphère sèche, les tests avaient montré que l'activité photocatalytique de Pt/TiO₂-P25

pour l'oxydation du CO était au moins aussi élevée qu'à 0,3% (Figure 3.6, p.142). Dans cette partie, les conditions expérimentales changent également puisque la concentration de CO est relevée à 1300 ppm, pour un débit inchangé de 200 mL/min. Ces conditions plus drastiques permettent de mieux marquer les différences de réactivité entre les matériaux.

Les résultats sont présentés dans la Figure 3.12, où le taux de conversion est tracé en fonction de l'humidité relative. Dans ces nouvelles conditions plus drastiques au niveau de la concentration en CO, l'effet de l'humidité est, cette fois, nettement plus marqué.



Figure 3.12: Influence de l'humidité sur le taux de conversion du CO sur M/TiO₂ à 3% en masse. Concentration initiale de CO : 1300 ppm et débit : 200 mL/min

À 1300 ppm de CO, le taux de conversion en atmosphère sèche relevé sur 3% Pt/TiO₂-P25 est de 65%. Lorsque l'humidité est introduite dans le flux réactionnel, on observe dans un premier temps une augmentation du taux de conversion jusqu'à 10 %HR environ, puis un plateau jusqu'à 20 %HR et finalement une forte baisse du taux de conversion se manifeste, pour les taux d'humidité plus élevés. Le palladium, déjà nettement moins actif dans ces conditions (13% de conversion en atmosphère sèche), est, quant à, lui très sensible à l'humidité. Dès l'introduction de vapeur d'eau dans le flux, le taux de conversion est divisé par deux et reste ensuite stable à une valeur très faible.

Dans la section 2.2 de ce chapitre, des teneurs en CO semblables étaient déjà utilisées pour mesurer l'influence de la concentration de CO en atmosphère sèche. Ces expériences étaient menées sur des échantillons contenant 0,3% de métal en masse, contre 3% ici. Pourtant, à 0,3%, les taux de conversion obtenus à 1500 ppm de CO sur Pt/TiO₂ et Pd/TiO₂ sont proches (environ 35%, Figure 3.4, p.141) tandis qu'à 3%, le platine est largement plus actif que le palladium (Figure 3.12, ci-dessus). On retrouve ici le fait que **la teneur optimale en métal est différente selon les éléments**. Si pour la palladium elle est plus proche de 0,3%, on remarque que le catalyseur au platine est plus actif dans ces expériences à 3% qu'à 0,3%.

Ces résultats (Figure 2.5.1) mettent en évidence que le troisième mécanisme (éq. 27 et 28), celui faisant intervenir l'eau dans l'oxydation du CO, opère pour le platine jusqu'à 20 %HR. Cependant, il n'est pas actif pour l'échantillon contenant 3% de palladium et l'humidité possède un fort effet négatif sur son taux de conversion.

2.6 Oxydation photocatalytique du CO sur les alliages déposés sur TiO₂

Nous venons de voir que les particules mono-métalliques de Pd, Pt ou Au déposées sur le TiO₂-P25 perdent une partie de leur activité en présence d'humidité. Les propriétés de ces métaux ont donc été modifiées en préparant des alliages à base de Pt, Pd, Au et Ag et leur sensibilité vis-à-vis de l'eau a aussi été étudiée. Finalement, ceux présentant la plus faible désactivation en atmosphère humide, composés de Pd et de Pt, font ici l'objet d'une étude approfondie, complétée par les caractérisations déjà présentées dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, la teneur métallique choisie est de 0,3% en masse, en se basant sur les échantillons à 0,3% Pt/TiO₂-P25, qui présentaient de loin les meilleurs vitesses de réaction ramenées à la masse de métal (Figure 3.9, p.144). Par la suite, les alliages à 3% ont également été étudiés, sachant qu'ils étaient plus facilement caractérisables par les différentes techniques mises en œuvre.

2.6.1 Alliages Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse

Les tests d'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) sur ces alliages déposés à 0,3% en masse sur le TiO₂-P25 montrent que, selon leur composition, les résultats varient nettement. La Figure 3.13 présente les taux de conversion obtenus en atmosphère sèche, puis humide sur trois compositions différentes : $Pd_{20}Pt_{80}$, $Pd_{50}Pt_{50}$ et $Pd_{80}Pt_{20}$.



Figure 3.13: Oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) sur 3 alliages Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse de différentes compositions en atmosphère sèche puis après introduction de 50 %HR

En atmosphère sèche, on obtient une conversion totale des 250 ppm de CO sur $Pd_{50}Pt_{50}/TiO_2$ -P25 et $Pd_{80}Pt_{20}/TiO_2$ -P25 et de 90% sur $Pd_{20}Pt_{80}/TiO_2$ -P25. Lorsqu'on introduit 50% d'humidité relative dans le flux, comme pour les dépôts mono-métalliques, le taux de conversion est affecté. La baisse est la plus forte pour l'échantillon contenant le plus de palladium. Ensuite, celle majoritaire en Pt perd également en activité, passant de 90 à 80% de conversion. Par contre, si une baisse survient également sur $Pd_{50}Pt_{50}/TiO_2$ -P25 lors du passage en atmosphère humide, le taux de conversion retrouve sa valeur initiale (100%) après 6h à 50 %HR.

Parmi les trois photocatalyseurs testés, Pd50Pt50/TiO2-P25 est donc capable d'oxyder 100%

de CO en atmosphère humide sous illumination UV-A à température ambiante.

La composition riche en platine offre des résultats semblables au Pt pur. De même, on observe le même type de désactivation en atmosphère humide sur Pd₈₀Pt₂₀ que sur Pd déposés sur TiO₂. **Mais lorsque les deux métaux sont mélangés en proportions égales on découvre un effet de synergie qui confère à l'alliage des propriétés inédites, que ne présentent ni le Pt, ni le Pd déposés sur TiO₂.**

2.6.2 Alliages $M_x Pt_{1-x}/TiO_2 - P25$ (M = Co, Fe, Ni) à 0,3% en masse

La découverte de cette synergie a encouragé l'étude des propriétés d'autres alliages déposés sur TiO₂, en conservant le platine dans les différentes compositions testées. En effet, vu que le platine, en tant que mono-métal, présente la meilleure tenue à l'humidité, il a été maintenu comme base dans tous les alliages étudiés. Le palladium est remplacé ici par le Co, le Fe ou le Ni. Ces métaux moins nobles, déposés sur TiO₂ en tant que particules mono-métalliques, se sont révélés être de mauvais candidats, pour la photo-oxydation du CO comme le montrent les résultats détaillés dans la partie précédente (Tableau 19, p.140). Pourtant, lorsqu'ils sont alliés au platine, ces dépôts deviennent non seulement très efficaces en atmosphère sèche, mais **l'ajout d'humidité dans le flux gazeux augmente leur activité** (Figure 3.14).



Figure 3.14: Oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) sur 3 alliages M_xPt_{1-x}/TiO_2 -P25 à 0,3% en masse (où M= Co, Fe ou Ni) en atmosphère sèche puis après introduction de 50 %HR

Ainsi, l'échantillon 0,3% Fe₅₀Pt₅₀/TiO₂-P25 oxyde 60% du CO à 0 %RH et ce taux de conversion augmente à 100% à 50 %HR, par exemple. Cette propriété est inédite parmi tous les échantillons testés. Cette activation en atmosphère humide fait de ces alliages, même ceux composés minoritairement de Pt (Tableau 20, page suivante), de bons candidats pour l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère réelle. La présence de Pt dilué à la surface des particules leur confère la capacité de catalyser l'activation de l'oxygène, ce qui fait défaut aux métaux de transition. Ces alliages possèdent donc le double avantage d'utiliser au moins un métal non-noble et d'être activés par l'humidité.

2.6.3 Récapitulatif des résultats sur M_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse

Le Tableau 20 résume les résultats obtenus pour tous les tests d'oxydation photocatalytique du CO sur M/TiO₂-P25 et M_x Pt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse, M=Co, Fe, Ni ou Pd.

Métal	Taux de conversion à 0 %HR (%)	Taux de conversion à 50 %HR (%)	Métal	Taux de conversion à 0 %HR (%)	Taux de conversion à 50 %HR (%)
Pt	90	60	Со	6	2
$Pd_{20}Pt_{80}$	90	80	Co ₃₀ Pt ₇₀	85	60
Pd ₃₀ Pt ₇₀	100	100	Co ₅₀ Pt ₅₀	100	100
$Pd_{40}Pt_{60}$	94	87	Co ₇₀ Pt ₃₀	60	100
$Pd_{50}Pt_{50}$	100	100	Fe	6	2
$Pd_{60}Pt_{40}$	100	100	Fe ₃₀ Pt ₇₀	70	100
Pd ₇₀ Pt ₃₀	100	45	Fe ₅₀ Pt ₅₀	60	100
$Pd_{80}Pt_{20}$	100	20	Fe ₇₀ Pt ₃₀	50	50
$Pd_{90}Pt_{10}$	100	20	Ni	15	4
Pd	95	45	Ni55Pt45	85	100
Au	100	18	Ni ₇₇ Pt ₂₃	70	100

Tableau 20: Récapitulatif des résultats des tests d'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) sur M_xPt_{1-x}/TiO_2-P25 à 0,3% en masse en atmosphère sèche et humide à 200 mL/min.

Ce tableau synthétique permet de mieux apprécier les conclusions tirées dans les deux paragraphes précédents. En ce qui concerne les alliages Pd_xPt_{1-x} , les compositions proches de $Pd_{50}Pt_{50}$ offrent les meilleurs résultats en particulier à 50 %HR. Plus l'alliage est riche en un métal, plus ses propriétés catalytiques sont proches de celles de ce métal pur. Les résultats obtenus sur $Pd_{20}Pt_{80}/TiO_2$ -P25 sont très similaires à ceux obtenus sur Pt/TiO_2 , de même pour $Pd_{80}Pt_{20}/TiO_2$ -P25 et Pd/TiO_2 -P25. Ce phénomène est d'ailleurs plus marqué pour le Pd. En effet, l'échantillon $Pd_{70}Pt_{30}/TiO_2$ -P25 ne présente plus la synergie observée pour $Pd_{50}Pt_{50}/TiO_2$ -P25, par exemple, alors que $Pd_{30}Pt_{70}/TiO_2$ -P25 en bénéficie toujours. Les alliages composés de Pt et d'un métal de transition moins noble font tous preuve d'une activité plus élevée en atmosphère humide, à l'exception de Fe₇₀Pt₃₀/TiO₂-P25 et $Co_{30}Pt_{70}/TiO_2$ -P25. La présence de platine, dilué dans la surface de ces métaux augmente très fortement leurs propriétés catalytiques.

Les expériences suivantes, réalisées sur des échantillons contenant 3% de métal, ainsi que les caractérisations avant test (Chapitre 2) et après test (fin de ce chapitre) visent à comprendre l'origine de la synergie observée sur les alliages constitués de platine et de palladium. Le choix de travailler à 3% en masse est imposé par les caractérisations XPS qui ne sont pas assez sensibles à 0,3%.

2.6.4 Alliages 3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 et effet de l'humidité

Comme pour les particules mono-métalliques de Pd et de Pt déposées à 3% en masse sur

TiO₂-P25, une étude précise de l'influence de l'humidité sur le taux de conversion du CO sur 3% Pd_xPt_{1-x}/TiO_2 -P25 a été menée à 1300 ppm de CO, pour un débit total de 200 mL/min. Là encore, ces conditions plus drastiques au niveau de la concentration de CO visent à discriminer les différents matériaux étudiés. Certains résultats représentatifs sont présentés dans la Figure 3.15.



Figure 3.15: Influence de l'humidité sur le taux de conversion du CO sur Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 3% en masse. Concentration initiale de CO : 1300 ppm et débit : 200 mL/min

Sur cette figure sont rajoutées les courbes pour Pt et Pd/TiO₂-P25 déjà discutées précédemment. Les alliages se montrent peu actifs, avec un taux de conversion en atmosphère sèche de 20%, quelle que soit leur composition, contre 60% pour Pt/TiO₂-P25. Par contre lorsque l'humidité augmente, leur activité n'est pas considérablement affectée, à l'exception de la composition Pd₈₀Pt₂₀, conformément aux résultats déjà obtenus sur 0,3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 dans le paragraphe précédent. Pour Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25, une composition riche en platine, on observe une légère désactivation qui intervient dès les premiers pourcents d'humidité relative. Pour Pd₈₀Pt₂₀/TiO₂-P25, une composition riche en palladium, les effets de l'humidité sont très proches de ceux observés sur Pd/TiO₂-P25. Et enfin, sur Pd₆₀Pt₄₀/TiO₂-P25, une composition intermédiaire, le taux de conversion augmente légèrement avec l'humidité. Cette expérience confirme donc les résultats obtenus à 0,3% et montre également que l'activation spécifique au platine, à faible taux d'humidité, ne concerne par les alliages, même les compositions les plus riches en ce métal.

2.7 Catalyse thermique

Pour achever cette partie sur l'oxydation photocatalytique du CO, intéressons nous à l'activité en catalyse thermique des échantillons testés. Lors des essais photocatalytiques, la surface du dépôt sur le réacteur Pyrex est portée à environ 313 K par la chaleur dégagée par la lampe UV-A. Il est donc légitime d'évaluer leur activité à 313 K en absence de lumière. On définit pour cela deux températures critiques : T_{50} et T_{100} , qui correspondent respectivement aux températures auxquelles 50 et 100% du CO est oxydé. Plus elles sont basses, plus le catalyseur est actif thermiquement.

2.7.1 Catalyseurs à 0,3% en masse

Ces expériences sont menées dans le noir. Un fil chauffant bobiné est placé autour du réacteur et la température est mesurée par un thermocouple. Dans un premier temps le réacteur est purgé par un flux d'air, puis le mélange CO/air est réalisé sur le by-pass. Lorsque la concentration de CO est stable le flux est redirigé vers le réacteur sur lequel est déposé le catalyseur. La température est ensuite graduellement augmentée et le taux de conversion est relevé lorsqu'il se stabilise pour chaque palier de température.

Sur la Figure 3.16 sont représentés les taux de conversion mesurés en fonction de la température pour 0,3% Pt/TiO₂-P25 et 0,3% Pd/TiO₂-P25 et pour deux alliages déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse : $Pd_{30}Pt_{70}$ et $Pd_{70}Pt_{30}$.



Figure 3.16: Taux de conversion du CO en fonction de la température sur quatre échantillons Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse (250 ppm, 200 mL/min, sans illumination UV-A)

L'activité catalytique du platine et celle du palladium sont très différentes. Si le taux de conversion du CO augmente presque linéairement avec la température sur Pd/TiO₂-P25, sur Pt/TiO₂-P25 son évolution est quasiment exponentielle et l'oxydation du CO ne débute vraiment qu'à 323 K. Des deux métaux déposés sur TiO₂-P25, le palladium est le plus actif.

Les deux alliages représentés, $Pd_{30}Pt_{70}$ et $Pd_{70}Pt_{30}$, possèdent une activité semblable à celle du Pd, avec une augmentation quasi-linéaire du taux de conversion avec la température et une T_{100} de l'ordre de 338 K. Contrairement à la réaction photocatalytique, l'alliage riche en Pt ne se comporte pas comme le métal pur associé, néanmoins, cette tendance est respectée pour la composition riche en Pd.

De la même manière, le taux de conversion en fonction de la température a été enregistré pour tous les alliages Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse. Les résultats pour toutes les compositions sont récapitulés dans la Figure 3.17. La courbe bleue représente les T₅₀ des différents catalyseurs, la courbe rouge les T₁₀₀. La droite pointillée grise indique la température du réacteur lors des tests photocatalytiques.



Figure 3.17: Oxydation thermique de CO (250 ppm) sur 0,3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 200 mL/min. L'activité des différents catalyseurs est caractérisée par leur T₅₀ (bleu) et T₁₀₀ (rouge)

Certains des catalyseurs testés sont donc actifs thermiquement à 313 K (40 °C). Dans les conditions expérimentales habituelles il est par conséquent difficile de dissocier catalyse thermique et photocatalyse.

Cette allure de courbe en fonction de la teneur en palladium n'est pas sans rappeler celles obtenues lors des caractérisations TPR et TPD-CO de ces alliages. Les particules les plus actives thermiquement sont celles contenant entre 40 et 80% de palladium. Ces compositions correspondent également à celles pour lesquelles la température de réduction de l'alliage est la plus basse (TPR, p.122), et pour lesquelles la température de désorption du CO est la plus faible (TPD-CO, p.124). Ceci fera partie de la discussion à la fin de cette partie.

2.7.2 Catalyseurs à 3% en masse

Les mesures réalisées à 1300 ppm de CO avec les échantillons contenant **3% en masse** de métal révèlent par contre que les catalyseurs Pd_xPt_{1-x} possèdent une T_{50} supérieure à 358 K (85 °C) et que leur activité thermique est négligeable à 313 K. La Figure 3.18 montre l'évolution du taux de conversion du CO en fonction de la température sur les mêmes compositions que dans le paragraphe précédent (Pd, Pt, $Pd_{30}Pt_{70}$ et $Pd_{70}Pt_{30}$), mais à 3% en masse.



Figure 3.18: Taux de conversion du CO en fonction de la température sur quatre échantillons Pd_xPt_{1-x}/TiO_2-P25 à 3% en masse (1300 ppm, 200 mL/min, sans illumination UV-A)

Contrairement aux échantillons contenant 0,3% de métal, l'activité thermique de la plupart des de ces échantillons est négligeable en dessous de 373 K. On notera cependant que dans les domaines de température étudiés, la T₁₀₀ n'est jamais atteinte. Le dépôt de platine en particulier est très peu actif.

Métal	Taux de conversion atteint et température	Métal	Taux de conversion atteint et température
Pt	16% à 423 K	$Pd_{70}Pt_{30}$	50% à 400 K
Pd ₃₀ Pt ₇₀	50% à 390 K	Pd	50% à 405 K

Le Tableau 21 résume les T₅₀ obtenues, ou, à défaut, le taux de conversion maximal atteint.

Tableau 21: Oxydation thermique de CO (250 ppm) sur Pd_xPt_{1-x}//TiO₂-P25 à 200 mL/min à 3% en masse

Deux conclusions s'imposent ici. D'une part, sur 3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25, l'activité mesurée sous illumination est entièrement due aux charges générées sous illumination, donc à 313 K. Ce qui signifie que **les phénomènes étudiés sur ces matériaux ne concernent que la photocatalyse**. D'un point de vue fondamental, cette information nous conforte, en plus des caractérisations plus faciles, sur la nécessité d'étudier en détails les matériaux à 3% en masse de métal, même s'ils ne présentent pas forcément une activité, ramenée à la teneur en métal, aussi intéressante qu'à 0,3% en masse, Figure 3.9, p.144. D'autre part la catalyse thermique du CO semble nettement plus sensible à la taille des particules déposées que son oxydation photocatalytique.

Lorsque la teneur en métal augmente, le nombre de particules déposées augmente, ainsi que leur diamètre moyen, comme cela a été montré précédemment en MET (Chapitre 2). Pourtant, en photocatalyse, le taux de conversion intrinsèque sur Pt/TiO₂ dépend peu de la teneur en métal (Figure 3.7, p.143). Ici, l'activité catalytique des échantillons à 3% en masse de métal décroît très fortement par rapport à 0,3%. L'oxydation catalytique du CO est dominée par la capacité du métal à dissocier l'oxygène. Il semblerait donc que l'adsorption dissociative de l'oxygène sur les particules de diamètre plus grand soit moins favorable.

Lors de l'oxydation photocatalytique du CO, les électrons photogénérés sur TiO2 migrent sur les

particules métalliques, où elles réduisent l'oxygène adsorbé et favorisent sa dissociation⁸¹. La taille des dépôts métalliques en photocatalyse est donc un facteur moins prépondérant car il s'agit d'une oxydation catalytique du CO photo-assistée. Cet aspect sera abordé plus largement dans la partie discussion (p.191).

Si sur 0,3% M/TiO₂-P25 (M = Pt ou Pd), entre autres, l'activité catalytique est non-négligeable à 313 K, il n'en reste pas moins que les performances de ces photocatalyseurs sont largement affectées par l'humidité. De plus, l'élimination thermique d'autres molécules, comme les COV, nécessite un apport d'énergie thermique nettement plus important⁵⁴. Le travail réalisé ici vise à mettre au point un système actif à température ambiante capable de fonctionner efficacement en atmosphère réelle, c'est-à-dire sous forte humidité et en présence de nombreux polluants. Ainsi donc, l'apport de la photocatalyse et des dépôts d'alliages PdPt est primordial.

3. Élimination de l'acétone

Parmi les deux molécules que l'on cherche à éliminer, seule l'oxydation du CO sur TiO₂ nonmodifié est problématique. C'est la raison pour laquelle les photocatalyseurs sont optimisés en priorité pour cette réaction sous illumination et, dans un second temps, leur efficacité pour l'élimination de l'acétone est testée.

3.1 Sur M/TiO₂ à 0,3% en masse

Dans les conditions expérimentales (1800 ppm d'acétone dans un flux à 200 mL/min et pour 100 mg de photocatalyseur), l'élimination de l'acétone sur TiO_2 -P25 est presque totale, en atmosphère sèche comme en atmosphère humide, sur TiO_2 -P25 (Paragraphe 1.2 et Figure 3.2). Il s'agit maintenant d'étudier l'influence d'un dépôt métallique sur cette réaction.

Avant d'aborder l'oxydation photocatalytique de l'acétone, son oxydation thermique sur M/TiO₂ est brièvement discutée.

3.1.1 Catalyse thermique

Les essais catalytiques montrent que le taux de conversion de l'acétone est négligeable en dessous de 373 K sur 0,3% Pd/TiO₂-P25 et 0,3% Pt/TiO₂-P25, comme le montre la Figure 3.19.



Figure 3.19: Taux de conversion de l'acétone en fonction de la température sur Pd/TiO₂-P25 et Pt/TiO_2 -P25, à 0,3% en masse (1800 ppm, 200 mL/min)

Ainsi, que ce soit sur 0,3% Pt/TiO₂-P25 ou sur 0,3% Pd/TiO₂-P25, le taux de conversion de l'acétone est inférieur à 5%, même à des températures supérieures à 400 K. L'oxydation thermique des COV nécessite des conditions de température et de pression bien plus contraignantes³⁴³.

Cette expérience montre que lors des tests photocatalytiques, la chaleur dégagée par la lampe ne contribue pas à éliminer l'acétone.

3.1.2 Oxydation photocatalytique

Le dépôt de particules métalliques affecte la surface du TiO₂ à différents niveaux : séparation des charges^{134,189,199}, occupation de la surface¹³⁶, modification de la réactivité des sites Ti-OH⁵⁸, formation d'oxygène actif par réduction de O₂^{33,81}.

Lors de la photo-oxydation de l'acétone sur le TiO₂-P25 nu en atmosphère sèche, du CO a été détecté parmi les sous-produits de réaction (20 ppm). L'ajout de particules métalliques à la surface du TiO₂ devrait donc éliminer ce défaut. Toute baisse du taux de conversion serait le signe d'un effet négatif du métal puisque le taux de conversion de l'acétone sur le TiO₂ est presque déjà total.

Le taux de conversion de l'acétone sur 0,3% M/TiO_2 -P25, où M= Pt ou Ni, par exemple, est présenté en fonction du temps dans la Figure 3.20.



Figure 3.20: Oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) sur Pt et Ni/TiO₂-P25 à 0,3% en masse (200 mL/min)

Sur Pt/TiO₂-P25, le taux de conversion de l'acétone est de 100%. Après introduction de l'humidité il se maintient à 100%. Par contre, sur Ni/TiO₂-P25, il se stabilise à 65% en atmosphère sèche et à 50% sous 50 %HR. C'est un exemple de photocatalyseur M/TiO_2 moins actif que le TiO₂ seul. De plus, comme sur le support seul, on note la formation de CO, le dépôt de Ni ne permet donc pas d'éliminer le CO produit par l'oxydation photocatalytique de l'acétone.

Le Tableau 22, ci-dessous, récapitule les taux de conversion observés en atmosphère sèche et humide, pour les différents dépôts mono-métalliques déjà étudiés.

Métal	Taux de conversion		Mátal	Taux de conversion	
	0 %HR (%)	50 %HR (%)	Metal	0 %HR (%)	50 %HR (%)
Aucun	95	95	Со	25	20
Pt	100	100	Fe	50	85
Pd	100	100	Ni	65	50

Tableau 22: Oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) sur M/TiO₂-P25 à 0,3%, en masse, en atmosphère sèche et humide à 200 mL/min

Quel que soit le taux d'humidité, les catalyseurs à base de Pd et de Pt offrent une élimination complète de l'acétone, sans production de CO. Par contre, les dépôts de métaux moins nobles, Co, Fe

ou Ni, sur TiO₂-P25 présentent des taux de conversion plus faibles que le TiO₂ seul et en atmosphère sèche le CO produit par l'oxydation de l'acétone n'est pas éliminé par les particules métalliques.

L'amélioration de l'efficacité des photocatalyseurs Pd ou Pt/TiO₂-P25 à 0,3% en masse par rapport au TiO₂-P25 seul est certainement à mettre à l'actif d'une meilleure séparation des charges. Les particules métalliques piègent les électrons et augmentent ainsi la durée de vie des trous. Ils sont donc disponibles en plus grand nombre pour oxyder, directement ou indirectement, les molécules d'acétone adsorbées. On constate donc logiquement une augmentation du taux de conversion. On rappellera également que ces dépôts métalliques catalysent, par ailleurs, la réduction de l'oxygène pour former des espèces très oxydantes : O⁻, O₂⁻, O₂²⁻, comme l'ont montré M.C. Blount et J.M. Falconer⁶⁷, qui participent à l'oxydation de l'acétone ou de ses sous-produits^{13,63,68}. Les dépôts de Co, Fe et Ni sur TiO₂ sont moins actifs pour l'oxydation du CO car, justement, ils sont moins efficaces pour la réduction de l'oxygène. Ici, cela se traduit notamment par un taux de conversion de l'acétone plus faible.

En ce qui concerne la production de CO, elle se produit en atmosphère sèche uniquement, comme le montre la première expérience sur TiO_2 seul (Figure 3.2). Le dépôt de platine ou de palladium permet d'oxyder ce sous-produit. Mais pour Co, Fe ou Ni, qui sont nettement moins actifs pour cette réaction (Tableau 20), ce n'est pas le cas.

L'oxydation photocatalytique de 1800 ppm d'acétone sur TiO₂ seul produit environ 20 ppm de CO. Sur Ni/TiO₂-P25, la quantité de CO détectée dans les mêmes conditions est d'environ 15 ppm (Figure 3.20). Pourtant, nous avons vu que ce même catalyseur est capable d'oxyder 15% de 250 ppm de CO dans un flux CO/air sans humidité, soit environ 40 ppm (Tableau 20, p.150). On en conclut donc qu'en présence d'acétone, la capacité de ce photocatalyseur à oxyder le CO diminue. H. Einaga et al.³² ont observé le même phénomène sur Pt/TiO₂ lors de l'oxydation du benzène. **Le photocatalyseur est moins performant pour l'élimination simultanée du CO et d'un COV sous illumination qu'il ne l'est lorsque les deux polluants sont traités séparément.**

3.2 Sur les alliages M_xPt_{1-x} à 0,3% en masse

Dans la partie sur l'oxydation photocatalytique du CO, il a été montré que les alliages de platine et de palladium possèdent une très forte activité pour l'élimination du CO et surtout que, contrairement aux particules mono-métalliques déposées sur TiO₂, cette activité est maintenue à forte humidité pour les compositions proches de Pd₅₀Pt₅₀. De même, les alliages M_xPt_{1-x}, où M=Co, Fe ou Ni, possèdent également des propriétés inattendues pour cette réaction en atmosphère humide. Ainsi, ces échantillons sont des candidats intéressants pour la réalisation de dispositifs de dépollution de l'air en atmosphère confinée. Pour cela, il faut encore qu'ils fassent preuve d'une activité élevée pour l'élimination des COV. Leur capacité à oxyder l'acétone est ici mise à l'épreuve, en atmosphère sèche et humide.

La Figure 3.21 présente les résultats obtenus pour trois alliages différents à 0,3% en masse supportés sur TiO₂-P25 : $Pd_{50}Pt_{50}$, $Fe_{70}Pt_{30}$ et Ni₇₇Pt₂₃.



Figure 3.21: Oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) sur trois alliages $M_xPt_{1-x}/TiO_2-P25 a 0.3\%$ en masse (200 mL/min)

En atmosphère sèche, les taux de conversion obtenus sur $Pd_{50}Pt_{50}$ et Ni₇₇Pt₂₃ déposés sur TiO₂ atteignent 100%. L'alliage Fe₇₀Pt₃₀ se montre par contre moins actif avec un taux de conversion qui se stabilise vers 75%. L'introduction de 50% d'humidité relative permet d'atteindre l'élimination totale de l'acétone sur tous les catalyseurs. L'apport de molécules d'eau pour générer des espèces oxydantes est donc bénéfique à la réaction. Les résultats obtenus sur une plus large gamme de compositions de ces alliages sont récapitulés dans le Tableau 23.

Métal	Taux de conversion à 0 %HR (%)	Taux de conversion à 50 %HR (%)	Métal	Taux de conversion à 0 %HR (%)	Taux de conversion à 50 %HR (%)
Pd ₃₀ Pt ₇₀	100	100	Co ₃₀ Pt ₇₀	95	100
$Pd_{50}Pt_{50}$	100	100	Co ₅₀ Pt ₅₀	95	100
Pd ₇₀ Pt ₃₀	100	100	Co ₇₀ Pt ₃₀	55	55
Fe ₃₀ Pt ₇₀	95	100	Ni55Pt45	100	100
Fe ₅₀ Pt ₅₀	100	100	Ni ₇₇ Pt ₂₃	100	100
Fe ₇₀ Pt ₃₀	75	100			

Tableau 23: Oxydation photocatalytique de l'acétone sur les alliages M_xPt_{1-x}/TiO_2 -P25 à 0,3% en masse, en atmosphère sèche et humide

Les photocatalyseurs Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 maintiennent une forte activité, ce qui n'est pas vraiment surprenant compte tenu des résultats déjà obtenus sur Pd/TiO₂ et Pt/TiO₂. Par contre, l'alliage de platine avec des métaux moins nobles (Co, Fe, Ni) renforce l'activité de ces derniers pour atteindre 100% de conversion, sans production de CO. Même les alliages contenant les plus faibles proportions de platine (Fe₇₀Pt₃₀ ou Ni₇₇Pt₂₃, à l'exception de Co₇₀Pt₃₀) font preuve d'une activité nettement plus élevée que les photocatalyseurs mono-métalliques correspondants.

Ici encore, l'alliage du platine aux métaux de transition augmente largement leur réactivité. Même en faibles proportions, le platine fournit des sites pour la réduction de l'oxygène par les électrons photogénérés capturés par les dépôts métalliques.

3.3 Effet de l'humidité

Dans les Tableaux 22 et 23 figurent également les taux de conversion obtenus avec 50 %HR. Contrairement aux observations faites pour l'oxydation photocatalytique du CO dans les mêmes conditions, aucune baisse d'activité significative n'est à signaler. Les vitesses de réaction relevées par A.V. Vorontsov et al.⁵⁸ indiquent que l'oxydation photocatalytique de l'acétone se produit essentiellement sur les sites Ti⁴⁺ par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, en particulier après le dépôt de particules métalliques sur TiO₂. L'introduction de vapeur d'eau dans le flux permet donc de régénérer ces espèces oxydantes et le taux de conversion augmente, à quelques exceptions près, en présence d'humidité.

4. Élimination simultanée du CO et de l'acétone

Après avoir étudié séparément la photo-oxydation du CO et de l'acétone, à la fois sur des systèmes mono-métalliques M/TiO₂-P25 et sur des alliages M_xPt_{1-x}/TiO₂-P25, nous pouvons aborder l'ultime volet des tests photocatalytiques et caractériser l'influence qu'ont les deux polluants l'un sur l'autre, aussi bien en atmosphère sèche qu'en atmosphère humide. **Les tests sont réalisés essentiellement sur les alliages Pd**_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 puisqu'ils ont montré les propriétés photocatalytiques les plus intéressantes dans les parties précédentes, en particulier en présence d'humidité. Le but est de valider leur activité face à un mélange de polluants contenant des molécules inorganiques (CO) et organiques (acétone) en présence d'humidité. L'acétone a été choisie car elle est représentative d'une grande majorité des molécules de la famille des COV car elle possède les deux modes d'adsorption généralement observés pour cette classe de molécules, c'est-à-dire sur les sites Ti-OH.

Les cas traités jusqu'alors étaient « simples », ils ne s'intéressaient qu'à l'élimination d'un seul polluant et qu'à la seule influence de l'eau. Pourtant, ces cas « simples » ne sont pas représentatifs des conditions réelles dans lesquelles les photocatalyseurs doivent opérer. On peut distinguer deux types d'applications pour la photocatalyse de dépollution de l'air : une application « domestique » caractérisée par une humidité relative élevée (entre 40 et 70% typiquement) et une grande variété de polluants présents en faible concentration, de la centaine de ppb à la dizaine de ppm, et une application « industrielle » où certains polluants particuliers sont ciblés et présents en concentrations plus importantes, à quelques centaines voire quelques milliers de ppm, et toujours en présence d'une humidité élevée.

Les conditions choisies ici, 250 ppm de CO, 1800 ppm d'acétone et entre 0 et 50 %HR, sont plus représentatives du deuxième cas. Néanmoins, on peut envisager l'application des matériaux les plus efficaces dans ces conditions sévères à des cas « domestiques ». Les parties suivantes rapportent les résultats obtenus en atmosphère sèche et humide sur les photocatalyseurs formés d'un alliage déposé à 0,3% en masse sur TiO₂-P25, ces derniers s'étant montrés les plus efficaces pour la photooxydation à la fois du CO et de l'acétone en atmosphère sèche et en atmosphère humide, tout en restant dans l'idée de minimiser la teneur métallique. Nous étudierons successivement les alliages de Pd_xPt_{1-x}, puis M_xPt_{1-x} (où M=Co, Fe ou Ni) déposés sur TiO₂-P25 avant de nous intéresser à l'influence de la méthode de dépôt pour l'oxydation photocatalytique du mélange CO/Acétone.

4.1 Sur les alliages Pd_xPt_{1-x} à 0,3% en masse

D'abord, nous nous intéressons, comme pour le CO et l'acétone étudiés séparément, aux taux de conversion obtenus avec les alliages Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse, pour $0 \le x \le 1$. Les taux de conversion de l'acétone et du CO, en élimination simultanée, sur Pt/TiO₂-P25, Pd/TiO₂-P25, et Pd₅₀/TiO₂-P25 sont représentés dans la Figure 3.22.



Figure 3.22: Oxydation simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm) sur Pt/TiO₂-P25, Pd/TiO₂-P25, et $Pd_{50}Pt_{50}/TiO_2$ -P25 déposés à 0,3% en masse (200 mL/min).

En atmosphère sèche, le taux de conversion du CO se stabilise assez rapidement pour les trois échantillons. L'influence de la présence d'acétone dans le flux se manifeste par une baisse du taux de conversion de CO sur Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25, de 90 et 95% lorsque seul le CO est traité (Tableau 20, p.150), à 50 et 70% en présence d'acétone, respectivement. L'élimination du CO sur Pd₅₀Pt₅₀/TiO₂-P25 est par contre toujours totale, malgré la forte concentration d'acétone.

En ce qui concerne le COV, la présence de CO affecte faiblement son oxydation photocatalytique dans les conditions de test puisqu'on retrouve un taux de conversion supérieur à 95% dans les trois cas en atmosphère sèche.

L'activité des photocatalyseurs est plus ou moins altérée par l'introduction d'humidité dans le flux. On observe une forte baisse du taux de conversion du CO sur Pt/TiO_2 et Pd/TiO_2 . Si cela n'est pas surprenant pour la palladium, la baisse est plus forte sur Pt/TiO_2 que lors de l'oxydation photocatalytique du CO seul. L'alliage $Pd_{50}Pt_{50}$ accuse également une diminution de son taux de conversion du CO en atmosphère humide, mais largement moindre ; de 100% il passe à 85%.

Pour ce qui est de l'oxydation de l'acétone, l'introduction d'humidité n'affecte que les catalyseurs mono-métalliques Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25, pas Pd₅₀Pt₅₀/TiO₂. Les résultats pour les différentes compositions testées sont présentés dans le Tableau 24, ci-dessous. Les nombres entre parenthèses rappellent les taux de conversion lorsque les polluants étaient traités séparément.

Métal	Taux de conve	ersion à 0 %HR	Taux de conversion à 50 %HR	
	СО	Acétone	со	Acétone
Aucun (P25)	0 (0)	100 (95)	0 (0)	100 (95)
Pt	50 (90)	95 (100)	40 (80)	95 (100)
Pd ₃₀ Pt ₇₀	100 (100)	65 (100)	100 (100)	95 (100)
$Pd_{50}Pt_{50}$	100 (100)	90 (100)	85 (100)	100 (100)
Pd ₇₀ Pt ₃₀	90 (100)	80 (100)	80 (45)	75 (100)
Pd	70 (95)	100 (100)	35 (45)	95 (100)

Tableau 24: Taux de conversion pour l'oxydation photocatalytique simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm), en atmosphère sèche ou humide, à 200 mL/min, sur Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 à 0,3% en masse. Les nombres entre parenthèses correspondent aux taux de conversion relevés lors de la photo-oxydation d'un seul polluant à la fois.

Un premier commentaire sur le TiO₂-P25 seul : pour l'oxydation photocatalytique du CO seul, en

atmosphère sèche, on avait relevé une activité non-nulle tant que les sites Ti³⁺ sont régulièrement générés sous illumination (voir Figure 3.1). Ici, la présence d'acétone dans le flux implique deux choses : l'adsorption directe de l'acétone sur ces sites Ti³⁺ et la production d'eau, sous produit de l'oxydation photocatalytique de l'acétone (voir Figure 3.2). L'eau possède une très forte affinité pour ces sites Ti³⁺. Ces lacunes d'oxygène, indispensables à l'activation de l'oxygène pour l'oxydation du CO ne sont plus disponibles et le taux de conversion du CO est nul, en atmosphère sèche comme en atmosphère humide.

Ensuite, l'oxydation de l'acétone, en atmosphère sèche ou humide, sur TiO₂-P25 dans l'expérience présentée dans la Figure 3.2 est presque totale. Le dépôt d'un métal sur TiO₂ n'est pas absolument nécessaire pour cette réaction, quel que soit le taux d'humidité. Mais, comme nous l'avons vu précédemment, ces dépôts métalliques prennent toute leur importance lors de l'oxydation photocatalytique du CO. Or, lorsque cette réaction est menée en présence d'acétone, le taux de conversion du CO sur Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25 diminue largement, passant de 90% à 50% et de 95 à 70%, respectivement. L'ajout d'humidité dans le flux abaisse encore légèrement ces taux de conversion du CO. Par contre, l'élimination de l'acétone est moins affectée par la présence de CO.

Par ailleurs, rappelons que l'oxydation photocatalytique de l'acétone, seul, sur 0,3% Ni/TiO₂-P25 avait déjà mis en évidence l'effet de la présence de l'acétone sur l'oxydation photocatalytique du CO (Figure 3.20, p.157). Le nombre des moles de CO, sous-produit de l'élimination de l'acétone, oxydées sur Ni/TiO₂-P25 était alors plus faible dans le flux d'acétone que dans le flux CO/air. On retrouve ce résultat ici, particulièrement sur Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25. Les molécules d'acétone présentes dans le flux réduisent considérablement le taux d'élimination du CO sur ces photocatalyseurs mono-métalliques.

Pour mieux comprendre ce résultat, il faut se rappeler que l'oxydation photocatalytique de l'acétone produit de l'eau, environ 1000 ppm pour 1800 ppm d'acétone, Figure 3.2, et que la présence d'humidité dans le flux réduit considérablement le taux de conversion du CO sur Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25 (Figure 3.11, p.146). 1000 ppm d'eau correspondent à une humidité relative de 3% environ. Or, les résultats exposés dans la Figure 3.11, montrent qu'à cette humidité, les taux de conversion de CO sur Pd/TiO₂-P25 et Pt/TiO₂-P25 sont respectivement de 80 et 90%. À cette teneur, l'humidité diminue l'activité du couple Pd/TiO₂-P25 mais, au contraire, maintient celle du couple Pt/TiO₂-P25. La production d'eau par l'oxydation photocatalytique de l'acétone peut donc expliquer, en partie, la baisse observée sur le palladium déposé sur le TiO₂, mais pas sur Pt/TiO₂, d'autant plus que la chute de conversion sur ce catalyseur est plus importante que sur Pd/TiO₂, alors qu'il est normalement moins affecté par l'humidité que ce dernier.

Il existe donc un deuxième facteur, venant s'ajouter au premier, qui pourrait expliquer ce phénomène. L'hypothèse la plus probable est que l'acétone occupe les sites d'adsorption du TiO_2 à l'interface métal-support. Sur les petites particules déposées sur un support réductible, la littérature nous apprend que la zone à l'interface métal/support participe à l'oxydation (photo)catalytique du CO en stabilisant les intermédiaires réactionnels ou en fournissant des réactifs dans le cas de l'oxydation du CO par les groupements OH (éq. 27 et 28).

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{ads}$$
⁽²⁸⁾

Les résultats de l'oxydation de 1300 ppm de CO sur 3% Pt/TiO₂-P25 en fonction de l'humidité relative montrent que ce troisième mécanisme est actif sur le platine et qu'il est responsable du maintien d'un taux de conversion élevé jusqu'à au moins 20 %HR, Figure 3.12, p.147. Dans l'hypothèse où ce mécanisme est bloqué par l'adsorption d'acétone à l'interface métal/support, on s'attend à ce que les photocatalyseurs Pt/TiO₂ soient beaucoup plus sensibles à l'humidité relative dans le flux. En effet, si l'adsorption de molécules d'acétone à l'interface Pt-TiO₂ empêche la stabilisation des groupements OH_{ads} et de l'intermédiaire COOH_{ads}, on peut raisonnablement penser que le mécanisme décrit par les équations 27 et 28 n'est plus actif. Par conséquent, l'adsorption d'acétone supprime ce qui faisait la spécificité des composites Pt/TiO₂-P25 aux faibles taux d'humidité relative et donc, comme pour Pd/TiO₂-P25, l'humidité produite par la photo-oxydation de l'acétone diminue le taux de conversion sur Pt/TiO₂-P25.

Dans l'expérience présentée dans la Figure 3.22, p.162 c'est effectivement ce que l'on observe. La présence d'acétone et la production d'humidité diminuent plus le taux de conversion du CO sur Pt/TiO₂-P25 que sur Pd/TiO₂-P25. On remarquera également, qu'à l'introduction de 50 %HR, lorsqu'une partie de l'acétone désorbe, le taux de conversion du CO passe brusquement de 50 à 65% sur Pt/TiO₂-P25 avant de décroître progressivement pour se stabiliser à 40% lorsque l'équilibre acétone/eau à la surface s'établit. À l'introduction d'humidité, l'acétone désorbe des sites Ti-OH au profit des molécules d'eau. La périphérie des particules de Pt est alors dégagée et le CO est oxydé selon le mécanisme de l'équation 27. Celui-ci n'est pas actif pour les photocatalyseurs Pd/TiO₂-P25, mais l'occupation de la surface du TiO₂ par l'acétone contribue malgré tout à la diminution du taux de conversion par rapport à l'expérience où le CO seul est oxydé. La présence d'acétone, en plus du **CO**, dans le flux réduit donc l'efficacité des photocatalyseurs par empoisonnement de la surface et par génération de molécules d'eau.

Les alliages Pd_xPt_{1-x} ont l'avantage d'être peu affectés par la présence d'humidité pour l'oxydation photocatalytique du CO, surtout pour les compositions pour lesquelles $0,3 \le x \le 0,6$. Ainsi, en atmosphère sèche, on retrouve des taux de conversion supérieurs à 90% et même si l'humidité a une influence plus marquée en présence d'acétone sur ces photocatalyseurs, ils maintiennent une activité élevée à 50 %HR.

En ce qui concerne l'acétone, la bibliographie montre que cette molécule est photo-oxydée à la surface du TiO₂, pas sur les particules métalliques⁵⁸, tandis que, dans les conditions expérimentales, le CO n'est oxydé que sur les particules métalliques, pas sur le TiO₂ sur lequel il ne s'adsorbe pas. Si l'adsorption de l'acétone à l'interface M-TiO₂ peut perturber l'oxydation du CO, la surface du TiO₂ n'est pas affectée par la présence du CO dans le flux. Il n'y a donc pas d'effet direct de l'adsorption du CO sur le taux de conversion de l'acétone. Pourtant, les résultats récapitulés dans le Tableau 24 montrent bien une légère diminution du taux d'élimination de l'acétone en présence de CO.

La partie 3.1.2, consacrée à l'oxydation photocatalytique de l'acétone, dans ce chapitre, identifie les effets bénéfiques pour la photo-oxydation de l'acétone des dépôts de Pt ou de Pd sur TiO₂. L'un d'eux est la génération d'espèces oxydantes très puissantes par réduction de l'oxygène sur les particules métalliques. Or, dans le flux contenant le CO et l'acétone, une partie de ces oxydants supplémentaires est consommée par l'oxydation du CO. Les résultats ici peuvent donc s'expliquer par une compétition entre les deux polluants pour un réactif : l'oxygène réduit. D'après la littérature⁵⁸, nous avons déjà vu que le dépôt de particules métalliques sur TiO₂ divise par trois la constante d'adsorption

de l'acétone sur les sites Ti-OH ainsi que la constante de vitesse de ces sites. La meilleure séparation des charges n'est pas suffisante pour contrebalancer la perte de réactivité des sites Ti-OH.

4.2 Dépôt d'autres alliages à 0,3% en masse

Les alliages M_xPt_{1-x} (où M = Ni, Fe ou Co) déposés sur TiO₂-P25 présentent l'avantage d'inclure un métal moins noble et donc moins cher. Si ces métaux pris seuls offrent des résultats assez médiocres pour l'oxydation du CO ou de l'acétone, leur alliage avec le platine confère aux échantillons M_xPt_{1-x}/TiO_2-P25 des propriétés photocatalytiques beaucoup plus intéressantes, en particulier en atmosphère humide où ils sont plus performants pour l'élimination du CO seul comme l'ont déjà montré les résultats présentés dans la Figure 3.14.

Les résultats obtenus pour l'oxydation simultanée du CO et de l'acétone, à 0 puis 50 %HR, sur $Ni_{77}Pt_{23}/TiO_2-P25$ et $Co_{70}Pt_{30}/TiO_2-P25$ à 0,3% en masse sont illustrés dans la Figure 3.23.



Figure 3.23: Oxydation photocatalytique simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm) sur deux alliages $M_x Pt_{1-x}$ (M=Co ou Ni) déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse (200 mL/min).

En atmosphère sèche, les taux de conversion du CO dans le mélange de polluants sont plus faibles qu'en absence d'acétone : 25% contre 70% sur Ni₇₇Pt₂₃/TiO₂-P25 et 5% contre 60% sur Co₇₀Pt₃₀/TiO₂-P25 (Tableau 25). Pour les deux alliages, le taux de conversion augmente lorsque l'humidité est introduite dans le mélange réactionnel, comme on l'avait déjà observé précédemment en absence d'acétone. Les valeurs atteintes sont malgré tout toujours éloignées de celles obtenues en absence d'acétone. Il y a donc sur ces photocatalyseurs aussi un effet néfaste de la présence d'un deuxième polluant sur le taux de conversion du CO.

Pour ce qui est de l'oxydation photocatalytique de l'acétone en présence du CO, en atmosphère sèche les taux de conversion pour les deux photocatalyseurs sont semblables à ceux obtenus sans CO. Mais avec 50 %HR, on note une baisse d'activité, de 97 à 80%, sur Ni₇₇Pt₂₃/TiO₂-P25 et de 55 à 35% sur Co₇₀Pt₃₀/TiO₂-P25 (Tableau 25).

Le Tableau 25 résume les résultats obtenus pour tous les alliages M_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse (où M=Co, Fe ou Ni). Les valeurs entre parenthèses rappellent les résultats obtenus lorsque les deux polluants sont oxydés séparément.

Mátal	Taux de conve	rsion à 0 %HR	Taux de conve	rsion à 50 %HR
Wietai	со	Acétone	со	Acétone
Ni	0 (15)	80 (65)	0 (4)	56 (50)
Ni ₅₅ Pt ₄₅	20 (85)	90 (100)	30 (100)	65 (100)
Ni77Pt23	25 (70)	97 (100)	45 (100)	80 (100)
Со	-3 (6)	35 (25)	2 (2)	18 (20)
Co ₃₀ Pt ₇₀	10 (85)	95 (95)	15 (60)	65 (100)
Co ₅₀ Pt ₅₀	10 (100)	60 (95)	24 (100)	30 (100)
Co ₇₀ Pt ₃₀	5 (100)	50 (55)	17 (100)	35 (55)
Fe	-12 (6)	50 (50)	0 (2)	80 (85)
Fe ₃₀ Pt ₇₀	15 (70)	45 (95)	25 (100)	30 (100)
Fe ₅₀ Pt ₅₀	5 (60)	95 (100)	5 (100)	95 (100)
Fe ₇₀ Pt ₃₀	0 (50)	98 (75)	5 (50)	100 (100)

Tableau 25: Taux de conversion pour l'oxydation photocatalytique simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm), en atmosphère sèche ou humide, à 200 mL/min, sur les alliages M_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse, où M = Co, Fe ou Ni. Les valeurs entre parenthèses rappellent les résultats obtenus lorsque les deux polluants sont oxydés séparément.

Sur les métaux purs (Ni, Co, Fe), on retrouve des taux de conversion de l'acétone dans le mélange réactionnel similaires à ceux rencontrés dans le cas de l'élimination de ce polluant seul. Par contre, les mauvaises performances de ces métaux pour l'oxydation du CO se traduisent ici par des taux de conversion proches de 0, voire négatifs. Non seulement ils ne parviennent que difficilement à oxyder le CO lorsque c'est le seul polluant présent, mais l'oxydation de l'acétone génère du CO, non oxydé par ces particules métalliques. Donc, dans le cas de mélanges de polluants, les capacités des photocatalyseurs M/TiO₂, où M = Ni, Co ou Fe, pour l'oxydation de l'acétone sont plus faibles que si M=Pt ou Pd, mais surtout, elles sont insuffisantes pour l'oxydation du CO.

Si les alliages de ces métaux non-nobles avec le platine offrent des résultats satisfaisants pour l'élimination de ces deux polluants pris séparément, lorsqu'ils sont mélangés, les performances de ces alliages se dégradent. De manière générale, le taux de conversion du CO dans ces conditions est très faible, et celui de l'acétone très variable selon la composition : de quasiment 100% sur Fe₇₀Pt₃₀/TiO₂-P25 à 50% sur Co₇₀Pt₃₀/TiO₂-P25. En atmosphère humide, on retrouve la particularité de ces alliages : le taux de conversion du CO augmente. Mais celui de l'acétone diminue systématiquement en présence d'humidité.

Les caractérisations de ces alliages M_xPt_{1-x} (où M=Co, Fe ou Ni), ainsi que les tests réalisés, sont encore insuffisants pour formuler des hypothèses quant à l'activation de ces alliages par l'humidité pour l'oxydation photocatalytique du CO ou la légère désactivation dans le cas de l'acétone.

Néanmoins, de tous les échantillons présentés dans cette partie, Ni₇₇Pt₂₃/TiO₂-P25 semble être le plus intéressant. On peut supposer que dans des conditions de concentration moins drastiques, il présenterait des taux de conversion tout à fait acceptables. Le mélange de polluants se traduit sur ces échantillons par une baisse du taux de conversion des deux molécules.

4.3 Influence de la méthode de dépôt

Dans la partie expérimentale, au chapitre précédent, trois méthodes de déposition sont détaillées : l'imprégnation à partir des sels chlorés (H₂PtCl₆, 6H₂O, par exemple), la réduction chimique par NaBH₄ en solution et l'imprégnation à partir des sels d'acétylacétonate (Pt(acac)₂, par exemple). Les caractérisations MET ont montré que la méthode de dépôt a une influence très importante sur la taille moyenne des particules (Figures 2.15 à 2.17, p.102). À présent, les performances d'échantillons obtenus à partir de ces trois méthodes pour l'oxydation photocatalytique simultanée du monoxyde de carbone et de l'acétone sont évaluées. Les résultats obtenus pour les échantillons 0,3% Pt/TiO₂-P25 sont présentés dans la Figure 3.24 pour chacune des trois méthodes.



Figure 3.24: Oxydation photocatalytique simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm) sur Pt/TiO₂-P25 à 0,3% en masse, influence de la méthode de dépôt (200 mL/min)

Pour l'oxydation du CO en présence de 1800 ppm d'acétone, les résultats varient grandement d'une méthode de préparation à l'autre. La réduction chimique permet d'obtenir les particules les plus actives. À l'introduction de l'humidité, après stabilisation en atmosphère sèche, on retrouve dans les trois cas une brusque augmentation du taux de conversion. Elle est due à la désorption partielle de l'acétone et à la libération des sites en périphérie des particules de platine. Cet effet s'atténue avec le temps à mesure que l'équilibre acétone/eau s'établit. Cette désactivation est plus lente sur l'échantillon préparée par imprégnation de Pt(acac)₂.

Les trois méthodes permettent de synthétiser des photocatalyseurs avec une activité très stable pour la photo-oxydation de l'acétone, en atmosphère sèche, comme en atmosphère humide. Là encore, l'échantillon préparé par réduction chimique se montre le plus actif.

Les résultats relevés en régime stationnaire pour les dépôts de Pd et de Pt sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse pour chaque méthode sont récapitulés dans le Tableau 26.

Méthode	0,3% M/TiO₂	Taux de conversion du CO (%)	Taux de conversion de l'acétone (%)
Imprégnation sel chloré	Pt	4	40
	Pd	30	90
Péduction NoPH	Pt	50	95
	Pd	65	100
Imprégnation col acco	Pt	3	75
impregnation sel acac	Pd	60	100

Tableau 26: Oxydation photocatalytique simultanée du CO (250 ppm) et de l'acétone (1800 ppm) sur M/TiO₂-P25 à 0,3% en masse à 200 mL/min ; influence de la méthode de dépôt

Cette expérience démontre bien que la méthode employée pour déposer les nanoparticules à la surface du TiO_2 est primordiale. Malgré un diamètre moyen des particules plus faible, les échantillons préparés par imprégnation (sel chloré ou acétylacétonate) offrent des résultats bien en-deçà de ceux observés par réduction chimique.

L'absence d'impuretés est le point clé ici. Lors de l'imprégnation du sel chloré, les ions Cl⁻ ne sont pas totalement éliminés et même après réduction, des liaisons M-Cl existent toujours³⁴⁴. De même, en utilisant les sels Pd(acac)₂ ou Pt(acac)₂ comme précurseurs, la formation de particules métalliques se fait lors de la calcination, lorsque les ligands carbonés sont éliminés. Malgré cette étape à 723 K pendant une heure, les images MET montrent des particules faiblement cristallisées (Figure 2.17, p.102) et on peut supposer qu'elles contiennent des impuretés carbonées. La réduction chimique des ions métalliques en solution permet une meilleure élimination des impuretés, ce qui se manifeste par une plus forte activité photocatalytique. L'absence d'impuretés a été vérifiée par analyse XPS.

5. Bilan carbone, sélectivité et intermédiaires de réaction

L'un des aspects fondamental de l'oxydation photocatalytique de molécules nocives est l'identification des sous-produits de réaction et l'évaluation de leur concentration. Théoriquement, le TiO₂ sous illumination adéquate permet l'élimination d'une très grande variété de molécules grâce au potentiel des charges photo-générées. Mais au-delà de l'aspect thermodynamique d'une réaction, l'aspect cinétique est primordial.

L'oxydation photocatalytique du CO est l'une des réactions les plus simples, formant du CO₂, mais également des carbonates adsorbés en surface ou de l'acide formique et du formaldéhyde en phase gazeuse en présence d'humidité¹⁶². L'élimination d'une molécule, même très simple, peut donc générer des sous-produits indésirables. Pour ce qui est des molécules organiques, la dégradation se fait par oxydations successives jusqu'à obtenir uniquement CO₂, H₂O et des acides minéraux éventuellement. Les réactions sont assurées par les trous, les radicaux hydroxyles ou l'oxygène réduit. Donc, non seulement l'oxydation totale de la molécule organique nécessite plusieurs cycles d'adsorption, réaction, désorption, mais en plus, des espèces oxydantes radicalaires peuvent initier de nombreuses réactions non-contrôlées et non-désirées qui forment d'autres molécules. Ainsi, G. Vincent et al.²⁴ n'ont identifié pas moins de six composés stables formés lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétone. Il y a donc un réel risque de générer des molécules plus stables et plus nocives que la cible à éliminer, sans parler de l'effet de désactivation par ces intermédiaires¹³⁸.

Le temps de contact entre le flux et le photocatalyseur, ainsi que la géométrie du réacteur sont donc très importants pour favoriser la minéralisation complète de tous les produits^{345,346,347}. Il faut maximiser la probabilité que les molécules s'adsorbent sur la surface illuminée. À ce titre, les supports en mousse alvéolaire de carbure de silice ou de polyuréthane développés au LMSPC offrent une surface de contact très importante tout en minimisant les pertes de charge^{348,349}. Les photocatalyseurs développés et optimisés dans le cadre de cette thèse pourront donc être déposés ultérieurement sur ces médias alvéolaires tridimensionnels pour être intégrés à des dispositifs de traitement de l'air.

Le bilan carbone est donc un paramètre important, indicateur de l'efficacité d'un couple {photocatalyseur, réacteur} à dégrader les molécules ciblées. Cette partie a pour but de montrer que ce problème est pris en compte, mais l'identification des produits autres que CO₂ n'est pas le sujet principal de ce travail de thèse.

Le bilan carbone (BC) est pris comme le rapport entre le nombre d'atomes de carbone détectés en sortie du réacteur et celui introduit en entrée, en régime permanent. En suivant le fameux principe de Lavoisier, lorsqu'il est inférieur à 1, cela signifie que certaines espèces ne sont pas prises en compte dans le bilan de sortie, ou qu'une partie du carbone reste adsorbée sur le photocatalyseur.

$$BC = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}}$$
(55)

Établir un bon bilan carbone est compliqué, justement parce qu'il faut pouvoir détecter avec précision toutes les molécules susceptibles d'être émises en sortie du réacteur. Dans le cas présent, un BC de 1 n'est jamais atteint. La difficulté majeure vient du fait que la sensibilité du système analytique

n'est pas suffisante pour séparer toutes les molécules. Ainsi, certains composés organiques ont des temps de rétention proches et les seuls sous-produits détectables sont l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Plutôt que de travailler avec le BC dans la suite on parlera plutôt de sélectivité en CO₂ (éq. 56).

$$S\acute{e}l\acute{e}ctivit\acute{e} = \frac{CO_{2, sortie}}{CO_{entr\acute{e}} - CO_{sortie}} \times 100\%$$
(56)

5.1 Oxydation photocatalytique du CO

Le monoxyde de carbone est une molécule très simple et son oxydation forme directement le CO₂, qui ne peut être oxydé de manière plus ultime. Pourtant, selon le mécanisme réactionnel, il peut être adsorbé à la surface du photocatalyseur sous la forme de carbonates¹⁴² et on suppose que l'acide formique ou le formaldéhyde peuvent faire parti des sous-produits d'oxydation du CO, que l'on peut retrouver en phase gazeuse. L'acide formique n'est malheureusement pas détectable sur le système analytique, il possède un temps de rétention trop proche de celui de l'acétone et les colonnes utilisées ne permettent pas de détecter le formaldéhyde.

L'idéal serait d'obtenir une sélectivité proche de 100%. Un écart serait un signe de formation de carbonates ancrés à la surface du TiO₂, ou de formaldéhyde ou encore d'acide formique en phase gazeuse. L'influence de l'humidité est également étudiée. La Figure 3.25 représente la sélectivité obtenue avec trois échantillons différents : (a) 0,3% Pt/TiO₂-P25, (b) 0,3% Pd₅₀Pt₅₀/TiO₂-P25 et (c) 0,3% Pd/TiO₂-P25, en atmosphère sèche (courbes rouges), comme en atmosphère humide (courbes bleues). Dans les trois cas, et quelles que soient les conditions d'humidité, la sélectivité est proche de 70%. Les résultats du Tableau 27 montrent d'ailleurs que la sélectivité est la même pour tous les échantillons testés, quel que soit le taux d'humidité.



Figure 3.25: Sélectivité en CO₂ de l'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) sur (a) Pt/TiO₂-P25, (b) Pd₅₀Pt₅₀/TiO₂-P25 et (c) Pd/TiO₂-P25, déposés à 0,3% en masse, en atmosphère sèche (courbes rouges), comme en atmosphère humide (courbes bleues) à 200 mL/min.

L'écart à 100% peut s'expliquer par l'accumulation de carbonates à la surface du TiO₂ et/ou par la formation d'acide formique ou de formaldéhyde. Dans le premier cas, on s'attendrait à observer une désactivation lente du photocatalyseur, ce qui n'est pas le cas après plus de 70 heures de réaction pour le tests les plus longs. L'ATG couplée à la spectroscopie IR devrait permettre d'identifier les dépôts de carbonates, s'il y en a. De plus, en présence d'humidité, la formation de carbonates devrait être réduite et la sélectivité plus proche de 100%, ce qui n'est pas le cas. L'autre possibilité est que le carbone manquant est émis sous forme d'acide formique ou de formaldéhyde. Si ce dernier n'est pas détectable

par le système analytique, le premier l'est théoriquement, mais son temps de rétention est proche de celui de l'acétone, dans la configuration utilisée. En cas de production quantifiable d'acide formique, un pic devrait donc être identifié au même temps de rétention que l'acétone, ce qui n'est pas le cas. Peu de publications évoquent l'acide formique comme sous produit de l'oxydation photocatalytique du CO. Cette idée apparaît dans la thèse de C. Youssef¹⁶² et plus largement dans les articles traitant de l'oxydation du CO en catalyse thermique^{131,155,156}. En photocatalyse, C. Youssef conclut qu'en présence d'une faible humidité et d'une forte pression partielle d'oxygène, une partie du CO est convertie en carbonates tandis qu'à forte humidité, l'acide formique devient le sous-produit de réaction privilégié. Cela ne reste cependant qu'une hypothèse car ce composé n'a pas été observé.

Métal	Sélectivité (%)		N# { 4 - 1	Sélectivité (%)	
	À 0 %HR	À 50 %HR	Wetai	À 0 %HR	À 50 %HR
Pt	67	67	Au	69	69
Pd ₃₀ Pt ₇₀	67	65	Ni55Pt45	67	65
$Pd_{50}Pt_{50}$	66	67	Fe ₅₀ Pt ₅₀	66	65
Pd ₇₀ Pt ₃₀	70	73	Co ₅₀ Pt ₅₀	67	65
Pd	69	69			

Tableau 27: Sélectivité en CO₂ de la photo-oxydation de CO (250 ppm) sur M/TiO₂-P25 à 0,3% en masse à 200 mL/min

Il n'est donc pas exclu que l'oxydation d'une molécule pourtant simple génère des sous-produits en quantité non-négligeable. De plus, on peut noter que si la sélectivité en CO_2 semble indépendante du métal déposé sur TiO₂ ou de la présence d'humidité, elle n'évolue quasiment pas avec la concentration initiale de CO (Tableau 28). On retrouve toujours une sélectivité proche de 66%.

Métal	750 ppr	n de CO	1500 ppm de CO		
	% conversion	Sélectivité (%)	% conversion	Sélectivité (%)	
Pt	40	63	26	66	
Pd	40	62	32	70	
Pd ₂₀ Pt ₈₀	50	66	32	67	
Au	76	63	54	65	

Tableau 28: Sélectivité en CO₂ de l'oxydation photocatalytique de CO sur M/TiO_2 -P25, à 0,3% en masse, à forte concentration de CO, en atmosphère sèche à 200 mL/min

Donc, à moins d'une erreur analytique, un tiers des molécules de CO oxydées sont transformées en autre chose que CO₂, quelles que soient les conditions expérimentales.

5.2 Oxydation photocatalytique de l'acétone

Ce cas est plus complexe car la minéralisation de l'acétone génère de nombreux intermédiaires, parfois plus stables. Les seuls qui sont identifiables sans ambiguïté par le système analytique sont l'acide acétique, l'acétaldéhyde et le CO. Dans aucune expérience les deux premiers n'ont été détectés. Seul le CO a été identifié, en faible quantité, de l'ordre de la dizaine de ppm, sur TiO₂-P25 et M/TiO₂-P25 (M= Co, Fe, Ni) en absence d'humidité.

La question de la sélectivité en CO₂ est plus difficile à traiter ici car, comme le montre le Tableau 29, elle est très faible, ce qui signifie que l'acétone est éliminée sous forme de nombreux intermédiaires non-détectés, présents en phase gazeuse ou adsorbés fortement à la surface du photocatalyseur. Compte tenu de la variété de composés déjà identifiés²⁴, ce n'est pas étonnant. Mais cela montre que le dispositif expérimental, avec le réacteur tubulaire, n'est pas adapté à la minéralisation complète de l'acétone. Dans nos conditions de concentration et de débit, une minéralisation plus complète nécessiterait un redimensionnement du réacteur. Cet aspect, relevant du génie chimique, n'a pas été approfondi. Bien évidemment, cette approche sera incontournable pour la conception *in fine* de dispositifs de traitement de l'air.

Métal	Sélectivité (%)		N# 54 - 1	Sélectivité (%)	
	À 0 %HR	À 50 %HR	Metal	À 0 %HR	À 50 %HR
P25	10	11			
Pt	6	7	Pd	7	7
Pd ₃₀ Pt ₇₀	10	10	Ni55Pt45	7	7
$Pd_{50}Pt_{50}$	7	10	Fe ₅₀ Pt ₅₀	6,4	8
Pd ₇₀ Pt ₃₀	8	8	Co ₅₀ Pt ₅₀	8	6

Tableau 29: Sélectivité en CO_2 de l'oxydation photocatalytique de l'acétone sur M/TiO_2 -P25 à 0,3% en masse, en atmosphère sèche, à 200 mL/min. Concentration initiale d'acétone : 1800 ppm

Ces résultats mettent en avant une réalité dont les groupes de recherche prennent de plus en plus conscience^{350,351,352} : les matériaux et systèmes photocatalytiques, aussi performants soient-ils, doivent être optimisés pour ne pas créer plus de polluants encore. Ici, le système de dépollution du flux gazeux en un passage sur un réacteur tubulaire n'est pas favorable à la minéralisation complète des molécules cibles. Si l'amélioration de ce point particulier n'est pas le sujet de ce travail, des études en ATG-IR et XPS ont malgré tout été menées pour essayer de caractériser les dépôts éventuels à la surface des photocatalyseurs, ainsi que l'état électronique du matériau M/TiO₂ après test.
6. Caractérisations après test

Certains échantillons ont fait l'objet de caractérisations ATG-IR et XPS après test avec l'espoir de mieux appréhender les phénomènes qui se déroulent sous illumination UV-A et qui conduisent à l'oxydation du CO et de l'acétone. L'influence de l'humidité est également prise en compte ici, avec pour but de découvrir des éléments supplémentaires pour mieux comprendre son rôle dans la désactivation de certains catalytseurs.

6.1 ATG-IR

Pour ces expériences, cinq échantillons 0,3% Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 ont été préparés :

- a) Sans test photocatalytique : témoin
- b) Après 48 heures d'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) en atmosphère sèche
- c) Après 51 heures d'oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) en atmosphère sèche
- d) Après 48 heures d'oxydation photocatalytique du CO (250 ppm) en atmosphère humide
- e) Après 51 heures d'oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm) en atmosphère humide

La longue durée des expériences a pour but d'accumuler une quantité détectable d'intermédiaires adsorbés à la surface pour en caractériser la présence et pour identifier l'influence de l'humidité sur leur accumulation.

La désorption est suivie par ATG sous flux d'air entre 293 et 873 K. Le flux gazeux est parallèlement analysé par spectroscopie IR pour identifier les produits désorbés et associer les pertes de masse mesurées en ATG à la désorption d'espèces particulières. On peut noter que par désorption, on entend soit « désorption directe d'intermédiaires », soit « oxydation désorbante ». Généralement, en ATG des pertes de masse peuvent aussi correspondre à des transformations cristallographiques. Dans notre cas précis, c'est-à-dire pour une température maximale de 873 K, ce phénomène ne concerne ni le support, ni les particules métalliques.

La Figure 3.26 représente les courbes de perte de masse de ces cinq échantillons en fonction de la température, ainsi que leurs dérivés (en rouge). Elles se caractérisent par plusieurs segments de droite de pente différente. Ces changements de pente sont marqués par les pics des dérivés.

L'exploitation des résultats obtenus en IR est compliquée par deux facteurs :

- 1. La faiblesse des pertes de masse
- 2. Le bruit de fond

Sur la gamme complète de température (293-873 K), les pertes de masse relative des échantillons sont comprises entre 1,5 et 2%. Elles sont donc de l'ordre de 200 à 300 µg au total, compte tenu de la quantité de masse initiale de poudre. La perte de masse est régulière et les variations plus soudaines, correspondant aux désorptions sont marquées par un pic de la dérivé. Si l'échantillon perd jusqu'à 2% de masse sur toute l'expérience, chaque désorption individuelle n'est que de l'ordre de 0,2 à 0,4%, soit de 30 à 60 µg. Ainsi, malgré les longues durées d'accumulation, les quantités désorbées sont donc très faibles.

Ensuite, le bruit de fond des mesures IR est du même ordre de grandeur que les pics enregistrés. Ces spectres IR résultent de la soustraction du blanc aux mesures en sortie d'ATG. Le blanc est enregistré avant le début de l'expérience. Mais la purge de la cellule IR est bien meilleure pendant l'ATG qu'avant l'expérience et des traces de CO_2 et d'eau sont enregistrées pour le blanc alors qu'elles sont éliminées au fur et à mesure de la purge durant l'ATG. Cela se traduit par des pics négatifs correspondant au CO_2 ($\upsilon \sim 2350$ cm⁻¹) et à l'eau ($\upsilon > 3500$ cm⁻¹, ~1600 cm⁻¹ et ~600 cm⁻¹) « déficitaires ». Résultat : ces zones de nombre d'onde sont très bruitées (voir Figure 3.27).



- (a) Avant test : témoin
- (b) CO en atmosphère sèche (250 ppm)
- (c) Acétone en atmosphère sèche (1800 ppm)
- (d) CO en atmosphère humide (250 ppm)
- (e) Acétone en atmosphère humide (1800 ppm)

La courbe rouge se rapporte à l'axe des ordonnées de droite et représente la dérivée de la perte de masse. Les cadres hachurés sont ajoutés pour mieux identifier les paliers de températures auxquels se produisent les pertes de masse.



Figure 3.26: Pertes de masse enregistrées en ATG sur 0,3% Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 après différents tests photocatalytiques



Figure 3.27: Spectre IR du flux de gaz désorbé à 303 K de l'échantillon $Pd_{20}Pt_{80}/TiO_2$ -P25 à 3% en masse après oxydation photocatalytique de l'acétone en atmosphère sèche. On y observe des vibrations correspondant à des déficits apparents d'eau et de CO₂ par rapport à la référence.

Concrètement, les faibles pertes de masse mesurées en ATG indique qu'il y a très peu de molécules adsorbées sur les catalyseurs et leurs absorptions IR sont par conséquent très faibles et difficilement identifiables à cause du bruit de fond. Les interprétations relatives à l'analyse des spectres IR sont, par conséquent extrêmement, délicates.

Sur les cinq échantillons étudiés, on peut distinguer cinq zones de pertes de masse :

- 1. aux alentours de 310 K
- 2. aux alentours de 400~420 K
- 3. aux alentours de 450~470 K
- 4. aux alentours de 570 K
- 5. aux alentours de 720~740 K

Ces pertes de masse sont plus ou moins accentuées et semblent dépendre à la fois du taux d'humidité et du polluant qui était en contact avec le catalyseur.

1. Perte de masse aux alentours de 310 K

Elle n'est observée franchement que sur les échantillons (b) et (d) et peut-être légèrement pour l'échantillon (a). Elle est donc surtout importante pour les matériaux ayant subi l'oxydation du CO en atmosphère sèche, (b), ou humide, (d). En revanche, cette perte de masse n'est pas observée pour les matériaux après réaction avec l'acétone, et ceci quelle que soit l'humidité de l'atmosphère.

En complément, on peut relever que cette perte de masse est associée à l'apparition de deux pics autour de 2930 et 2870 cm⁻¹ (illustrés dans la Figure 3.28). On dénote également des variations dans l'intensité du pic à 2350 cm⁻¹ (Figure 3.29), celui-ci devient en effet moins « négatif » par rapport au blanc. Ainsi, les deux pics IR à 2930 et 2870 cm⁻¹ pourraient correspondre à une désorption d'espèces carbonées de surface, alors que le pic à 2350 cm⁻¹ correspondrait plutôt à l'émission de CO₂ (oxydation désorbante).

2. Perte de masse aux alentours de 400~420 K

Celle-ci est très marquée pour l'échantillon (e), correspondant au catalyseur ayant subi l'oxydation de l'acétone en atmosphère humide. Ce pic existe aussi pour les quatre autres échantillons, mais dans des proportions largement plus faibles. Cette perte de masse, si l'on se base sur les mesures TPD-CO réalisées sur les alliages $Pd_{20}Pt_{80}/TiO_2$ -P25 à 3% en masse (Chapitre 2, p.124), pourrait provenir d'une désorption d'eau. Dans le chapitre précédent, le spectromètre de masse a effectivement permis d'identifier une désorption de H₂O dans cette gamme de température sur l'échantillon étudié, elle était attribuée à de l'eau physisorbée.

Pour les échantillons (b) et (d), cette perte de masse est plus faible et elle est accompagnée de la détection de CO_2 en IR. Il est donc possible qu'elle soit due à deux facteurs : la désorption de l'eau physisorbée, forte en (a), (c), et (e), plus modérée en (b) et (d), et la désorption d'une espèce carbonée en (b) et (d).

3. Perte de masse aux alentours de 450~470 K

Cette perte de masse est surtout observée pour l'échantillon (c), ayant subi l'oxydation de l'acétone en atmosphère sèche. Toujours d'après les mesures de TPD-CO du chapitre précédent, on retrouve là les températures de désorption de l'eau, qui s'étalaient sur plusieurs dizaines de degrés avec un pic principal centré à 420 K et qui s'étend de 350 à 550K pour l'eau physisorbée et un pic secondaire, d'intensité plus faible, à 580 K pour l'eau chimisorbée. Cette perte de masse est donc attribuable à la désorption de l'eau physisorbée.

4. Perte de masse aux alentours de 570 K

Cette perte de masse est surtout identifiée en (b), (d) et (e). Ce sont les échantillons après oxydation photocatalytique du CO en atmosphère sèche, (b), ou humide (d), et celui après oxydation de l'acétone en atmosphère humide, (e). C'est d'ailleurs en (e) qu'elle est la plus marquée. On peut supposer, toujours en s'appuyant sur les études TPD du chapitre précédent, que ce pic correspond à de l'eau chimisorbée, sous forme Ti-OH.

5. Perte de masse aux alentours de 720~740 K

Cette perte de masse est spécifique aux matériaux ayant subi l'oxydation photocatalytique du CO, avec ou sans humidité ambiante. Elle s'accompagne en IR d'un dégagement de CO_2 et de l'apparition de ces fameux pics à 2930 et 2870 cm⁻¹ (Figure 3.28). On peut donc imaginer que la désorption d'une espèce carbonée formée pendant l'oxydation du CO est à l'origine de cette perte de masse.

On notera donc que les signaux IR révèlent que la détection de CO₂ (310, 420 et 720 K) est souvent accompagnée, mais pas toujours, par ces deux pics d'origine inconnue à 2930 et 2870 cm⁻¹. Cette région correspond aux fréquences de vibration des liaisons C-H dans les alcanes (2950-2850 cm⁻¹) ou des aldéhydes (2820-2720 cm⁻¹). Ceci laisse donc penser que les pics observés à 2930 et 2870 cm⁻¹ correspondent à des molécules présentant des liaisons C-H. Le bruit très important dans la région 2000-1000 cm⁻¹ empêche cependant de tirer plus d'informations quant à la nature de ces composés. Nous pouvons cependant mieux argumenter l'attribution des différentes pertes de masse :

- 310 K : désorption oxydante (sous forme de CO_2 et H_2O) d'espèces carbonées hydrogénées, que l'on observe uniquement sur les catalyseurs ayant subis l'oxydation du CO
- 400~420 K : désorption d'eau physisorbée que l'on observe surtout après avoir mis les matériaux en contact avec l'acétone en milieu humide. On peut donc supposer qu'il s'agit, ici, de la désorption d'eau accompagnant la désorption oxydante d'un intermédiaire de réaction de l'acétone, puisqu'elle s'accompagne de la désorption de CO₂ et de CH_x (alcanes ou aldéhydes)
- 450 K : désorption d'eau physisorbée que l'on observe principalement après oxydation de l'acétone en atmosphère sèche. Cette perte de masse n'étant pas accompagnée, par ailleurs, par une désorption de CO₂ ou de CH_x, et étant présente également sur le témoin avant test photocatalytique, nous pouvons l'attribuer de manière sûre à de l'eau adsorbée à la surface du TiO₂
- 570 K : désorption d'eau chimisorbée sur les défauts ou les lacunes des cristaux de TiO₂
- 720~740 K : cette perte de masse n'apparait que sur les matériaux ayant été en contact avec le ٠ CO. Elle est de plus accompagnée d'un dégagement de CO₂ et de CH_x. Là encore, nous pouvons l'attribuer à la désorption de composés carbonés et hydrogénés, en interaction bien plus forte avec la surface que ceux identifiés vers 310 K



Figure 3.28: Spectre IR du flux de gaz désorbé à 720 K de l'échantillon Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 à 3% en masse, après oxydation photocatalytique du CO en atmosphère sèche. oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide. Les deux bandes à 2930 et 2870 cm⁻¹ apparaissent La désorption de CO₂ et d'eau est identifiée par la faible nettement et coïncident avec la détection de CO2 (à intensité des pics qui caractérisent ces molécules (à comparer aux pics négatifs observés dans la Figure 6.1.2).

Figure 3.29: Spectre IR du flux de gaz désorbé à 313 K de l'échantillon Pd₂₀Pt₈₀/TiO₂-P25 à 3% en masse, après comparer aux pics négatifs observés dans la Figure 6.1.2).

On retiendra de ces caractérisations ATG-IR après test que les pertes de masse sont extrêmement faibles, que ce soit sur le témoin ou après oxydation photocatalytique du CO ou de l'acétone, ce qui rend l'interprétation des résultats particulièrement difficile. Mais surtout, cela montre que si des intermédiaires s'adsorbent à la surface du TiO₂, comme cela semble être le cas, ils ne s'y accumulent qu'en très faible quantité, malgré un temps de réaction de 48h. Ce n'est donc, a priori, pas l'accumulation d'intermédiaires qui explique le bilan carbone des réactions testées.

Simplement pour information, si l'on suppose que tout le carbone manquant dans le bilan carbone pour ces réactions longue durée reste adsorbé à la surface des photocatalyseur sous forme de carbonates (CO₃²⁻), la masse totale de carbonates déposée après 48h d'oxydation du monoxyde de carbone en atmosphère sèche serait de 103 mg, d'après l'équation 37 et les mesures réalisées. De

même, la masse de carbonates déposée après 51h d'oxydation de l'acétone en atmosphère sèche serait de 2150 mg. Donc, les pertes de masse mesurées en ATG (de l'ordre de la dizaine de µg) sont extrêmement faibles, négligeables, et il est quasiment certain que des intermédiaires non détectés sont émis en phase gazeuse lors de la photo-oxydation de ces deux molécules.

$$m = \frac{TC \times C_{initiale}}{100} \times \frac{(100 - S)}{100} \times \frac{24}{10^6} \times D \times \tau \times M_{CO_3}$$
(57)

Où :

- m = masse de carbonates déposées (g)
- TC = Taux de conversion (%)
- C_{initiale} = Concentration initiale du polluant (ppm)
- ♦ S = Sélectivité (%)
- D = Débit du flux gazeux (L/s)
- τ = Durée de l'expérience (s)
- M_{CO3} = Masse molaire des carbonates (g/mol)

6.2 XPS

Des caractérisations XPS sur les échantillons avant et après tests d'oxydation photocatalytique du CO ont été menées. Ces expériences, très coûteuses en temps n'ont été réalisées que pour l'oxydation du CO qui demeurait le point limitant de l'étude. L'objectif de ces mesures est double :

- Suivre les modifications des raies 2p du titane et 1s du carbone et de l'oxygène pour identifier les modifications de surface dues aux tests photocatalytiques
- Suivre l'état d'oxydation des métaux composant l'alliage suivant l'atmosphère à laquelle ils sont exposés (oxydation du CO, avec ou sans humidité)

Ainsi, l'un des buts de ces expériences après test est de valider l'hypothèse qu'un dépôt carboné se forme à la surface du photocatalyseur pendant l'oxydation photocatalytique du CO et que l'humidité permet de limiter la formation de ces carbonates ou de carbone sous d'autres formes.

Le suivi, avant et après test, de l'état d'oxydation des métaux devrait également permettre une meilleure compréhension de la synergie observée sur les alliages PdPt déposés sur TiO₂ et qui les rend moins sensibles à l'humidité pour l'oxydation photocatalytique du CO.

Pour cela, quatre dépôts métalliques sont préparés : Pd, $Pd_{20}Pt_{80}$, $Pd_{40}Pt_{60}$ et Pt, sur TiO₂-P25 à 3% en masse. Les spectres XPS sont enregistrés avant test et après oxydation photocatalytique du CO pendant 21h, en atmosphère sèche et en atmosphère humide (50 %HR).

6.2.1 État de la surface

Nous nous intéressons d'abord à la composition et à la surface des pics Ti2p, C1s et O1s. En premier exemple, les spectres de l'échantillon $Pd_{40}Pt_{60}/TiO_2$ -P25 à 3% en masse sont présentés.

La Figure 3.30 présente les raies $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane, avant test et après oxydation photocatalytique du CO.



Figure 3.30: Évolution des raies $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du Ti avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Dans les trois cas présentés, les spectres ne sont composés que d'une contribution : le Ti⁴⁺ de la maille cristalline du TiO₂. Notons que le spectre du Ti reste inchangé, aussi bien au niveau de son énergie de liaison que de sa composition (uniquement Ti⁴⁺). Cette observation est généralisable pour le titane pour tous les échantillons. Cet élément sera pris comme référence pour évaluer les intensités relatives des autres éléments.

La Figure 3.31 présente les spectres obtenus pour la raie 1s du carbone, selon les conditions expérimentales.



Figure 3.31: Évolution de la raie 1s du C avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Le signal du carbone a été analysé de manière détaillée car il permettrait de détecter la présence de carbonates ou d'autres espèces carbonées. Après déconvolution, trois contributions sont identifiées. Le carbone graphitique, à 284,6 eV, et deux pics associés à la présence de molécules organiques à la surface du photocatalyseur, même avant test. Ces pics sont assignées au carbone engagé dans des liaisons avec des atomes d'hydrogène et d'oxygène : CH_x-O à 286,2 eV et C-O à 288,5 eV. La présence d'éventuels groupements carbonates, en théorie à des énergies de liaisons plus élevées, n'a pas été identifiée.

De manière plus générale, la Figure 3.32, page suivante, résume l'importance de chacune de ces contributions en fonction de l'échantillon (Pt, Pd, $Pd_{20}Pt_{80}$ ou $Pd_{40}Pt_{60}$ déposés sur TiO₂-P25 à 3% en masse) et des conditions expérimentales.

<u>N.B.</u> : Les résultats présentés dans la Figure 3.32 ne montrent que l'évolution relative des différentes contributions au pic C1s, pas la progression de la quantité totale de carbone mesurée à la surface.

Ces résultats concernant le carbone sont assez inégaux et aucune véritable tendance ne se dégage. Les proportions restent sensiblement identiques avant et après tests, à quelques exceptions près. Mais on ne peut pas encore juger des effets des tests photocatalytiques sur la quantité de carbone adsorbée. Mais on sait d'ores et déjà qu'ils ne modifient pas significativement la distribution des produits carbonés entre le carbone graphitique et le carbone organique.



Sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Sur Pt/TiO₂-P25 à 3% en masse

Figure 3.32: Évolution de la composition du pic C 1s sur Pt, Pd et Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 3% en masse avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min). Les résultats sont estimés avec une erreur de 3%.

De la même manière, la Figure 3.33 présente la raie 1s de l'oxygène avant et après test photocatalytique en prenant l'exemple de l'alliage $Pd_{40}Pt_{60}$ déposé à 3% en masse sur TiO₂-P25.



Figure 3.33: Évolution de la raie 1s de l'oxygène avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Trois contributions sont identifiées : Ti-O à 529,5 eV, l'oxygène de maille, Ti-OH à 531,7 eV, l'oxygène adsorbé à la surface du TiO₂ sous forme de groupements hydroxyles et H₂O à 533,2 eV, l'oxygène des molécules d'eau adsorbées moléculairement à la surface du TiO₂.

L'intensité de chacune de ces contributions varie largement après test dans la Figure 3.33 sur

l'échantillon $Pd_{40}Pt_{60}/TiO_2-P25$ à 3% en masse. Les contributions Ti-OH et H₂O diminuent fortement après oxydation photocatalytique du CO en atmosphère sèche. On peut donc penser que les molécules d'eau et les groupements hydroxyles sont soit consommés par la réaction d'oxydation du CO, soit désorbés sous forme d'eau sous illumination. En revanche, en atmosphère humide, les contributions H₂O et Ti-OH sont fortes à nouveau. L'humidité du flux régénère les molécules d'eau physisorbées ou chimisorbées à la surface. **Ces conclusions sont toutefois à tempérer**. En effet, comme le montre la Figure 3.34, qui résume les résultats obtenus pour la raie O1s sur tous les échantillons, le phénomène observé sur $Pd_{40}Pt_{60}/TiO_2-P25$ n'est pas généralisable.



Sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse

Avant test

CO 0 %HR

CO 50 %HR

0

Sur Pt/TiO₂-P25 à 3% en masse

Avant test

CO 0 %HR

CO 50 %HR

Figure 3.34: Évolution de la composition du pic O 1s sur Pt, Pd et Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 3% en masse avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min). Les résultats sont estimés avec une erreur de 3%.

0

<u>N.B.</u> : Comme pour le carbone, discuté précédemment, ces résultats ne montrent que l'évolution relative des différentes contributions au pic O1s. Ces graphiques ne témoignent pas de la progression de la quantité totale d'oxygène mesurée à la surface des échantillons.

Cette fois, à l'exception de Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25 à 3% en masse, tous les échantillons montrent une augmentation de la contribution Ti-O de la maille cristalline du TiO₂, au détriment des deux autres, après test photocatalytique. L'influence de l'humidité lors de la photo-oxydation du CO est minime. Ces résultats nous permettent de faire l'hypothèse que sous illumination, l'eau physisorbée (H₂O) et l'eau chimisorbée (OH) désorbent partiellement de la surface du TiO₂, confirmé en ATG-IR par l'absence de désorption d'eau à 423 K. Et contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, il semblerait que

l'introduction d'humidité dans le flux gazeux ne maintienne pas la concentration d'eau adsorbée à son niveau originel.

Au delà de la composition des pics enregistrés, leur intensité relative nous renseigne sur la composition élémentaire de la surface. Le pic du titane est utilisé comme référence. Les rapports X/Ti, où X=C, O, Pd ou Pt, sont calculés à partir de la formule présentée dans le Chapitre 2 et rappelée cidessous (éq. 47)

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \frac{E_{C_B}^{1/2}}{E_C} \frac{D_B}{D_A} \frac{n_B}{n_A}$$
(47)

Où :

- I : Surface du pic enregistré
- σ: Section efficace d'ionisation, tabulée par J.H. Scofield⁵²
- E_c : Énergie cinétique des électrons
- D : Facteur de transmission de l'appareil, fonction de E_c. On considère D_B/D_A=1 pour E_{CB}/E_{CA}~1
- n : Nombre d'acquisitions

Le Tableau 30 résume les rapports calculés selon les conditions.

	3% Pd/TiO ₂ -P25			3% Pd ₄₀ Pt ₄₀ /TiO ₂ -P25				
	C/Ti	O/Ti	Pd/Ti	C/Ti	O/Ti	Pd/Ti	Pt/Ti	
Avant	3,6	1,8	0,02	5,3	2,8	0,02	0,03	
со	1,6	1,8	0,06	1,1	1,4	0,01	0,02	
CO-50 %HR	1,8	1,8	0,05	2,7	2	0,01	0,02	
	3	% Pt/TiO ₂ -P2	25		3% Pd ₂₀ Pt ₈₀ /TiO ₂ -P25			
	C/Ti	O/Ti	Pt/Ti	C/Ti	O/Ti	Pd/Ti	Pt/Ti	
Avant	3,4	1,8	0,02	2,1	1,4	0,01	0,02	
со	2,1	1,6	0,02	1,8	1,7	0,01	0,02	
CO-50 %HR	1,9	1,6	0,02	1,3	1,5	0,01	0,02	

Tableau 30: Rapports X/Ti d'après les surfaces mesurées en XPS avant et après tests photocatalytiques d'oxydation du CO (250 ppm, 200 mL/min, pendant 21h). Les résultats sont estimés à ± 0,3

En ce qui concerne le carbone, si des carbonates se déposaient à la surface du TiO₂ après réaction, on devrait voir une augmentation du rapport C/Ti, forte en absence d'humidité, plus faible à 50 %HR. Les résultats présentés ici ne permettent pas de valider cette hypothèse. La seule constante qui se démarque est que la quantité de carbone présente à la surface après réaction est plus faible. Il semblerait donc que la surface soit nettement plus contaminée par le carbone avant test et que celui-ci

soit éliminé sous illumination. L'absence d'un dépôt important est en accord avec le fait qu'aucune désactivation n'a été relevée au cours de ces réactions longue durée (21 heures). Et les analyses ATG-IR après test montrent que s'il y a un dépôt carboné, celui-ci est faible. Les écarts entre les rapports C/Ti à 0 et 50 %HR sont trop faibles et inférieurs à l'incertitude. La surface des pics est déterminée à 10% près et donc les rapports sont estimés à ± 0,3. Il est probable que sous ultra-haut vide, les dépôts carbonés formés lors de l'oxydation photocatalytique du CO soient désorbés, ce qui expliquerait la disparité des résultats observés ici alors que les analyses ATG-IR montrent quand même une évolution de ce dépôt carboné avant et après tests et selon l'humidité de l'atmosphère.

Les rapports O/Ti évoluent peu également, souvent dans la marge d'erreur. On ne peut donc pas affirmer que la composition de la surface en oxygène change avec les tests photocatalytiques ou avec l'atmosphère. Et finalement, les rapports Pd/Ti et Pt/Ti sont largement inférieurs à l'erreur et n'ont pas de signification.

En conclusion, l'étude des rapports atomiques de surface, C/Ti, O/Ti, Pd/Ti et Pt/Ti, avant et après test, ne nous permet pas de dégager d'informations fiables sur l'évolution de la composition de surface des différents matériaux testés.

6.2.2 Oxydation des métaux

Même si l'intensité des pics des deux métaux sont très faibles, comme nous venons de le voir, les spectres enregistrés sont exploitables et nous nous intéressons au degré d'oxydation du palladium et du platine avant et après tests.

Les raies $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du Pd pour l'échantillon $Pd_{40}Pt_{60}/TiO_2$ -P25 à 3% en masse, avant et après tests, sont données dans la Figure 3.35. La Figure 3.36 présente les spectres obtenus pour les raies Pt4f_{5/2} et Pt4f_{7/2}, toujours sur le même échantillon.



Figure 3.35: Signal XPS des pics 3d_{3/2} et 3d_{5/2} du Pd sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO2-P25 à 3% en masse, avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) en atmosphère sèche ou humide.

Ces pics sont formés de deux contributions : le palladium métallique, Pd⁰ à 334,5 eV, et le palladium oxydé, Pd^{δ +} à 335,9 eV. La faible teneur en métal des échantillons se traduit par des spectres beaucoup plus bruités et leur déconvolution est moins précise.



Figure 3.36: Signal XPS des pics 4f_{7/2} et 4f_{7/2} du Pt sur Pd₄₀Pt₆₀/TiO2-P25 à 3% en masse, avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min) en atmosphère sèche ou humide.

Trois contributions sont ici identifiées : le Pt^0 à 70,1 eV et deux espèces oxydées, attribuées à Pt^{δ_+} à 71,4 eV et Pt^{2_+} à 73,3 eV.

De manière plus générale, de ces spectres enregistrés pour toutes les compositions d'alliages, on tire la proportion de métal sous forme métallique avant et après tests. Les résultats sont présentés de manière synthétique dans la Figure 3.37.



Figure 3.37: Évolution de la part de métal réduit, calculée à partir de la surface des pics XPS pour les échantillons Pt, Pd et Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 à 3% en masse, avant et après oxydation photocatalytique du CO (250 ppm, 200 mL/min). Les résultats sont estimés avec une erreur de 4%.

Après oxydation photocatalytique du CO, les métaux sont plus ou moins réduits. Ce phénomène est généralement plus marqué en atmosphère sèche qu'en atmosphère humide. Les 250 ppm de CO dilués dans l'air rendent le flux gazeux réducteur. Le degré d'oxydation du palladium évolue peu. Quel que soit l'échantillon, la teneur en Pd⁰ est de l'ordre de 80%. Cette proportion augmente légèrement après oxydation du CO en atmosphère sèche, mais reste stable lorsque l'expérience est effectuée sous 50 %HR. Par contre, la teneur en Pt⁰ change plus largement après tests. Le degré de réduction du platine avant test n'est pas le même dans tous les échantillons, mais lorsqu'il est mesuré après oxydation du CO, on retrouve sensiblement les mêmes valeurs, environ 72% de platine métallique. Par rapport au palladium, le platine est plus sensible à la réduction. En atmosphère humide, cet effet reste marqué, quoique légèrement atténué, avec environ 68% du platine sous forme Pt⁰.

Ces résultats ne permettent donc pas de mettre en lumière une caractéristique particulière des alliages qui pourrait expliquer leur activité singulière pour l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide. On retiendra toutefois que les deux métaux sont réduits durant l'oxydation du CO

sous illumination. Les caractérisations XPS et TPR avant test ont montré que les alliages les plus actifs pour l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide sont également ceux qui sont les plus réductibles. Les expériences présentées ici ne confirment pas ces résultats. Que ce soit dans les particules mono ou bi-métalliques, les métaux ont sensiblement le même degré d'oxydation après l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide.

Pour résumer : la quantité de carbone présente en surface des échantillons est donc plus faible après oxydation photocatalytique du CO qu'avant. Ce qui vient du fait que le carbone de contamination est partiellement éliminé sous illumination. La faible évolution des trois composantes du pic C1s avant et après tests photocatalytiques peut s'expliquer, peut-être, par le fait que les intermédiaires carbonés déposés par l'oxydation du CO, identifiés en ATG-IR, sont éliminés sous ultra-vide. On remarque en revanche une évolution dans la composition du pic O1s. Conformément à ce qui a été montré en ATG-IR par l'absence de pic de désorption d'eau à 423 K après photo-oxydation du CO, la teneur en groupements hydroxyles et en eau physisorbée diminue sensiblement après test.

Les spectres du Pt et du Pd montrent que les métaux sont réduits pendant l'oxydation photocatalytique du CO. La réduction est plus poussée en atmosphère sèche et elle est uniforme pour toutes les compositions d'alliages testées : Pd, Pd₂₀Pt₈₀, Pd₄₀Pt₆₀ et Pt. Si l'état de réduction des métaux est effectivement différent entre l'atmosphère humide et l'atmosphère sèche, il évolue de la même manière sur les échantillons mono-métalliques, désactivés par l'humidité (3% Pd/TiO₂-P25 par exemple), et sur les alliages, qui ne le sont pas (3% Pd₄₀Pt₆₀/TiO₂-P25). Les propriétés inédites des alliages Pd_xPt_{1-x} ne trouvent donc pas leur origine dans l'état de réduction des métaux sous illumination.

L'XPS est extrêmement utile pour caractériser la surface des matériaux. L'idée ici était de l'employer pour suivre les modifications subies par les photocatalyseurs après photo-oxydation du CO. Mais il est fort probable que la mise à l'air des échantillons entre la fin des tests photocatalytiques et les caractérisations XPS efface en grande partie ce qui aurait pu être observé. De plus, on a mesuré en ATG-IR des pertes de masse à basse température (310 et 420 K), ce qui signifie que des espèces formées pendant l'oxydation du CO sont désorbées à basse température. Il y a donc de fortes chances qu'elles désorbent également dans la chambre d'analyse XPS sous vide (10⁻⁹ mbar) et qu'elles ne soient donc pas détectées par cette technique. Une meilleure approche serait de réaliser les tests photocatalytiques dans une chambre directement connectée à l'appareil de mesure et d'effectuer les acquisition à pression plus élevée, comme le permettent certains rares appareils (jusqu'à 0,133 bar)³⁵³.

7. Conclusions intermédiaires sur les résultats des tests (photo)catalytiques

Avant d'aborder la discussion générale, cette partie récapitule les résultats obtenus lors des tests (photo)catalytiques pour l'oxydation du CO, de l'acétone et l'élimination simultanée des deux polluants. Nous reviendrons également brièvement sur le bilan carbone et les caractérisations menées après oxydation photocatalytique du CO.

7.1 Oxydation (photo)catalytique du CO

Dans ce chapitre, nous avons vu que le TiO₂-P25 seul est capable d'oxyder le CO en atmosphère sèche tant que des sites Ti³⁺ sont générés sous illumination. En atmosphère humide, ils sont consommés par les molécules d'eau et le taux de conversion est nul.

Les dépôts métalliques sont réalisés dans le but de catalyser l'oxydation photocatalytique du CO. La capacité intrinsèque du métal à adsorber dissociativement l'oxygène est primordiale. Ainsi, le palladium, le platine et l'or déposés sur TiO₂ offrent de très bons résultats en atmosphère sèche alors que le nickel, le fer ou le cobalt sont très peu actifs.

Les tests en catalyse thermique et en oxydation photocatalytique du CO à différentes teneurs en métal nous apprennent que dans les deux cas, l'activité des composites M/TiO₂-P25 dépend de la taille des particules déposées. La photocatalyse y est cependant moins sensible que la catalyse thermique. On peut d'ailleurs affirmer grâce à ces résultats, en particulier pour les échantillons à 3% en masse de métal, que le taux de conversion du CO obtenu en photocatalyse est effectivement dû à la photo-oxydation du CO, et non pas seulement à l'activité en catalyse thermique des dépôts métalliques.

L'hypothèse prédominante ici est que les électrons photo-générés migrent sur les particules métalliques, où ils réduisent l'oxygène moléculaire adsorbé, le rendant moins stable et favorisant donc sa dissociation. La génération des paires e⁻/h⁺ sous illumination catalyse donc l'étape cinétiquement déterminante de l'oxydation du CO. Les photocatalyseurs les plus actifs pour cette réaction sont ceux qui catalysent le mieux la réduction de l'oxygène.

En atmosphère humide cependant, même les meilleurs échantillons composés de particules mono-métalliques déposées sur TiO₂ voient leur activité diminuer, même fortement pour certains. Dans la bibliographie, trois réactions sont identifiées pour l'oxydation catalytique du CO sur les nanoparticules métalliques :

$$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz}$$
 (23)

$$CO_{ads} + O_{2,ads} \rightarrow O - O - C - O_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{ads}$$
(24)

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{ads}$$
⁽²⁸⁾

Le premier mécanisme (éq. 23) est actif pour tous les métaux classiquement utilisés pour cette réaction (Pd, Pt, Ir, Rh). Le deuxième (éq. 24) est plus particulier à l'or, pour lequel l'adsorption

dissociative de l'oxygène n'est pas favorable. Mais les résultats présentés dans ce chapitre montrent que le troisième (éq. 27 et 28) est actif sur le platine, mais pas sur l'or ou le palladium. Cela se traduit, sur Pt, par une légère augmentation du taux de conversion jusqu'à 20 %HR. Au-delà, comme sur Pd et Au, on assiste à une désactivation du photocatalyseur. Le platine est le métal le moins affecté par l'humidité.

L'alliage du platine à d'autres métaux a permis de mettre en évidence une synergie et le comportement des particules bi-métalliques en présence d'humidité est largement modifié. Les taux de conversion du CO obtenus sur 0,3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 pour $0,3 \le x \le 0,6$ sont stables, quel que soit le taux d'humidité. Et si les particules composées uniquement de Co, de Fe ou de Ni sont très peu actives pour l'oxydation photocatalytique du CO, leur adjoindre du platine, même en faible proportion, leur confère une réactivité largement accrue, particulièrement en atmosphère humide.

Ces expériences montrent que l'élimination du CO sur ces alliages à base de platine, déposés sur TiO₂-P25, est possible sous illumination UV-A, même en atmosphère humide.

7.2 Oxydation photocatalytique de l'acétone

En ce qui concerne la photo-oxydation de l'acétone, des taux de conversion proches de 100% sont atteints sur TiO₂-P25. Il existe deux sites d'adsorption et de réaction pour cette molécule sur TiO₂ : les sites Ti⁴⁺, où l'acétone est oxydée par les radicaux OH•, et les sites Ti-OH, où l'acétone est directement oxydé par les trous photo-générés. Ils ont des constantes d'adsorption et de vitesse de réaction très différentes, les sites Ti⁴⁺ étant plus actifs.

Le dépôt de particules métalliques n'est pas nécessaire pour cette réaction sur TiO₂. Il permet néanmoins une meilleure séparation des charges et, pour les métaux catalysant la réduction de l'oxygène, la génération d'oxydants puissants qui participent à l'élimination de l'acétone. Le COV par contre ne réagit pas directement sur les particules métalliques et on notera que ces dernières modifient la réactivité du TiO₂ sur lequel elles sont déposées. Les constantes d'adsorption et de réaction des sites Ti⁴⁺ sont légèrement augmentées, tandis que celles des sites Ti-OH sont divisées par trois sur M/TiO₂. Les oxydants principaux de l'acétone sont donc les radicaux OH•, issus de l'oxydation de l'eau adsorbée par les trous photo-générés et l'oxygène réduit par les électrons sur les particules métalliques.

En atmosphère humide, le taux de conversion de l'acétone est maintenu à un niveau élevé par la régénération des radicaux OH•, malgré l'adsorption de plusieurs mono-couches d'eau à travers lesquelles les molécules de polluant doivent diffuser.

Il est également important de noter qu'en atmosphère sèche, sur TiO₂ seul, on a détecté jusqu'à 1000 ppm d'eau et 20 ppm de CO formés lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétone (1800 ppm). Les dépôts métalliques permettent d'ailleurs d'oxyder directement le CO. Mais, sur 0,3% Ni/TiO₂-P25, le CO produit par photo-oxydation de l'acétone n'est pas éliminé. Les tests d'oxydation photocatalytique du CO sur cet échantillon montrent pourtant qu'il est capable d'en éliminer des quantités plus importantes en atmosphère sèche, au moins 40 ppm. La présence simultanée des deux polluants bloque pourtant l'oxydation photocatalytique du CO et rend son élimination plus complexe.

7.3 Oxydation photocatalytique du mélange de polluants CO + acétone

Donc, la présence simultanée de CO et d'acétone diminue la vitesse d'oxydation du CO. Les expériences à 250 ppm de CO et 1800 ppm d'acétone soulignent ce constat, même avec les dépôts métalliques les plus actifs pour l'élimination du CO. Ceci s'explique pour l'oxydation photocatalytique du CO par :

- L'occupation de la surface du TiO₂ par les molécules d'acétone, en particulier à la périphérie des dépôts métalliques. Il a été montré en effet que ces sites sont particulièrement importants pour la réaction catalytique d'oxydation du CO car soit ils stabilisent les intermédiaires réactionnels, soit ils fournissent les groupements OH nécessaires au mécanisme de la réaction décrite par les équations 27 et 28, mis en évidence sur Pt/TiO₂-P25
- La génération d'humidité, de l'ordre de 3 %HR dans notre cas, due à l'oxydation de l'acétone. Les molécules d'eau diminuent le taux de conversion du Pd/TiO₂-P25 mais également du Pt/TiO₂-P25 lorsque les mécanismes 27 et 28 sont bloqués par l'adsorption de l'acétone sur les sites stabilisants les groupements OH et l'intermédiaire COOH
- 3. La compétition entre l'acétone et le CO pour les anions O⁻ et O₃⁻ issus de la réduction de l'oxygène sur les particules métalliques

Même si l'oxydation photocatalytique du CO et de l'acétone ne partagent pas les mêmes sites de réaction, l'élimination du COV est également affectée par la présence du CO : les dépôts métalliques sur le TiO₂ en diminuent légèrement l'activité pour la photo-oxydation de l'acétone. Des taux de conversion élevés sont maintenus car les particules métalliques permettent une meilleure séparation des charges, mais surtout car elles créent de nombreuses espèces oxydantes par réduction de l'oxygène. Or, le CO est également oxydé par cet oxygène réduit. La baisse du taux de conversion de l'acétone lorsque les deux polluants sont mélangés s'explique donc par la compétition entre eux pour ce réactif.

Ici encore, les alliages, en particulier ceux composés de Pd et de Pt, déposés sur TiO₂-P25 font preuve d'une activité plus stable, malgré la présence de deux polluants et d'une humidité élevée. Ainsi, ce sont de très bons candidats pour la création de matériaux photocatalytiques pour la dépollution de l'air intérieur, caractérisé par la présence de nombreux polluants et une forte humidité relative. Les particularités de ces alliages, mises en évidence par les caractérisations, sont discutées dans la partie 8.

7.4 Bilan carbone et caractérisations après tests

Le bilan carbone, la sélectivité des réactions et l'état de la surface après tests ont également été étudiés, dans une moindre mesure. Dans la partie 5 de ce chapitre, les expériences photocatalytiques ont montré que la sélectivité en CO₂ des réactions d'oxydation du CO et de l'acétone n'est pas de 100%. Le dispositif d'analyse du flux gazeux en sortie de réacteur n'a pas permis de détecter l'émission d'autres produits que le CO₂. Pourtant, en particulier pour la photo-oxydation de l'acétone, la sélectivité en CO₂ est loin d'être totale. L'hypothèse est que des espèces carbonées s'accumulent à la surface du TiO₂, même si aucune désactivation n'a été observée lors des tests longue durée de l'oxydation

photocatalytique du CO ou de l'acétone.

Les analyses après tests en ATG-IR montrent que lors de l'oxydation de l'acétone, l'accumulation d'intermédiaires est plus faible que lors de l'oxydation du CO. Les pertes de masse enregistrées dans le premier cas sont essentiellement liées à la désorption de l'eau. Un dépôt carboné a effectivement été identifié par le dégagement de CO₂ lors du chauffage sous O₂ des échantillons après oxydation photocatalytique du CO. Lorsque le CO est photo-oxydé en présence d'humidité, le dépôt carboné semble moins important. Et finalement, les deux échantillons analysés par ATG-IR après oxydation du CO sont remarquables par l'absence de désorption d'eau à 423 K, comme si les molécules d'eau étaient consommées par la réaction ou désorbées par l'accumulation du dépôt carboné.

Les caractérisations XPS après tests se concentrent également sur l'origine de la synergie dont font preuve les alliages Pd_xPt_{1-x}. L'étude des spectres O1s et C1s n'apporte malheureusement pas d'informations supplémentaires quant à la nature du dépôt carboné. Au contraire, la quantité de carbone adsorbé après tests est plus faible qu'avant. Il est donc possible que le carbone de contamination soit partiellement éliminé sous illumination. Les échantillons étant placés sous ultra-haut vide pour ces expériences, il est également probable que les espèces adsorbées à la surface du TiO₂ désorbent avant la mesure, ce qui expliquerait la similitude des résultats avant et après test. On retiendra tout de même que, conformément aux résultats d'ATG-IR après oxydation photocatalytique du CO, la teneur en eau chimisorbée et physisorbée diminue après oxydation du CO.

Les spectres du Pt et du Pd montrent que les métaux sont réduits pendant l'oxydation photocatalytique du CO. La réduction est plus poussée en atmosphère sèche et elle est uniforme pour toutes les compositions d'alliages testées : Pd, Pd₂₀Pt₈₀, Pd₄₀Pt₆₀ et Pt. L'origine de la synergie entre le Pd et le Pt est donc à chercher ailleurs que dans la seule réduction des métaux.

8. Discussion

Dans cette partie, les résultats présentés dans les chapitres 2 et 3 sont repris et discutés pour répondre à différentes questions qui se sont posées au cours de ce travail de thèse. Si certaines expériences ont déjà fait l'objet d'une brève discussion dans le chapitre 3, cette partie tente de lier les résultats obtenus pour définir ce qui différencie l'oxydation photocatalytique du CO de son oxydation en catalyse thermique et l'importance de la réduction de l'oxygène sur les particules métalliques. Les phénomènes liés à l'oxydation simultanée du CO et de l'acétone y seront aussi abordés. Les raisons du maintien d'activité des alliages Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 pour l'oxydation photocatalytique du CO en présence d'humidité seront particulièrement discutées. Les caractérisations après tests seront également évoquées.

8.1 Oxydation du CO sur M/TiO₂ - Catalyse ou photocatalyse ?

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique portant sur l'oxydation photocatalytique du CO sur les particules métalliques déposées sur le TiO₂ est indissociable des travaux précédemment réalisés sur l'oxydation thermique du CO sur les particules métalliques supportées. En effet, les mécanismes proposés sont semblables et les métaux utilisés sont les mêmes. Certains éléments de la bibliographie aident à mieux comprendre les propriétés des métaux régissant leur capacité à photo-oxyder le CO et nous verrons en quoi la génération des charges facilite cette réaction. **De plus, si la taille des particules métalliques est un facteur déterminant en catalyse thermique, les résultats obtenus montrent qu'il l'est beaucoup moins en photocatalyse et ce point est également discuté.**

8.1.1 Même réaction, activation différente

Pour un certain nombre de réactions à la surface des métaux, une relation linéaire de Bronsted-Evans-Polanyi existe entre leur énergie d'activation et leur énergie de réaction. Dans le cas de l'oxydation du CO, une telle relation existe entre l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène et l'énergie de réaction¹⁰⁹, d'autant plus que l'on considère que l'étape limitante est l'adsorption et l'activation de l'oxygène sur le métal.

L'un des concepts fondamentaux en catalyse hétérogène est le fait qu'il existe un équilibre entre adsorption des réactifs/intermédiaires/produits et la capacité d'une surface à catalyser une réaction. Pour un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, il faut que les réactifs soient adsorbés suffisamment fortement pour être activés et réagir à la surface, mais pas trop pour ne pas devenir inertes. Cela se traduit par les courbes en forme de volcan, courantes en catalyse hétérogène³⁵⁴, illustrées par exemple par la Figure 1.10, p.25.

T. Bligaard et al.¹⁰⁹ ont publié une étude théorique de la réactivité des métaux les plus couramment employés en catalyse hétérogène, dans le cas général d'une réaction A+B \rightarrow C. Les énergies d'adsorption, calculées par DFT, qui nous intéressent sont répertoriées dans le Tableau 31. Pour une réaction donnée, l'énergie d'activation est linéairement proportionnelle à l'énergie de l'étape déterminante.

	Adsorp	tion dissociative	Adsorption moléculaire (kJ/mol)		
	СО	O ₂	H₂O	со	ОН
Fe	-244	-608	-83	-147	-347
Co	-146	-489	-63	-145	-336
Ni	-101	-367	-47	-160	-312
Pd	37	-116	35	-168	-230
Pt	36	-209	24	-182	-240
Au	442	52	89	-34	-175

Tableau 31: Énergies d'adsorption dissociative et moléculaire calculées par DFT¹⁰⁹

Les valeurs présentées dans ce Tableau indiquent que l'adsorption dissociative de l'oxygène est favorisée sur tous les métaux, sauf sur l'or. Par contre, seuls le Fe, le Co et le Ni adsorbent dissociativement le CO. Sur le Pd, le Pt et l'Au, cette adsorption est moléculaire (quatrième colonne). De même, l'adsorption dissociative de l'eau est favorisée sur le Fe, le Co et le Ni, mais pas sur les trois autres métaux.

Les résultats présentés dans cet article nous apprennent que plus l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène est élevée, en valeur absolue, plus la température d'oxydation catalytique du CO est élevée. Le facteur décisif est la nécessité de libérer les sites de réaction, c'est-à-dire les sites d'adsorption des réactifs ici. Donc, les métaux pour lesquels les valeurs d'adsorption de l'oxygène sont élevées sont plus actifs à haute température. Plus l'énergie d'adsorption diminue, plus la température de l'oxydation du CO par l'oxygène diminue. On retrouve bien le fait que l'or est employé pour cette réaction à basse température. L'activité des autres métaux suit l'ordre Pd > Pt > Ni > Co > Fe.

Les résultats obtenus sur Pt/TiO₂-P25 et Pd/TiO₂-P25, récapitulés dans la Figure 3.16, p.152, sont en accord avec les valeurs énoncées ici. En effet, sur ces échantillons, le palladium est plus actif que le platine à basse température. Les expériences sur le Co, le Fe et le Ni en catalyse thermique n'ont pas été réalisées, mais le Tableau 31 permet d'anticiper que la T_{100} mesurée sur Ni/TiO₂-P25 serait plus faible que sur Co/TiO₂-P25, elle même plus faible que sur Fe/TiO₂-P25.

L'énergie d'adsorption du CO sur les métaux les plus actifs est proche de celle de l'oxygène. Dans un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, il est important que l'un des réactifs n'empoisonne pas la surface, comme c'est le cas sur Fe, Co ou Ni où, en valeur absolue, $E_{ads}(CO) << E_{ads}(O)$. L'oxygène s'adsorbe très fortement et de manière stable sur le métal et empoisonne la surface, rendant plus difficile l'approche de CO et la réaction de manière générale.

L'important ici est de retenir que moins les réactifs sont fortement adsorbés, plus la température de réaction est basse. Une autre limite apparaît cependant : plus la température est basse, plus l'activation des réactifs est lente. D'autre part, il est plus favorable que les deux réactifs possèdent une énergie d'adsorption proche pour éviter que l'un d'eux n'empoisonne la surface.

Les expériences menées sur les photocatalyseurs M/TiO₂-P25 à 0,3% en masse montrent bien que sous illumination, avec la chaleur dégagée par la lampe, l'activité thermique des échantillons n'est pas négligeable (Figure 3.17, p.153). Mais même dans ces conditions, si le taux de conversion en

catalyse thermique à 313 K avoisine, voire dépasse, les 50%, en photocatalyse il est plus élevé : 100% (Tableau 20, p.150). Cette première expérience montre déjà que si les deux types d'activation, thermique et lumineuse, sont indissociables pour les réactions photocatalytiques d'oxydation du CO, la catalyse thermique seule à 313 K ne suffit pas à expliquer les taux de conversion obtenus en photocatalyse.

Les expériences menées sur l'échantillon contenant 3% en masse de Pt cette fois ne laissent plus de place au doute. Le taux de conversion en catalyse thermique sur 3% Pt/TiO₂ à 250 ppm de CO et 200 mL/min est nul (Figure 3.18, p.154). Or, dans des conditions plus dures (1000 ppm de CO, 400 mL/min), le taux de conversion relevé sur le même catalyseur sous illumination est de 34%. Les résultats obtenus en photocatalyse ne sont donc pas uniquement dus à l'activité en catalyse thermique des échantillons.

L'oxydation photocatalytique du CO est presque complète sur 0,3% Pd/TiO₂-P25 et sur 0,3% Pt/TiO₂-P25 à température ambiante (Tableau 19, p.140) alors que les T₁₀₀ mesurées sur ces catalyseurs en absence d'illumination sont respectivement de 337 K et 354 K (Figure 3.16, p.152). Les simulations présentées par T. Bligaard et al.¹⁰⁹ concluent qu'une plus faible énergie d'adsorption des réactifs mène à une température de réaction plus basse. **Selon cette théorie, la génération des paires e'/h⁺ sous UV-A modifie donc les constantes d'adsorption de l'un ou des deux réactifs à la surface du métal, ce qui conduit à une diminution de la température de réaction en catalyse thermique. De plus, même les dépôts de Co, Fe ou Ni, qui ne devraient être actifs thermiquement qu'à une température bien plus élevée, compte tenu de leur énergie d'adsorption de l'oxygène, n'ont pas une activité nulle à température ambiante sous illumination (Tableau 20, p.150)**

Pour expliquer cette nouvelle activité, il y a deux hypothèses :

- L'énergie d'adsorption du CO est diminuée
- L'énergie d'adsorption de l'oxygène est diminuée

Lorsque les électrons sont générés sur le TiO₂, ils migrent sur les particules métalliques pour maintenir l'équilibre de la jonction M/TiO₂. Dans la théorie de Blyholder⁹¹, cette accumulation d'électrons sur les particules métalliques renforce la rétro-donation du métal vers la molécule de CO ($d \rightarrow 2\pi^*$) et l'adsorption du CO est plus stable. Cette hypothèse n'est donc pas compatible avec la température de réaction plus faible sous illumination. On ajoutera également que les électrons ne s'accumulent pas sur les particules métalliques parce qu'ils sont consommés lors de la réduction de l'oxygène. Ainsi, il semble peu probable que l'adsorption du CO soit affectée par la photo-génération des charges.

Q. Li et al.⁸¹ montrent en revanche, sur Pt/TiO₂, que la génération d'électrons et leur utilisation sur les particules métalliques pour réduire l'oxygène facilitent l'adsorption dissociative de l'oxygène car O_2^- est moins stable que O_2 sur TiO₂ et qu'il se dissocie pour former des espèces oxydantes très réactives : O⁻_{ads} et O_{ads} (éq. 31 et 32). S. Hwang et al.¹⁶⁸, ainsi que A. Linsebigler et al.¹⁵⁸ arrivent à la même conclusion. Finalement, les espèces formées par la réduction de l'oxygène sont O⁻ et O₃⁻ (par la réaction 33) et H. Einaga et al.³³ montrent qu'elles sont stabilisées par la présence de particules métalliques.

Certaines études prouvent que la consommation d'oxygène est plus grande lorsqu'un métal est déposé sur TiO₂⁶⁷, sans formation importante d'eau oxygénée³⁵⁵. Il est donc fort probable que la

réduction de l'oxygène est catalysée par le métal pour former O⁻ et O₃⁻. Il semblerait donc que la photogénération des charges sous illumination UV-A et leur utilisation pour la réduction de l'oxygène cause une diminution de l'énergie d'adsorption des espèces oxygénées. Des données chiffrées pour confirmer cette hypothèse, qui reste la plus probable, manque cependant, de même que pour l'énergie d'activation de la réaction entre ces anions O⁻ et O₃⁻ et le CO (éq. 34 à 36).

Si les tests en catalyse thermique, à 0,3% en masse de métal, montrent qu'à basse température le Pd est plus actif que le Pt, les expériences menées en photocatalyse avec une concentration croissante de CO prouvent que sous illumination les deux métaux ont la même vitesse de réaction (Figure 3.5, p.141). De plus, à 3% et à teneur en CO plus élevée, les photocatalyseurs Pt/TiO₂-P25 se révèlent très largement plus actifs que Pd/TiO₂-P25 sous illumination UV-A à 0 %HR (Figure 3.12, p.147) alors même que, là encore, le palladium est plus actif thermiquement que le platine à cette teneur en métal (Figure 3.18, p.154). Ces résultats montrent que l'activation lumineuse est plus profitable, à basse température, aux catalyseurs à base de platine. **Cette plus forte activité sous UV-A trouve certainement son origine dans la capacité du platine à catalyser la réduction de l'oxygène plus efficacement que le palladium, ou que tout autre métal³⁵⁶.**

Le dépôt de particules métalliques permet une meilleure séparation des charges et une meilleure réduction de l'oxygène. Les anions O₂⁻ ainsi formés sont moins stables que O₂, ce qui favorise leur dissociation (éq. 31 à 33) et les espèces formées sont stabilisées par les particules métalliques³³. Le monoxyde de carbone est ensuite oxydé suivant les réactions 34 à 36 ⁸¹.

$$O_{2,ads} + e^- \rightarrow O_{2,ads}^- \tag{31}$$

$$CO_{ads} + O_{2,ads}^- \rightarrow CO_{2,ads} + O_{ads}^- \tag{34}$$

$$O_{2,ads}^{-} \rightarrow O_{ads}^{-} + O_{ads}$$
(32) $CO_{ads}^{-} \rightarrow CO_{2,ads}^{-}$ (35)

$$O_{ads}^{-} + O_{2,ads} \rightarrow O_{3,ads}^{-}$$
 (33) $CO_{ads} + O_{3,ads}^{-} \rightarrow CO_{2,gaz} + O_{2,ads}^{-}$ (36)

Les électrons photo-générés permettent donc d'activer l'étape déterminante de dissociation de l'oxygène pour l'oxydation du CO et de créer des espèces adsorbées moins fortement (plus réactives) : O⁻ et O₃⁻.

8.1.2 Influence de la taille des nanoparticules déposées sur TiO₂

En catalyse thermique, la dispersion des métaux est particulièrement importante. Les atomes de faible coordination sont des sites de réaction privilégiés pour l'oxydation du CO, en particulier pour l'adsorption dissociative de l'oxygène. La vitesse de réaction décroît exponentiellement avec la taille des particules (Figure 3.9, p.144). Ce résultat est confirmé par les données présentées ici. Si l'on s'intéresse aux photocatalyseurs Pt/TiO₂-P25, les images de MET montrent que la taille des particules augmente avec la teneur en métal (Figures 2.21 à 2.24, p.103). Lorsque ces échantillons sont testés pour l'oxydation photocatalytique du CO, on retrouve bien que les plus petites particules sont les plus actives lorsqu'on parle de vitesse de réaction par gramme de métal (Figure 3.8, p.144). Mais, ce que les catalyseurs perdent en activité spécifique, ils le compensent par un nombre de particules déposées plus élevé (Figure 3.7, p.143). Par contre, en catalyse thermique, l'échantillon à 0,3% en masse de platine,

caractérisé par des particules de petite taille et peu nombreuses, possède une T_{50} de 350 K, soit une vitesse de réaction de $3,3x10^{-2}$ mol/s/g_{métal} à 350K (Figure 3.17, p.153). Il se montre donc largement plus actif que celui à 3% de platine, caractérisé par des particules en plus grand nombre et de diamètre supérieur, pour lequel la vitesse de réaction à 350 K est nulle et la vitesse maximale atteinte est de $5,9x10^{-3}$ mol/s/g_{métal} à 423 K, l'expérience n'ayant pas été poursuivie à plus haute température (Tableau 21, p.154).

Ces résultats montrent que la catalyse thermique est nettement plus sensible à la taille des particules métalliques que la photocatalyse.

8.2 Catalyse de la réduction de l'oxygène et élimination de l'acétone sur M/TiO₂

La capacité qu'ont le platine et le palladium à catalyser la réduction de l'oxygène n'est pas seulement visible pour l'oxydation du CO, mais aussi pour celle des COV. L'essentiel des références évoquant une consommation accrue d'oxygène sur M/TiO₂ par rapport à TiO₂ seul sous illumination s'intéresse justement à l'oxydation de COV en phase liquide^{67.330.355.357.358}.

En phase gazeuse, à forte couverture, l'éthanol et l'acétone sont oxydés par les lacunes photogénérées sur le TiO₂ seul, puis, lorsque l'humidité est introduite dans le flux, une partie des molécules du COV est alors déplacée et ces deux polluants sont oxydés par les radicaux OH• et par l'oxygène réduit sur TiO₂, produits sur les zones où la couverture du COV a diminué^{330,357}. L'élimination des COV profite également de la réduction de l'oxygène par les électrons photo-générés.

K. Ikeda et al.³⁵⁵ montrent que l'oxygène réduit sur TiO₂ est transformé en H₂O₂, qui se dismute pour former deux radicaux OH•, mais la réduction de l'oxygène sur Pd/TiO₂ ne conduit pas à la formation de H₂O₂. On peut donc supposer, d'après les références précédemment citées, que les COV sont également oxydés par O⁻ et O₃⁻. M.D. Hernandez-Alonso et al.⁵⁶ proposent d'ailleurs un mécanisme faisant intervenir O⁻ dans l'élimination photocatalytique de l'acétone, d'après les intermédiaires de réaction identifiés par spectroscopie IR (éq. 58 à 60).

$$CH_3COCH_3 + O^- \to CH_3COCH_2 \bullet + OH^-$$
(58)

$$CH_3COCH_2 \bullet + O_2 \rightarrow CH_3COCH_2OO \bullet$$
 (59)

$$CH_3 COCH_2 OO \bullet + O^- \to CH_3 CHO + CO_2 + OH^-$$
(60)

M.C. Blount et al.⁶⁷ lient l'augmentation de la consommation d'oxygène à une meilleure élimination de l'acétone ainsi que de ses sous-produits. Et pour C. He et al.³⁵⁸, l'augmentation de la vitesse d'oxydation en phase liquide est proportionnelle à la capacité du métal déposé sur TiO₂ à réduire l'oxygène. Elle augmente dans l'ordre Cu<Au<Pt. Cette hiérarchie n'est pas sans rappeler celle établie par A. Wood et al.²⁰² pour la vitesse de consommation des électrons sur les métaux déposés sur ZnO. Les résultats présentés dans ce chapitre sont largement en accord avec ces conclusions.

On notera également qu'en présence de CO, une molécule qui consomme les anions O⁻ et O_3^- , le taux de conversion de l'acétone diminue (Figure 3.22, p.162) : il y a compétition entre l'acétone et le CO pour ces réactifs.

Si le dépôt de particules métalliques sur TiO₂ permet une meilleure séparation des charges, la

baisse du taux de conversion observée sur M/TiO₂ quand M=Co, Fe ou Ni, par rapport à TiO₂ seul montre bien que la capacité du métal à catalyser la réduction de l'oxygène est primordiale (Tableau 22, p.157). Les dépôts de particules métalliques sur TiO₂ occupent des sites réactifs¹³⁶ et divisent par trois les constantes d'adsorption et de réaction sur les sites Ti-OH⁵⁸. Pour maintenir une activité élevée, il faut donc que le métal assure une bonne séparation des charges et une bonne réduction de l'oxygène.

En plus d'assurer une meilleure séparation des charges, les dépôts métalliques participent aussi à l'oxydation de l'acétone en catalysant la réduction de l'oxygène pour former des espèces très oxydantes.

Par contre, à titre d'information, contrairement aux résultats de M.C. Blount et al.⁶⁷, le dépôt de particules métalliques n'affecte pas la sélectivité en CO₂ dans les expériences réalisées ici (Tableau 29, p.172).

8.3 Influence de l'humidité sur la photo-oxydation du CO sur M/TiO₂

En photocatalyse, les études de l'effet de l'humidité sur la photo-oxydation du CO sur Pt/TiO₂ sont rares. H. Einaga et al.³³ observent une diminution du taux de conversion en présence d'humidité. L'eau s'adsorbe sur le métal et il y a compétition d'adsorption entre le CO, H₂O et O₂. La vitesse de réaction diminue donc.

Une grande partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de cette compétition d'adsorption. Les résultats énoncés ci-dessus sont confirmés sur tous les métaux testés déposés sur TiO₂ : Pd, Ni, Fe, Co et Au, à l'exception notoire du platine lorsque la teneur en humidité ne dépasse pas environ 15 %HR (Tableau 20, p.150 et Figure 3.11, p.146). En effet, contrairement aux autres échantillons, l'activité sur Pt/TiO₂-P25 à 0,3% en masse est maintenue jusqu'à 15 %HR. Cet effet est plus marqué lors de l'étude sur 3% Pt/TiO₂-P25 à 1300 ppm de CO, avec une augmentation nette du taux de conversion jusqu'à 10 %HR, un palier jusqu'à 20 %HR, puis seulement ensuite une diminution du taux de conversion pour les taux d'humidité supérieurs. Un mécanisme particulier agit donc sur Pt/TiO₂-P25, faisant intervenir l'humidité de l'air.

L'eau s'adsorbe sur les métaux avec une énergie très faible, de l'ordre de la force d'une liaison hydrogène (23 kJ/mol)³⁵⁹. Pour se stabiliser, elle forme des réseaux étendus de molécules liées par les interactions O-H-O. Sur le platine, l'adsorption dissociative de l'eau n'est pas favorable (Tableau 31), pourtant, la présence de Pt-O en surface stabilise l'adsorption de l'eau et favorise sa dissociation (éq. 61). Les structures mixtes HO-H₂O sont alors nettement plus stables (E_{ads}= 134 kJ/mol)³⁶⁰, bien plus proche de l'énergie d'adsorption du CO ou de l'oxygène sur Pt (182 kJ/mol et 209 kJ/mol respectivement). Ainsi, l'adsorption de l'eau sur Pt devient compétitive avec celle du CO et de l'oxygène. La surface du métal est alors occupée par CO, O, HO et H₂O et par conséquent, la vitesse de réaction sur Pt/TiO₂-P25 devrait diminuer, comme sur le palladium ou l'or par exemple. Pourtant, jusqu'à 15 %HR au moins, elle se maintient sur 0,3% Pt/TiO₂-P25.

$$2H_2O_{ads} + O_{ads} \rightarrow 3OH_{ads} + H_{ads}$$
(61)

Une explication possible est que le CO, l'oxygène et l'eau sont effectivement en compétition. À l'origine, la surface n'est occupée que par du CO et de l'oxygène. Puis, quand l'humidité est introduite,

les domaines où le CO et l'oxygène sont présents à la surface du métal sont compressés. L'encombrement fait que les répulsions entre les adsorbats augmentent, ce qui les déstabilise et les rend plus réactifs. Dans un cas de figure similaire, lorsque le CO et l'oxygène sont adsorbés sur le métal, G. Ertl¹⁰⁶ indique que lorsque la pression partielle de CO augmente, la couverture du CO augmente également. Ainsi, l'énergie d'adsorption des atomes d'oxygène compressés diminue, ce qui les rend plus réactifs et l'énergie d'adsorption de la réaction passe de 100 kJ/mol à 49 kJ/mol. Dans nos conditions expérimentales (20% de O₂, 250 ou 1300 ppm de CO), la surface des particules est largement recouverte par les atomes d'oxygène. À l'introduction d'humidité, c'est donc essentiellement leur adsorption qui est perturbée par la compétition avec les molécules d'eau.

Ici, nous avons deux effets antagonistes : une molécule spectatrice diminue la vitesse de réaction par compétition d'adsorption et, dans le même temps, elle diminue aussi l'énergie d'activation de cette réaction, au moins jusqu'à une certaine teneur en humidité. Dans ce cadre, la légère activation observée sur 3% Pt/TiO₂-P25 à 1300 ppm, mais absente sur 0,3% Pt/TiO₂-P25 à 250 ppm, peut être due à la concentration plus élevée de CO. Plus la concentration des réactifs est importante, moins l'adsorption compétitive de l'eau a d'influence. **Plus que l'humidité relative, c'est donc la proportion de molécules d'eau dans le flux qui est déterminante**.

Cependant, on peut formuler une deuxième hypothèse, celle qu'un autre mécanisme est possible lorsque l'humidité est introduite dans le flux (éq. 27 et 28).

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{ads}$$
⁽²⁸⁾

Cette même réaction est envisagée sur Au/TiO₂ pour expliquer l'activation à très basse température de l'oxydation catalytique du CO. Pour M. Date et al.¹⁴³, une faible quantité d'eau est bénéfique à l'oxydation du CO, jusqu'à 6000 ppm, soit 18 %HR. Ce mécanisme est aussi celui proposé pour la réaction du gaz à l'eau sur Pt. H. lida et al.¹⁵⁴ estiment que le platine est particulièrement actif grâce à sa capacité à éliminer les formates produits (éq. 28). Ils ajoutent que les interactions fortes Pt-TiO₂ confèrent à ce composite une réactivité supérieure aux autres échantillons Pt/MO_x car le CO s'adsorbe alors moins fortement sur le platine.

Si la première hypothèse explique bien l'activation puis la désactivation à plus forte concentration d'eau, elle n'est pas spécifique au Pt et ne rend pas compte de la désactivation que manifestent les autres métaux. Mais si la deuxième hypothèse est correcte, et que la spécificité des particules de Pt est liée à leur capacité à éliminer les formates, on pourrait s'attendre à une activation croissante avec la teneur en groupements OH à la surface.

Un argument supplémentaire vient cependant appuyer cette deuxième hypothèse. L'élimination simultanée du CO et de l'acétone sur Pd et Pt/TiO₂-P25 apporte des résultats très intéressants en atmosphère sèche. L'oxydation de l'acétone produit de l'eau (Figure 3.2, p.136), de l'ordre de 1000 ppm, ou 3 %HR, pour 1800 ppm d'acétone consommé. Cette teneur en eau, nous l'avons montré (Figure 3.11, p.146), suffit à faire diminuer le taux de conversion du CO sur Pd/TiO₂-P25, mais pas sur Pt/TiO₂-P25. Pourtant, en présence d'acétone, le taux de conversion du CO diminue plus que par la seule action de l'humidité, en particulier sur le platine. Cela laisse penser que l'activation du Pt précédemment observée en présence d'humidité est due à la réaction entre CO_{ads} et OH_{ads}, mais seulement à la

périphérie des particules métalliques en interaction avec le support TiO₂. Lorsqu'on ajoute de l'acétone dans le flux gazeux, celui-ci s'adsorbe sur le TiO₂, y compris à proximité des particules métalliques. Le mécanisme des équations 27 et 28 est inhibé par annulation des interactions stabilisant OH_{ads} et COOH_{ads} à l'interface Pt-TiO₂, ce qui explique la désactivation plus importante que prévu sur Pt/TiO₂-P25. Cette hypothèse a également l'avantage d'expliquer que l'activation en atmosphère humide est limitée par la surface de contact entre les particules métalliques et le support. Il existe un seuil d'humidité, dépendant de la surface de contact Pt-TiO₂, à partir duquel les interactions stabilisantes sont maximales, et donc à partir duquel la vitesse de la réaction décrite dans les équations 27 et 28 est maximale. D'ailleurs, en oxydation simultanée du CO et de l'acétone, on remarque également une brusque augmentation du taux de conversion du CO lorsque, à l'introduction d'humidité dans le flux, les molécules d'acétone désorbent et libèrent la périphérie des particules métalliques.

En ce qui concerne Pd/TiO₂-P25, la baisse du taux de conversion en présence d'acétone s'explique essentiellement par la production d'eau lors de l'oxydation de cette molécule. Mais on voit également que la compétition entre l'acétone et le CO pour les anions O⁻ et O₃⁻ photo-générés diminue le taux de conversion du CO, ce qui explique cette diminution plus forte que prévue si l'on ne considérait que le facteur « humidité ».

Toujours est-il que sur les métaux purs déposés sur TiO₂-P25, les taux de conversion mesurés à 50 %HR sont plus faibles qu'en atmosphère sèche, très nettement d'ailleurs dans la plupart des cas. Et finalement, l'hypothèse la plus probable pour expliquer les résultats particuliers obtenus sur Pt/TiO₂-P25 est celle faisant intervenir un nouveau mécanisme d'oxydation du CO par les groupements hydroxyles (éq. 27 et 28).

8.4 Photo-oxydation simultanée du CO et de l'acétone sur M/TiO₂

Ce cas est déjà largement discuté dans la présentation des résultats (Section 4, p.161) et dans cette partie. Concrètement, lorsque les deux polluants sont mélangés dans le flux, leur taux de conversion diminue, à l'instar de ce qui a déjà été observé sur Pt/TiO₂ pour la photo-oxydation simultanée du benzène et du CO³².

Les expériences présentées ici permettent une meilleure compréhension des phénomènes conduisant à une conversion plus faible des polluants, le but étant, *in fine*, de préparer des catalyseurs qui y sont moins sensibles.

L'acétone est oxydé sur le TiO_2 et le CO sur les particules métalliques. Pourtant, la présence de l'un perturbe l'élimination de l'autre, et vice-versa (Figure 3.22, p.162 et Tableau 24, p.162). L'oxydation de l'acétone se fait principalement par les radicaux OH• et par les oxygènes réduits (O⁻ et O₃⁻), produits sur les particules métalliques. Ces derniers sont également consommés par l'oxydation du CO. La baisse du taux de conversion de ces deux molécules s'explique par cette compétition pour un même réactif.

À cela s'ajoute, pour le CO, le problème de la production d'eau lors de l'élimination de l'acétone. Sur tous les composites M/TiO₂-P25, l'humidité a une forte influence négative sur le taux de conversion de CO, sauf sur Pt/TiO₂-P25. Sur ce dernier, un mécanisme faisant intervenir des groupements hydroxyles à la périphérie des particules métalliques permet de maintenir le taux de conversion jusqu'à 20 %HR environ (éq. 27 et 28). Pourtant, en présence d'acétone, ce mécanisme semble bloqué sur Pt/TiO₂-P25, comme sur les autres dépôts métalliques. La production d'eau par l'oxydation photocatalytique de l'acétone réduit considérablement le taux de conversion du CO, en plus de la compétition pour les oxygènes réduits. À l'introduction d'humidité dans le flux, lorsqu'une partie de l'acétone désorbe et que la périphérie des dépôts métalliques est libérée, l'activité pour l'oxydation du CO sur Pt/TiO₂-P25 est partiellement recouvrée.

Lorsque le CO et l'acétone sont éliminés simultanément, il y a donc une compétition pour les oxydants O⁻ et O₃⁻ et un encombrement, par l'acétone, des sites stabilisants les intermédiaires de l'oxydation du CO et les groupements hydroxyles à la périphérie des particules métalliques.

8.5 Origine de la synergie observée sur les alliages M_xPt_{1-x}

Les alliages métalliques sont largement plus étudiés en électro-catalyse qu'en photocatalyse^{86.273}. Dans ce domaine, la combinaison de deux métaux est employée pour obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées pour certaines réactions, ou pour favoriser la sélectivité pour un produit³⁶¹. Ils sont surtout étudiés de manière théorique pour prédire les propriétés des associations de métaux en vue d'une réaction particulière²⁸⁴.

Les caractérisations (Chapitre 2) et les expériences en photocatalyse (Chapitre 3) sont discutés dans cette partie à l'aide des concepts présentés dans le Chapitre 1 pour déterminer la structure des alliages formés et pour expliquer les synergies observées lors de l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide.

8.5.1 Structure des particules

La théorie prédit une ségrégation du palladium à la surface des agrégats de PdPt pour en minimiser l'énergie²⁴³. Cependant, l'expérience montre qu'il est possible de créer des structures hors équilibre²⁵³ et B. Veisz et al.²⁵⁸ ont formé des alliages PdPt par réduction chimique où les atomes sont répartis aléatoirement dans la structure et, après calcination, les particules se réorganisent pour atteindre une conformation plus stable après calcination : les atomes de palladium migrent à la surface. Au cours de cette thèse, la structure des particules synthétisées a été étudiée par trois méthodes : XPS, HAADF-STEM et adsorption du CO suivie par spectroscopie IR.

Premièrement, la Figure 2.50, p.119, montre la composition de la surface des particules en Pd, en fonction de la composition nominale de l'alliage en Pd, mesurée en XPS. La composition en surface est très proche de celle du bulk. Cependant, comme l'épaisseur sondée par les photons X et la taille des particules sont semblables (~ 1,5 nm contre ~ 2,5 nm), les informations enregistrées ne concernent pas nécessairement que la surface, dont l'épaisseur est estimée à 0,7 nm²⁵¹.

Deux études plus complètes ont alors été entreprises. En HAADF-STEM, une méthode d'interprétation qualitative des contrastes atomiques est initiée. Si elle manque encore de précision, les résultats obtenus démontrent que les deux éléments, le platine et le palladium, sont présents à la surface des particules Pd₂₀Pt₈₀ déposées à 3% sur TiO₂-P25. Des zones plus brillantes alternent avec d'autres plus sombres. On en déduit que la répartition du palladium n'est pas ordonnée comme on pourrait l'attendre en cas de ségrégation (Figure 2.47, p.115). L'image HAADF-STEM simulée d'une

particule où le palladium est ségrégé à la surface est donnée en comparaison (Figure 2.41, p.112).

Le suivi de l'adsorption du CO par spectroscopie IR aboutit à la même conclusion. Le découplage des fréquences de vibration est le signe que les deux métaux sont en surface et que l'élément minoritaire ne forme pas des îlots à la surface des particules constituées de l'élément majoritaire (Figure 2.61, p.127). Ce découplage est dû à l'effet de dilution, présenté dans le Chapitre 1, p.63. De plus, l'apparition d'un pic d'adsorption pontée du CO sur les sites Pd₂ pour les compositions contenant strictement plus de 60% de Pd est la preuve que les sites Pd₂ n'apparaissent que pour les plus fortes teneurs en palladium. C'est l'effet de site. Les atomes de palladium sont donc dispersés aléatoirement dans une surface de Pt.

La connaissance de la structure des dépôts est très importante pour comprendre les résultats photocatalytiques obtenus. Les alliages PdPt préparés par réduction chimique ne présentent donc pas de ségrégation comme l'avaient également observé B. Veisz et al.²⁵⁸. On notera également que les mesures faites en MET montrent que le diamètre des particules alliées est légèrement supérieur à celles ne contenant qu'un seul métal à teneur égale (Tableau 15, p.107).

Les caractérisations présentées dans le Chapitre 2 permettent de conclure que les particules préparées par dépôt chimique sur TiO₂-P25 ne présentent pas de ségrégation particulière et que les atomes de palladium sont dispersés aléatoirement dans une surface de platine.

8.5.2 Propriétés (photo)catalytiques

Pour identifier les causes de la synergie, entre le Pd et le Pt dans les alliages Pd_xPt_{1-x}, responsable de la stabilité du taux de conversion du CO en atmosphère humide, les liens entre les propriétés des alliages, mesurées par différentes méthodes de caractérisations, et les résultats (photo)catalytiques sont discutés ici. Afin de mieux comprendre les phénomènes en atmosphère humide, la bibliographie des alliages M_xPt_{1-x}, développée essentiellement en électro-catalyse, est largement utilisée.

Caractérisations

La théorie prévoit que l'alliage de deux métaux confère aux nouvelles particules des propriétés intermédiaires ou améliorées³⁶². Les dépôts Pd_xPt_{1-x} déposés à 3% sur TiO₂-P25 présentent effectivement des résultats très intéressants lors des différentes caractérisations.

Premièrement, ces alliages sont réductibles, en TPR, à des températures plus basses que les métaux les constituants pour $0 \le x < 0.7$. Ceci dénote une activité accrue pour l'oxydation de l'hydrogène selon la réaction 51. Et qui dit température de réaction plus basse, dit énergie d'adsorption des réactifs plus faible. On en conclut donc que les alliages adsorbent l'hydrogène moins fortement que les particules mono-métalliques.

$$MO_x + 2x H_{ads} \rightarrow M + xH_2O \tag{51}$$

La température de désorption du CO, en TPD-CO, suit la même tendance en fonction de la composition des particules bi-métalliques. Elle est plus faible sur Pd_xPt_{1-x} que sur Pd ou Pt seuls (Figure 2.59, p.124). Cela traduit une énergie d'adsorption du CO plus basse à la surface des alliages.

En accord avec la théorie de T. Bligaard et al.¹⁰⁹, **une énergie d'adsorption plus basse de l'un des réactifs amène une réactivité plus importante à basse température**. Les premières molécules de CO₂, en TPD-CO, sont ainsi détectées à plus basse température sur les alliages que sur les métaux purs, signe de leur plus grande activité à basse température pour l'oxydation du CO (Figure 2.60, p.126).

Catalyse thermique

En oxydation catalytique du CO sur 0,3% Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25, on confirme d'ailleurs ce que préfiguraient les caractérisations TPD-CO. Les T₅₀ et T₁₀₀ enregistrées pour les alliages sont plus basses que pour les particules mono-métalliques (Figure 3.17, p.153).

On en conclut que l'alliage du platine et du palladium rend les particules métalliques plus actives pour l'oxydation du CO à basse température car elles adsorbent moins fortement le CO. D'après les résultats en catalyse thermique, les compositions pour lesquelles x est compris entre 0,4 et 0,8 sont celles pour lesquelles l'oxydation du CO est la plus favorisée à basse température.

<u>N.B.</u> : En comparant les résultats de la Figure 3.17, du Chapitre 3, et de la Figure 2.59, du Chapitre 2, il ne faut pas oublier que les tests catalytiques sont effectués à 0,3% en masse de métal tandis que les caractérisations sont réalisées sur les échantillons en contenant 3%, ce qui peut expliquer les quelques différences obtenues pour les compositions les plus actives.

L'adsorption plus faible du CO et de l'hydrogène sur Pd_xPt_{1-x} est due aux effets électroniques liés à la formation de l'alliage. D'après le modèle de B. Hammer et J. Norksov¹¹⁴, il existe une corrélation entre l'énergie d'adsorption des molécules et la position du centre de la bande d des métaux. Plus il est loin du niveau de Fermi, moins les adsorptions sur ce métal sont fortes. Lors de l'alliage de différents éléments, divers facteurs, comme le recouvrement orbitalaire et la réhybridation, tendent à diminuer le niveau d'énergie de la bande d et à réduire la largeur de cette bande^{268.279}. La densité électronique est renforcée autour des liaisons hétéro-métalliques (bande sp), au détriment de la bande d et les électrons des particules bi-métalliques sont moins disponibles pour adsorber des molécules (Chapitre 1, p.62).

A. Groß³⁶² prédit ainsi que l'alliage d'un métal réactif avec un petit paramètre de maille avec un métal inerte avec un paramètre de maille plus grand produit un nouveau métal dont les propriétés pour la réaction visée sont meilleures que celles obtenues sur les métaux séparés. Dans le cas inverse, où le paramètre de maille du métal actif est supérieur à celui de l'inerte, on forme un nouveau métal possédant des propriétés intermédiaires.

La connaissance des propriétés des alliages permet la création de matériaux nouveaux adaptés à une réaction donnée. Ici, l'adsorption du CO est plus faible sur les alliages, ce qui permet son oxydation à plus basse température.

Photocatalyse et humidité

L'oxydation photocatalytique du CO est une réaction d'oxydation thermique photoassistée. La réactivité de l'oxygène est accrue par sa réduction par les électrons photo-générés et ainsi, l'énergie d'activation de l'oxydation du CO est abaissée par l'illumination UV-A de M/TiO₂. Les observations faites en catalyse thermique sont donc toujours valables ici. Par rapport aux métaux purs,

l'oxydation du CO est facilitée sur les alliages par une plus faible énergie d'adsorption du CO. Ces deux effets se combinent pour diminuer l'énergie d'activation de la réaction.

Les alliages Pd_xPt_{1-x} ont été particulièrement étudiés ici pour les propriétés inédites dont ils font preuve en présence d'humidité. Le Tableau 20, p.150, récapitule les taux de conversion obtenus sur différents métaux et alliages déposés sur TiO₂-P25 pour l'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère sèche et en atmosphère humide. Les particules les plus actives dans ces deux conditions sont les alliages Pd_xPt_{1-x} pour 0,3≤x≤0,6. On remarquera également que l'ajout de Pt aux métaux moins nobles (Co, Fe, Ni) leur confère la faculté particulière d'être activés en atmosphère humide, mais nous y reviendrons. Ces deux phénomènes ne sont pas répertoriés, et encore moins expliqués, en photocatalyse. Des hypothèses peuvent être formulées néanmoins à partir des résultats publiés en électro-chimie.

Compte tenu de l'absence presque totale d'effet de l'humidité sur les alliages Pd_xPt_{1-x} pour 0,3≤x≤0,6 (Tableau 20, p.150 et Figure 3.15, p.151), la première hypothèse est que la formation des alliages rend l'empoisonnement de la surface très faible comparé aux particules mono-métalliques. De plus, les caractérisations avant test ont montré que la surface est vraisemblablement composée d'atomes de Pd et de Pt répartis aléatoirement. Les compositions proches de Pd₅₀Pt₅₀ sont donc caractérisées par de plus fortes interactions Pd-Pt car ils sont statistiquement mieux mélangés. L'origine de la synergie est donc certainement à chercher dans les interactions Pd-Pt et leur influence sur l'adsorption de l'eau à la surface des alliages.

S. Mukerjee et al.³⁶³ rapportent une plus forte activité des alliages Pt-M, où M= Ni, Co ou Cr, pour la réduction électro-catalytique de l'oxygène. Les caractérisations EXAFS et XANES permettent de l'expliquer par l'inhibition de la formation de Pt-OH au cours de la réaction. Comme pour l'adsorption du CO, dans notre cas, l'absence de liaisons Pt-OH s'explique par la réhybridation des bandes, à cause d'une diminution de la distance moyenne Pt-Pt.

J. Zhang et al.³⁶⁴ s'appuient sur ces résultats pour justifier l'augmentation de la réduction électrocatalytique de l'oxygène sur des nanoparticules de PdPt et sur du Pt déposé sur Pd(111). Dans ce cas, plus proche du nôtre, la diminution des interactions Pt-OH à cause de l'alliage est également évoqué. De plus, ils notent que le Pt, dans PdPt, est plus difficile à oxyder à cause de la réhybridation des bandes. Ce résultat va dans le même sens que celui des caractérisations TPR des alliages Pd_xPt_{1-x} déposés sur TiO₂-P25 (Figure 2.57, p.122). On notera que B. Lim et al.³⁶⁵ évoquent également une réduction accrue de l'oxygène sur PdPt.

A.B. Anderson³⁶⁶ met en avant que sur Pt(111), les sites actifs pour la réduction de l'oxygène sont ceux qui adsorbent les hydroxyles le moins fortement. Et enfin, M. Watanabe et al.³⁶⁷ et L. Luo et al.³⁶⁸ expliquent que l'augmentation de la vitesse d'oxydation du CO sur Pt-Ru est due à un mécanisme bi-fonctionnel. Dans l'alliage, l'adsorption des groupements OH est favorisée sur le Ru et défavorisée sur Pt. Les atomes de Ru protègent donc les sites de Pt qui restent libres pour l'adsorption du CO. Ensuite, l'oxydation se produit par réaction entre les OH et le CO (éq. 27). Les atomes de Ru au voisinage de ceux de Pt fournissent les groupements OH pour l'oxydation du CO. M.T.M. Koper et al.³⁶⁹ précisent que l'oxydation électro-catalytique du CO est d'autant plus favorisée que le Ru adsorbe fortement les groupements OH, pour protéger le platine, et que le Pt adsorbe faiblement le CO, pour une plus grande réactivité.

Par contre, dans les résultats présentés dans la Figure 3.15, p.151, l'absence notoire d'activation de la photo-oxydation du CO avec une humidité croissante montre clairement que **ce n'est pas le mécanisme en jeu sur les alliages PdPt**. L. Luo et al.³⁶⁸ expliquent que dans le cas de ces particules bi-métalliques, en électro-catalyse, l'eau s'adsorbe à la surface de l'alliage PdPt, préférentiellement sur les atomes de Pd et désorbe lorsque le potentiel est porté de -0,02 à 0,00 V dans une solution saturée en CO. Il y a compétition d'adsorption entre les deux molécules et l'adsorption du CO, lorsque le potentiel change, cause la désorption des molécules d'eau.

Ces articles permettent donc de formuler l'hypothèse que sur PdPt, l'adsorption de l'eau sur les atomes de Pt est défavorable et que sous illumination, et en présence de CO, les molécules d'eau adsorbées sur l'alliage désorbent. Ainsi, sur les particules où les deux métaux sont le mieux mélangés, l'influence de l'eau sur la photo-oxydation du CO est négligeable.

La synergie mise au jour par les expériences d'oxydation photocatalytique du CO en atmosphère humide sur Pd_xPt_{1-x}/TiO_2 -P25 trouve donc son origine dans la modification du centre de la bande d. La formation de particules où les deux éléments sont répartis de façon homogène est essentielle. Les propriétés d'adsorption des deux métaux sont diminuées par la réhybridation des bandes. Le CO et l'oxygène sont moins fortement ancrés à la surface de l'alliage, mais surtout, l'adsorption de l'eau semble annihilée. Ainsi, pour les alliages Pd_xPt_{1-x} avec $0,3 \le x \le 0,6$, l'humidité n'affecte pas le taux de conversion du CO. La bibliographie est riche d'exemples où les alliages PdPt sont plus actifs que le Pt ou le Pd pris séparément : pour la réaction du gaz à l'eau³⁷⁰, l'oxydation du méthane^{371.372}, l'oxydation sélective du CO³⁷³ ou pour la résistance à l'empoisonnement par le soufre³⁷⁴, etc.

En ce qui concerne les alliages MPt (où M=Co, Fe ou Ni), les travaux de S. Mukerjee et al.³⁶³ laissent penser que l'activation observée est bien due à un procédé semblable à celui décrit par M.T.M. Koper et al.³⁶⁹ sur PtRu. Les atomes de Co, de Fe ou de Ni protègent ceux de platine de l'adsorption de groupements hydroxyles et l'oxydation du CO se fait par le mécanisme des équations 27 et 28.

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads}$$
 (27)

$$COOH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_{2,gaz} + H_2O_{gaz}$$
⁽²⁸⁾

On parle alors de **mécanisme bi-fonctionnel**. Les atomes de platine adsorbent le CO tandis que les atomes de M, où M=Co, Fe, Ni ou Ru, adsorbent l'eau sous la forme de groupements hydroxyles. Une proposition de mécanisme est illustrée dans la Figure 3.38, ci dessous.



Figure 3.38: Proposition de mécanisme bi-fonctionnel pour l'oxydation du CO sur un alliage $M_x Pt_{1-x}$ (où M= Co, Fe, Ni ou Ru)

La Figure 3.22, p.162, et le Tableau 24, p.162, montrent également que les alliages Pd_xPt_{1-x}

déposés sur TiO₂-P25 à 0,3% en masse sont de très bons catalyseurs pour l'oxydation simultanée du CO et de l'acétone. Non seulement l'eau produite lors de l'oxydation de l'acétone ne perturbe pas l'oxydation du CO sur les dépôts bi-métalliques, mais il semblerait également que la génération de O⁻ et O₃⁻ soit favorisée sur Pd_xPt_{1-x}. À ce sujet, V.A. Bogdanovskaya et al.³⁷⁵ confirment que la modification des distances inter-atomiques dans les alliages favorise la réduction de l'oxygène, comme on l'a déjà vu dans d'autres articles auparavant^{364,365}. Ces alliages Pd_xPt_{1-x} sont de meilleurs catalyseurs de la réduction de l'oxygène que les métaux seuls. Et effectivement, le taux de conversion de l'acétone se maintient à 100% dans ces conditions expérimentales (250 ppm de CO, 1800 ppm d'acétone, 0 ou 50% d'humidité relative, à 200 mL/min) malgré la consommation de ces anions par l'oxydation du CO, ce qui n'est pas le cas sur Pd ou Pt (Figure 3.22, p.162). On peut voir là aussi l'effet de la diminution du niveau du centre de la bande d^{114.284.376}.

8.6 Caractérisations après test

Lorsque l'on s'intéresse au bilan carbone des réactions menées dans cette étude, on remarque que lors de l'oxydation photocatalytique du CO, dans tous les cas, on relève une sélectivité d'environ 66% en CO₂. L'augmentation de la teneur en CO ou en humidité relative et la nature du métal déposé ne modifient pas significativement cette valeur (Tableaux 27 et 28, p.171). La sélectivité en CO₂ de l'oxydation photocatalytique de l'acétone est nettement plus faible, autour de 10% et elle évolue peu selon les conditions expérimentales (Tableau 29, p.172). Dans les deux cas, aucun intermédiaire réactionnel n'est détecté dans le flux de sortie, mis à part du CO en faible quantité lors de l'oxydation de l'acétone sur TiO₂-P25 en atmosphère sèche.

Les analyses ATG-IR et XPS après tests n'ont pas permis de mettre en évidence l'adsorption d'une grande quantité d'intermédiaires adsorbés sur les photocatalyseurs après 48h ou 21h de réaction. En ATG-IR, la perte de masse des échantillons est très faible et les molécules désorbées peu concentrées dans le gaz vecteur (Figure 3.26, p.174 et Figures 3.28 et 3.29, p.177). Leur identification par spectroscopie IR est donc difficile. Plusieurs évènements sont identifiés :

- ◆ 310 K : désorption oxydante d'espèces carbonées hydrogénées (sous forme de CO₂ et H₂O), que l'on observe uniquement sur les catalyseurs ayant subi l'oxydation du CO
- 400-420 K : désorption d'eau physisorbée, que l'on observe surtout après avoir mis les matériaux en contact avec l'acétone en milieu humide. On peut aussi supposer qu'il s'agit, ici, de la désorption d'eau accompagnant la désorption oxydante d'un intermédiaire de réaction de l'acétone, puisqu'elle s'accompagne de la désorption de CO₂ et de CH_x (alcanes ou aldéhydes)
- 450 K : désorption d'eau physisorbée que l'on observe principalement après oxydation de l'acétone en atmosphère sèche. Cette perte de masse n'étant pas accompagnée, par ailleurs, par une désorption de CO₂ ou de CH_x, et étant présente également sur le témoin avant test photocatalytique, nous pouvons l'attribuer de manière sûre à de l'eau adsorbée à la surface du TiO₂
- 570 K : désorption d'eau chimisorbée sur les défauts ou les lacunes des cristaux de TiO₂
- 720-740 K : cette perte de masse n'apparait que sur les matériaux ayant été en contact avec le

CO. Elle est de plus accompagnée d'un dégagement de CO₂ et de CH_x. Là encore, nous pouvons l'attribuer à la **désorption de composés carbonés et hydrogénés**, en interaction bien plus forte avec la surface que ceux identifiés vers 310 K

Les caractérisations XPS des échantillons après test n'apportent malheureusement pas beaucoup d'informations. L'intensité relative des pics du carbone 1s est plus forte avant qu'après test photocatalytique (Tableau 30, p.183). Il semblerait que le carbone de contamination soit éliminé pendant l'oxydation photocatalytique des polluants et qu'il n'y ait pas de dépôt significatif de nouvelles espèces carbonées à la surface des photocatalyseurs, ce qui est conforme avec le fait qu'aucune désactivation n'a été observée, même pour les réactions menées sur plusieurs jours. L'intensité relative des pics de l'oxygène n'évolue pas significativement avec les conditions expérimentales. On remarque cependant qu'après oxydation du CO, la contribution liée à Ti-OH diminue (Figure 3.34, p.182), en accord avec l'absence de désorption d'eau à 473 K en ATG-IR. L'analyse de l'évolution des pics Pd 3d et Pt 4f nous apprend également que les métaux sont plus réduits après oxydation photocatalytique du CO (Figure 3.37, p.185). Mais, cette réduction est uniforme pour toutes les compositions des alliages. Ainsi, ce résultat ne permet pas de révéler une caractéristique particulière des particules bi-métalliques par rapport à celles constituées d'un seul métal.

La sélectivité en CO₂ des réactions d'oxydation du CO et de l'acétone n'est pas totale. Ces expériences ont mis en évidence la présence d'espèces carbonées, mais en faible quantité. Il est donc certain que des sous-produits sont émis en phase gazeuse au cours de l'élimination photocatalytique du CO et de l'acétone, dans la configuration du réacteur utilisée et dans les conditions expérimentales choisies. Les analyses XPS ont mis en évidence que les particules métalliques sont réduites au cours de l'oxydation photocatalytique du CO, sans pour autant démontrer que les différences de réductibilités mesurées en TPR (Figure 2.57, p.122) jouent un rôle. La fameuse synergie dont font preuve les alliages ne tient donc pas au degré de réduction des particules métalliques en atmosphère humide.

En résumé...

- L'oxydation catalytique du CO est une réaction photo-assistée
- Sous illumination, cette réaction est moins sensible à la taille des particules qu'en catalyse thermique
- ◆ Les électrons photo-générés conduisent à la formation de O⁻ et O₃⁻, deux espèces très oxydantes
- Les atomes d'oxygène réduits participent aussi bien à l'oxydation du CO qu'à celle de l'acétone
- Un mécanisme propre à Pt/TiO₂, faisant intervenir l'eau, explique son activité particulière à faible taux d'humidité
- Les particules de Pd_xPt_{1-x} déposées sur TiO₂-P25 ne présentent pas de ségrégation d'un métal à la surface
- Les deux métaux semblent répartis aléatoirement dans les particules métalliques
- De cette organisation découlent des propriétés nouvelles liées à la réhybridation des bandes, qui cause la diminution du niveau du centre de la bande d et donc la diminution des énergies d'adsorption du CO, de l'oxygène et de l'eau
- Le maintien du taux de conversion du CO sur Pd_xPt_{1-x}/TiO₂-P25 s'explique donc par une dynamique d'adsorption modifiée à la surface de ces alliages qui favorise l'adsorption du CO et de l'oxygène plutôt que celle de l'eau
- Les compositions les plus actives en atmosphère humide sont celles proches de Pd₅₀Pt₅₀, lorsque les deux métaux sont le mieux mélangés à la surface
- En revanche, l'alliage du Pt à un autre métal moins noble (Co, Fe ou Ni) favorise le mécanisme où le CO est oxydé par les groupements OH.
- Leur activité est d'autant plus élevée que le platine adsorbe faiblement le CO et que l'autre métal adsorbe fortement les groupements hydroxyles
- L'empoisonnement de la surface par des espèces carbonées est faible

Conclusion générale

Conclusion générale
Ce travail de thèse, consacré au thème général de la dépollution de l'air intérieur, s'applique à étudier, en particulier, l'importance des dépôts métalliques sur le photocatalyseur, le dioxyde de titane, dans le processus de dégradation des molécules d'acétone et de monoxyde de carbone en phase gazeuse.

La photocatalyse d'oxydation connaît actuellement un fort développement, tiré par les applications en dépollution et, plus récemment, dans le domaine de l'énergie. Cette technique, capable d'éliminer des concentrations faibles, voire très faibles, de polluants est de plus en plus appliquée pour traiter l'air intérieur des habitations et des bureaux. Le TiO₂ est également à l'étude comme additif dans les revêtements routiers ou dans les matériaux de construction pour réduire la pollution urbaine liée aux véhicules.

L'air intérieur est caractérisé par une température moyenne de 293 K, une humidité relative élevée, comprise entre 40 et 70%, et un mélange de nombreux polluants à faible concentration, essentiellement des composés organiques volatils (COV), mais aussi des sous-produits de combustion, dont le monoxyde de carbone (CO). Deux molécules cibles sont choisies : l'acétone et le monoxyde de carbone. La première est représentative des composés organiques volatils, par ses interactions avec le photocatalyseur et par les sous-produits générés lors de son élimination. Le CO est, quant à lui, un gaz mortel, que l'on rencontre également fréquemment dans l'air et qui peut aussi être émis lors de la dégradation photocatalytique des COV.

Conclusion

Les résultats préliminaires rappellent que l'oxydation photocatalytique de ces deux molécules est très différente. Si l'acétone est efficacement éliminé sur TiO₂-P25 sous illumination UV-A, en atmosphère sèche ou humide, ce même matériau n'est pas en mesure d'oxyder le CO dans les mêmes conditions. Dans ce cas, un dépôt métallique est nécessaire pour catalyser l'oxydation du CO.

La principale difficulté rencontrée sur ce thème de la dépollution en atmosphère confinée, tel qu'il est abordé, est l'influence de l'humidité sur l'oxydation photocatalytique du CO. Ce problème a conduit à une étude poussée de cette réaction sur M/TiO₂, en particulier en atmosphère humide évidemment. Les enseignements que l'on tire de cette étude sont ensuite appliqués à l'oxydation photocatalytique simultanée de plusieurs polluants.

Photo-oxydation du CO sur les composites M/TiO₂ : une oxydation thermique photo-assistée.

À température ambiante, l'étape déterminante de la réaction entre le monoxyde de carbone et l'oxygène est l'adsorption dissociative de ce dernier. Sous illumination, des paires électrons/lacunes sont créées dans le matériau semi-conducteur. Les particules métalliques piègent les électrons photogénérés, qui participent ensuite à la réduction de l'oxygène adsorbé sur le métal. L'oxygène réduit ainsi formé est moins stable et se dissocie, formant des espèces très réactives : O⁻ et O₃⁻. Leur adsorption à la surface du métal est moins forte que celle de l'oxygène moléculaire ou atomique et elles réagissent avec le CO pour former du CO₂ à plus basse température. Les métaux les plus adaptés pour cette réaction sont ceux qui conjuguent une adsorption faible de l'oxygène et une forte réactivité pour sa réduction. Le platine rassemble le mieux ces deux critères. De plus, l'oxydation thermique du

Conclusion générale

CO est particulièrement sensible à la taille des particules. Il est montré dans ce travail que grâce à la photocatalyse, cette sensibilité est largement réduite. La photo-génération d'électrons et leur utilisation pour réduire l'oxygène abaisse la température d'oxydation du CO.

Particules métalliques et oxydation de l'acétone : génération d'oxydants supplémentaires.

De la même manière, les dépôts métalliques les plus actifs pour la réduction de l'oxygène sont aussi ceux qui catalysent le mieux l'oxydation de l'acétone. Deux types de sites ont été identifiés, dans la bibliographie, pour l'oxydation de l'acétone sur TiO_2 : Ti^{4+} et Ti-OH. Le dépôt de particules métalliques, nécessaire à la photo-oxydation du CO, diminue fortement la réactivité des sites Ti-OH. Cela se traduit par une baisse de la vitesse de réaction sur les échantillons M/TiO₂-P25 lorsque le métal n'exacerbe pas la réactivité de l'oxygène (M=Co, Ni, Fe). Par contre, avec les métaux plus actifs pour cette dernière réaction (Pd, Pt et alliages à base de Pt), l'activité pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone est accrue. Les anions O⁻ et O₃⁻ issus de la photo-réduction de l'oxygène sur ces métaux participent à l'oxydation de l'acétone.

Oxydation photocatalytique en atmosphère humide : compétition d'adsorption

Les résultats exposés pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone confirment certaines conclusions déjà exposées dans la littérature : la **compétition d'adsorption entre l'eau et l'acétone**, mise en évidence par la désorption du COV pré-adsorbé lorsque l'humidité dans le flux est augmentée, est **compensée** par la **production en plus grand nombre de radicaux hydroxyles issus de l'oxydation de l'eau adsorbée**.

La photo-oxydation du CO sur M/TiO₂ est par contre sévèrement affectée par la compétition d'adsorption entre l'eau et les réactifs sur les mêmes particules métalliques. Sur tous les composites M/TiO₂, à l'exception du platine, une baisse importante du taux de conversion se produit dès l'introduction de quelques pourcents d'humidité relative. Ceci est à mettre sur le compte d'une compétition d'adsorption entre les réactifs, CO et O₂, et l'eau, à la surface des particules métalliques, même si l'eau s'adsorbe préférentiellement sur TiO₂. Bien que faible, l'adsorption de l'eau sur les métaux est stabilisée par la capacité qu'ont ces molécules à créer un réseau de liaisons hydrogène. **Ainsi, l'introduction d'humidité dans le flux réactionnel limite fortement la vitesse de réaction par empoisonnement de la surface par les molécules d'eau.**

Pourtant, **sur Pt/TiO₂-P25**, **cette désactivation n'intervient pas avant des taux d'humidité relative plus élevés**, entre 15 et 20%. Un mécanisme est proposé pour expliquer ce phénomène. Il fait intervenir des groupements hydroxyles dans l'oxydation du CO, dans une réaction proche de celle du gaz à l'eau, avec formation d'un formate comme intermédiaire. L'absence d'un tel mécanisme sur les autres métaux n'est pas élucidée. La capacité du Pt à former et éliminer les formates est certainement primordiale.

Alliages de platine et de palladium : propriétés inédites

Mais surtout, un effort important a été fourni pour synthétiser et caractériser des matériaux insensibles à cette compétition d'adsorption. Pour cela, des alliages à base de platine ont été réalisés, d'abord avec du palladium (Pd_xPt_{1-x}).

Une méthode de caractérisation prometteuse de ces alliages a été initiée. À terme, elle devrait permettre de déduire la composition des colonnes atomiques formant les particules alliées à partir des intensités mesurées en HAADF-STEM. À l'aide de simulations numériques, des images HAADF-STEM de particules de composition et de géométrie connues ont été générées. Elles servent de repère à l'interprétation des images réelles obtenues sur des particules de Pd₂₀Pt₈₀ déposées à 3% sur TiO₂-P25. Cette nouvelle méthode montre que la surface des particules ne présente pas de ségrégation et que les deux types de métaux la compose de manière aléatoire, ce qui est particulier à la méthode de synthèse utilisée, par réduction chimique simultanée des deux précurseurs métalliques, à température ambiante. Les conclusions des expériences menées par adsorption du CO suivie par spectroscopie IR confirment ce résultat : **les deux métaux sont en surface et leur concentration suit celle de la composition des alliages**.

Les tests photocatalytiques ont révélé que les alliages PdPt déposés sur TiO₂ ont une sensibilité plus faible à l'humidité, en particulier pour les compositions proches de Pd₅₀Pt₅₀. Les caractérisations de ces alliages par XPS, HAADF-STEM et adsorption du CO suivie par spectroscopie IR ont permis de révéler qu'ils possèdent une structure non-ségrégée où les éléments semblent répartis aléatoirement.

En TPR et TPD-CO, la **température de réduction plus faible des alliages** et leur **énergie d'adsorption du CO plus basse** indique que leur réactivité est modifiée par rapport aux métaux purs les composant. La création de liaisons hétéro-métalliques, les modifications des distances M-M et le recouvrement des orbitales impliquent une r**éhybridation des bandes**. La bande sp se peuple au détriment de la bande d, responsable de la réactivité des métaux. Son énergie s'éloigne du niveau de Fermi et les électrons la composant sont alors moins disponibles et l'adsorption sur les alliages est par conséquent plus faible. Et ainsi, dans le modèle de Bligaard, elles sont <u>plus</u> réactives à basse **température**. Ceci est confirmé par la température de formation du CO₂ plus faible en TPD-CO, comme en catalyse thermique.

Cette modification des capacités d'adsorption des métaux est le point clé permettant d'expliquer l'activité inhabituelle de ces alliages pour la photo-oxydation du CO en atmosphère humide. Les résultats obtenus en atmosphère humide mettent en évidence le fait que plus il y a de liaisons Pd-Pt au sein de l'alliage, moins celui-ci adsorbe l'eau. Ainsi, pour les compositions Pd_xPt_{1-x} pour lesquelles $0,3 \le x \le 0,7$, l'adsorption de l'eau en présence de CO est complètement supprimée et le taux de conversion du polluant à éliminer est indépendant de l'humidité relative.

Élimination simultanée du CO et de l'acétone

Ce résultat est particulièrement important pour l'oxydation simultanée des deux polluants. S'ils ne partagent ni leur sites d'adsorption, ni leurs sites de réaction, on a pu observer que la présence d'acétone dans le flux réactionnel perturbe la photo-oxydation du CO, et inversement.

Les oxygènes réduits, produits sur les particules métalliques, interviennent dans le mécanisme

Conclusion générale

d'oxydation des deux molécules. Par conséquent, lorsqu'elles sont présentes toutes les deux dans le flux gazeux, elles sont en **compétition pour ce réactif**. Cela se traduit par une légère diminution du taux de conversion de l'acétone. Mais surtout, **l'oxydation photocatalytique de l'acétone produit des molécules d'eau, qui diminuent, par empoisonnement, l'activité des particules métalliques pour la photo-oxydation du CO.**

Le mécanisme d'oxydation du CO propre aux particules de platine déposées sur le TiO₂ n'est plus actif en présence d'acétone. Il repose, en effet, essentiellement sur la stabilisation des groupements hydroxyles et des intermédiaires par le TiO₂ à l'interface métal-support. Lorsque la surface du semi-conducteur est occupée par les molécules d'acétone, ces stabilisations ne sont plus possibles et l'oxydation du CO par l'eau n'est plus active.

Seuls les alliages sur lesquels l'eau ne s'adsorbe pas maintiennent une activité très élevée pour l'oxydation photocatalytique simultanée des deux molécules en présence d'humidité.

Alliages du platine à d'autres métaux : mécanisme bi-fonctionnel

Les alliages du platine avec un autre métal de transition, moins noble (Co, Fe ou Ni) conservent les propriétés catalytiques du platine et introduisent un mécanisme bi-fonctionnel pour l'oxydation du CO. Même lorsque le platine est minoritaire dans l'alliage, sa présence, en surface, permet de catalyser la réduction de l'oxygène, comme le montre le taux d'élimination accrue de l'acétone par rapport à ceux obtenus sur M/TiO₂, où M=Co, Fe ou Ni. Mais c'est avant tout leurs propriétés pour l'oxydation du CO en atmosphère humide qui sont intéressantes. Dans un alliage M_xPt_{1-x}, où M=Co, Fe, Ni, les propriétés de la bande d des métaux sont également modifiées. Ici, **l'adsorption de l'eau est défavorisée sur le Pt et favorisée sur le métal M**. Ainsi, en présence d'humidité, **le CO s'adsorbe sur le platine et les groupements OH sur les atomes de M, à proximité du platine**. L'oxydation du CO se fait alors par les groupements OH, selon le mécanisme mis en évidence sur le platine seul jusqu'à 15~20 %HR. Ainsi donc, le taux de conversion du CO augmente en présence d'humidité sur les alliages M_xPt_{1-x}, où M=Co, Fe, Ni, grâce à ce **mécanisme bi-fonctionnel**. L'activité des particules sera d'autant plus forte que le platine adsorbe faiblement le CO et que le second métal adsorbe fortement les groupements hydroxyles et donc, d'après la littérature, des résultats meilleurs encore sont attendus sur des alliages PtRu.

L'objectif initial, qui était d'étudier l'oxydation photocatalytique simultanée du CO et de l'acétone et de mettre au point un photocatalyseur capable de mener à bien ces réactions simultanément en atmosphère humide, est donc atteint. Mais surtout, ces résultats ont permis de mieux comprendre les réactions photocatalytiques, en particulier celle de l'oxydation du CO sur M/TiO₂, en général, et d'expliquer des phénomènes encore peu connus dans le domaine de la photocatalyse.

Perspectives

Ce travail illustre bien que la photocatalyse est une science à l'interface de nombreuses thématiques : sciences des matériaux, des surfaces, catalyse hétérogène pour ne citer que les thèmes abordés ici. Mais surtout, l'une des tendances fortes qui s'est imposée lors des réflexions pour expliquer les phénomènes observés est la perméabilité de domaines habituellement traités séparément : catalyse hétérogène thermique, électrocatalyse et photocatalyse. Indépendamment de la source d'activation,

thermique, électrique ou lumineuse, on retrouve certains concepts communs.

On dit que le propre d'une thèse est de soulever au moins autant de questions qu'elle n'en résout. Si c'est une règle, les expériences et les réflexions présentées ici n'y dérogent pas. Différents sujets méritent d'être approfondis, notamment la détermination précise de la structure des alliages préparés par réduction chimique. Si les caractérisations sur lesquelles s'appuient les conclusions tirées ici permettent d'affirmer que les particules ne présentent pas de ségrégation, des analyses EXAFS, par exemple, apporteraient de précieuses indications sur les liaisons hétéro-métalliques, dont leur nombre moyen par atome, notamment.

La technique HAADF-STEM semble également prometteuse pour distinguer précisément la structure des particules alliées. L'ébauche de méthode introduite ici est adaptée à la détermination de la composition des colonnes atomiques, au moins celles formées de 2 à 3 atomes maximum, en bordure de particule. L'approche empirique adoptée nécessite cependant énormément de simulations et d'expériences pour appréhender les différents phénomènes qui font les contrastes de l'image. Il y a là, en tout cas matière à approfondir.

En ce qui concerne les alliages d'autres métaux, les publications, notamment en électrocatalyse, sont riches en données obtenues expérimentalement ou par simulations numériques sur ces matériaux. Elles représentent une mine d'informations importantes, disponibles pour poursuivre les travaux présentés ici sur l'élimination du CO. Les alliages PtRu pourraient être extrêmement performants pour l'élimination simultanée de plusieurs polluants, dont le CO, en atmosphère humide. Il serait également très intéressant de travailler sur la réduction des coûts du procédé en remplaçant les métaux par des oxydes métalliques actifs pour la réduction de l'oxygène.

D'un point de vue plus pratique, quelques aspects restent à vérifier/améliorer avant l'application en situation réelle des matériaux présentés dans ce manuscrit. Le plus important est d'améliorer le temps et la surface de contact entre les polluants et le photocatalyseur pour limiter au maximum l'émission de sous-produits potentiellement nocifs. Ce point reste, de manière générale, l'aspect le plus critique de la photocatalyse comme technique de purification de l'air. Pour cela, le dépôt du matériau M/TiO₂ sur différents supports peut être envisagé. On peut notamment citer les méthodes d'immobilisation du TiO₂ sur les mousses alvéolaires de carbure de silicium ou de polyuréthane développées au LMSPC. L'idéal serait de combiner les capacités d'adsorption d'un support à haute surface spécifique avec celles de photocatalyse des matériaux M_xPt_{1-x}/TiO₂ (zéolite, charbon actif, nanotubes de carbone).

Si l'efficacité de la solution proposée est validée pour le CO et l'acétone dans les conditions testées, il serait extrêmement intéressant de la confirmer dans un mélange simulant une pollution réelle de l'air intérieur, avec un nombre élevé de molécules à éliminer, présentes en faibles concentrations. Il est effectivement probable que les compétitions d'adsorption entre les polluants à faible teneur et l'humidité relative aient des conséquences autres que celles observées ici.

Et finalement, la littérature rapporte que le dépôt d'alliages Pd_xPt_{1-x} sur TiO₂ diminue largement l'empoisonnement de la surface par des intermédiaires soufrés lors de l'oxydation du sulfure de dihydrogène. Les caractérisations après test réalisées ici montrent également leur résistance à l'empoisonnement par des espèces carbonées. Une étude plus générale de la désactivation de ces photocatalyseurs serait intéressante. De nombreuses applications de la photocatalyse sont limitées par

Conclusion générale

l'empoisonnement de la surface par des intermédiaires stables ou l'accumulation d'acides minéraux adsorbés. L'une des applications envisageables serait alors l'élimination d'agents neuro-toxiques pour la protection des personnes en cas d'attaque chimique telle que celles ayant frappé le métro de Tokyo le 20 mars 1995 (gaz sarin).

Techniques de caractérisation des alliages et simulations numériques

Les principales techniques de caractérisations indispensables à l'étude des surfaces sont accessibles depuis trente à quarante ans, mais leur perfectionnement ainsi que celui des appareils rendent la caractérisation systématique de l'état des couches atomiques externes d'un solide plus précise et surtout plus aisée. Elles offrent, avec les simulations, une compréhension approfondie des forces motrices régissant l'organisation des alliages, qu'ils soient macro ou nanoscopiques.

Caractérisations

Puisque dans le cas des particules bi-métalliques ce sont particulièrement la composition et l'état de la surface qui nous intéressent, l'essentiel des techniques de caractérisation utilisées sont des techniques de la physique du solide qui renvoient des informations sur les premières couches atomiques, le fameux *shell* tel que délimité par F. Tao et al.²⁵¹ : EXAFS, AES, LEIS, LEED. Toutefois, les techniques renvoyant une moyenne sur l'ensemble du volume sont toujours indispensables pour obtenir des informations sur la morphologie et la composition des alliages, de même que sur l'influence des propriétés de volume sur celles de surface (TEM, EDS, HAADF-STEM).

Les techniques d'analyse de la surface les plus courantes dans la littérature sur les particules bimétalliques sont celles de la famille de la spectroscopie d'absorption de rayons X ou *X-ray absorption spectroscopy* (XAS) en anglais : EXAFS, XANES, AWAXS, etc. On pourra citer en particulier les travaux de D.C. Bazin et al.³⁷⁷ sur l'application de techniques dérivées de l'XAS pour l'étude de clusters métalliques de taille nanométrique. Les informations recueillies par le couplage des méthodes XANES et EXAFS apportent de précieuses informations sur l'état de l'atome étudié (XANES) ainsi que son environnement : nature des atomes dans la sphère de coordination, distance, état électronique des voisins (EXAFS). Ce type de mesures permet de déterminer si des liaisons hétéro-métalliques se forment au sein de l'alliage et, selon leur fréquence, de faire des suppositions sur la ségrégation d'un élément à la surface. Ces méthodes ont été appliquées avec succès par différents groupes pour déterminer la structure de particules bimétalliques de PdAu^{224.266}, PdPt^{378.274.283}, cette liste n'étant évidemment pas exhaustive.

D. Radosavkic et al.²³⁸, ainsi que D.J. Wattson et G.A. Attard³⁷⁹, dans deux articles parus en 2002, étudient la ségrégation à la surface des bimétalliques PdPt par spectroscopie d'électrons Auger, ou *Auger Electron Spectroscopy* (AES), et par diffraction d'électrons de faible énergie, ou *Low Energy Electron Diffraction* (LEED). Les deux publications concluent à un enrichissement de la surface, ou plutôt des surfaces, en Pd. En effet, la ségrégation du palladium n'est pas identique pour tous les plans cristallins et elle augmente dans l'ordre (111) < (100) < (110) pour ces échantillons obtenus à partir d'alliages massifs à l'équilibre thermodynamique. L'AES est également employée, couplée à d'autres techniques (EXAFS, XANES, TEM), par F. Garin et G. Maire³⁸⁰ pour déterminer la structure de différents alliages (PtNi, PtRu, PtCo, IrCo). Ces techniques, AES et LEED, sont particulièrement adaptées à ce type d'études car elles ne permettent de sonder que la première couche atomique. La réponse des couches suivantes est trop faible pour être exploitée.

Il en va de même pour la spectroscopie de dispersion d'ions de faible énergie, ou *Low Energy Ion Scattering* (LEIS). J.L. Rousset et al.³⁸¹ ont utilisé cette technique avec succès pour confronter leurs

résultats obtenus par simulations de Monte Carlo pour des particules de PdPt obtenues par déposition laser avec la réalité. Ils confirment ainsi que les atomes ayant l'énergie de surface la plus basse occupent prioritairement les positions avec le plus faible nombre de coordination (défauts, atomes d'arête, de coin puis de face).

La spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X, ou *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) en anglais, même si c'est une technique de surface, renvoie des informations sur une épaisseur déjà trop importante (2 nm) pour ne sonder que les premières couches atomiques (< 0,7 nm). F. Tao et al.²⁵¹ utilisent l'XPS à haute pression pour réaliser une étude de restructuration de la surface de particules *core/shell* Rh-Pd et Pd-Pt selon l'atmosphère. Si cette technique peut toutefois aider dans ce domaine, ce sont surtout les variations d'énergie de liaison des électrons qu'elle mesure qui seront exploitables.

Si la résolution spatiale de certaines techniques ne leur permet pas de rivaliser avec celles précédemment citées pour l'étude des surfaces, elles n'en restent pas moins indispensables à la caractérisation des assemblages bi-métalliques. La microscopie électronique à transmission (MET), en particulier à haute résolution (HRTEM) donne accès à la morphologie et à la dispersion des particules, deux paramètres particulièrement importants pour la réactivité des catalyseurs^{378,258,381}. L'évolution des techniques ouvre même de nouveaux champs d'application à la microscopie électronique puisque S. Sanchez et al.²⁴² ont réussi à imager la structure *core/shell* de particules de PdPt. Ce progrès est permis par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission à balayage avec imagerie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF-STEM pour *High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope*). Cette technique, sensible au carré du nombre atomique des éléments (Z), permet ainsi de distinguer, à l'échelle atomique, les atomes de Pt (Z=78) de ceux de Pd (Z=46).

L'analyse dispersive en énergie ou *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* (EDS) est régulièrement employée, comme par R. Stœbel et al.^{283.381} pour mesurer la composition des structures obtenues après synthèse. Selon la résolution à laquelle cette technique est menée, elle peut fournir des informations sur l'ensemble de l'échantillon ou sur des surfaces de l'ordre de quelques nm².

Cette liste de techniques de la physique du solide ne se veut en aucun cas exhaustive. Elle décrit les méthodes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature pour l'étude des surfaces des alliages. Une revue plus complète a été établie par V. Ponec et G. Bond²³⁷ en 1995, le lecteur est invité à la consulter pour plus de détails.

Simulations numériques

L'étude numérique systématique de la composition de la surface des particules bi-métalliques est déjà évoquée en 1975 par S.H. Overbury et al.²⁴⁰ qui en développent le concept. L'idée est de partir d'un modèle thermodynamique simple : la surface et le volume sont traités indépendamment et il faut en égaler les potentiels chimiques, ce qui donne accès à la composition de la surface. Une méthode plus précise consiste à considérer chaque couche atomique indépendamment les unes des autres et, là aussi, à en égaler les potentiels. Cependant les auteurs ne font qu'énoncer la méthode pour justifier l'idée que l'élément possédant l'énergie de surface la plus faible est ségrégé à la surface et comparent leur théorie aux résultats expérimentaux connus. Depuis, les progrès de la micro-informatique ont

permis l'émergence de méthodes de simulation beaucoup plus complexes et précises. Dans ce domaine, les travaux de J.L. Rousset se distinguent avec de nombreuses publications depuis 1995³⁸²⁻²⁴⁶⁻²⁴⁸⁻³⁸¹. La sophistication des modèles mathématiques permet au fur et à mesure d'obtenir des résultats plus représentatifs des particules réelles et régulièrement les articles mêlent résultats expérimentaux et méthodes semi-empiriques pour justifier de la précision d'un modèle³⁸¹.

En accord avec la théorie selon laquelle la composition de la surface est déterminée par la minimisation de l'énergie de surface des particules, toutes les simulations numériques re-démontrent que l'élément ayant l'énergie de surface la plus faible est ségrégé.

Ensuite, selon la nature de l'alliage, endothermique ou exothermique, seule la surface est affectée ou les perturbations peuvent se propager sur plusieurs couches atomiques qui présenteront une composition oscillante. Les alliages PdAg et PdAu appartiennent à la première catégorie^{245.382}. Leur surface est enrichie en Ag ou en Au et on retrouve la composition du volume déjà à la deuxième couche. À l'opposé, la composition des alliages exothermiques oscille sur plusieurs couches atomiques, 3 pour les alliages PdPt^{382.249.383} ou entre 3 et 8, selon leur composition, pour les alliages PtIr²⁴⁹, par exemple. Dans ces structures les liaisons hétéro-métalliques sont en effet plus favorables que les liaisons homométalliques. Les Figures 1 et 2²⁴⁹ illustrent ce phénomène pour les alliages PdIr et PtPd.



Figure 1: Profil de concentration de Pt dans une surfaceFigure 2: Profil de concentration de Pd dans une surfacePt-Ir (100) à 1500KPd-Pt (100) à 800K

Les différentes méthodes de simulation confirment également que la ségrégation dépend de la face cristalline étudiée comme cela avait déjà été montré expérimentalement³⁷⁹. Pour les particules bimétalliques PdPt, les surfaces les plus riches en Pd sont également les surfaces les moins denses, c'est-à-dire celles dont l'énergie est la plus élevée. Expérimentalement la hiérarchie suivante a été établie : (110) > (100) > (111). Dans une étude complète sur les composés Pd-X, J.L. Rousset et al.³⁸² confirment ce résultat, et ce, quelle que soit la nature de X (X = Au, Pt, Ag ou Cu). H. Deng et al.²⁴⁹ soutiennent ce résultat dans leur étude des agrégats bimétalliques PdPt et PtIr.

J.L. Rousset introduit ensuite le concept d'effet d'équilibre de masse, ou *Mass Balance Effect*^{246.248.381}. L'étendue de la ségrégation est limitée par le nombre d'atomes disponibles. Dans un composé AB, les atomes à faible énergie de surface (les atomes de A par exemple) occupent en priorité les positions de faible coordination pour stabiliser la particule (défauts, atomes de coins, d'arêtes et de faces). Mais une particule donnée contient un nombre limité d'atomes et les atomes de A ne

représentent qu'une fraction du nombre total d'atomes, selon la teneur en A du composé. Si le nombre d'atomes de A est plus faible que le nombre de sites de faible coordination, la ségrégation est limitée. Bien qu'intuitif, ce concept nécessitait cependant une mise en équation pour prédire l'importance de la ségrégation selon la composition des particules bimétalliques et leur taille. L'équation 62²⁴⁸ traduit donc la conservation de la masse pour les concentrations volumiques et surfaciques (X_S et X_V respectivement) :

$$X_{N} = DX_{S} + (1 - D)X_{V}$$
(62)

- X_N est la concentration nominale de l'agrégat en A
- D est la dispersion calculée de l'agrégat, dans l'hypothèse où les agrégats sont des cuboctaèdres tronqués

L'intersection entre cette droite et la courbe représentant $X_s=f(X_v)$, obtenue par simulation numérique, permet de déterminer la concentration du volume et de la surface en A en tenant compte de l'effet d'équilibre de masse.

Pour résumer, la Figure 3 illustre certains des concepts développés dans ce paragraphe. Les représentations données sont obtenues après des simulations de Monte Carlo réalisées sur des agrégats bi-métalliques Pd₁₇Pt₈₃ de (a) 201 atomes, (b) 586 atomes, (c) 1289 atomes et (d) 2406 atomes dans une conformation cuboctaèdrique³⁸¹.

- 1. La proportion d'atomes de Pd à la surface est plus élevée que dans le volume
- 2. Plus la particule est petite, moins l'effet de la ségrégation est net (Mass Balance Effect)
- 3. Les atomes de Pd occupent en priorités les positions de coin et d'arête
- 4. La surface (100) (carrée) est plus ségrégée que la surface (111) (hexagonale)



Figure 3 : Agrégats de Pd₁₇Pt₈₃ de taille variable obtenus par simulations de Monte-Carlo. Noir : Pd, Gris : Pt

Spectre d'émission de la lampe UV 8W utilisée pour les tests photocatalytiques



Annexe 1: Spectre d'émission de la lampe UV-A 8W. La lampe est quasiment mono-chromatique (raie à 366 nm)

Réglages du STEM simulé

📾 STEM Parameters	INSEN STEM Parameters
Basic Option	Basic Option
Basic Optical Parameters Aperture radius: 25 Main and the problem 25 Main and the problem 25 Main and the problem 1000 mm Defocus: 8 Angstrom Fifth order Cs: -0.001 mm Defocus: 8 Angstrom Fifth order Cs: -4.976 mm Detector Parameters Bright Field: 7.5 Bright Field: 7.5 mrad Dark Field Inner: 46 mrad Outer: 114 mrad Scan Control Scan Mode: Area X: 0 <-> 1 / 256 Points Y: 0 <-> 1 / 256 Points Data Output Every 1 Slices List Output Main and	Basic Optional Optical Parameters (A1) C12: 2 nm -147.29 deg. (Coma) C21: 143.01 nm -156.31 deg. (A2) C23: 28.42 nm -98.196 deg. C32: 0.804 µm 37.9 deg. (A3) C34: 1.084 µm -68.136 deg. C41: 0.06 mm 23.1 deg. C43: 0.0825 mm -33.666 deg. C43: 0.0825 mm 0 deg. C52: 0 mm 0 deg. C54: 0 mm 0 deg. C54: 0 mm 0 deg. Wave aberration : Cnm/(n+1) Wave aberration : Cnm/(n+1) Here Here
	Super-cell Size: Large
OK Cancel	OK Cancel

Annexe 2: Copies d'écrans des réglages utilisés pour le logiciel xHREM en mode STEM

Liste des communications scientifiques

Liste des communications scientifiques

Communications orales

SPEA 5, Palerme, 2008

Photocatalytic CO oxidation over TiO2 supported mono and bi-metallic phases

O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller et V. Keller

Journée des doctorants, UDS, Strasbourg, 2009 Dépollution en atmosphère confinée O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller et V. Keller

MRS, Spring Meeting, San Francisco, 2010

Pd-Pt bimetallic nanoparticles supported on TiO₂. Characterization and application to photocatalysis

O. Rosseler, A. Bonnefont, S. Pronkin, C. Ulhaq-Bouillet, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, E.R. Savinova

Communications sous forme de poster

14th ICC, Séoul, 2008

Visible light, room temperature CO oxidation over high surface area rutile and titanate nanotubes supported noble metal photocatalysts

N. Keller, O. Rosseler, M. Grandcolas, F. Bosc et V. Keller

E-MRS, Spring Meeting, Strasbourg, 2009

Au, Pt and Pd bimetallic nanoparticles supported on TiO₂ photocatalysts for efficient CO and acetone multipollutants photocatalytic degradation

O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller et V. Keller

Europacat IX, Salamanque, 2009

A new photocatalytic system for air depollution: TiO_2 supported Pd-Pt bimetallic particles. Application to simultaneous CO and acetone removal

O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller et V. Keller

Publications

O. Rosseler, S. Muthukonda V., M. Karkmaz-Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, et V. Keller. "Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion." *Journal of Catalysis* 269, no. 1, 1er Janvier, 2010, 179-190.

O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller et V. Keller « Tuning of photocatalytic oxidation of multi-pollutant COcontaining air in the presence of humidity by adjusting the Pd-Pt composition of bimetallic alloys », Journal of the American Chemical Society. En soumission

A.Bonnefont, S.N.Pronkin, O.Rosseler, N.Keller, V.Keller-Spitzer, E.R.Savinova « Adsorptive properties of Pt nanoparticles deposited on TiO₂: electrochemical and FTIR study. » En soumission

Brevet

Demande de dépôt de brevet N°0955755 sous le titre « Catalyseur pour la traitement photocatalytique de milieu gazeux contenant du monoxyde de carbone », O. Rosseler, A. Louvet, N. Keller, V. Keller-Spitzer

Bibliographie

Bibliographie

- (1) Mozzanega, M.; Herrmann, J.; Pichat, P. Tetrahedron Letters 1977, 18, 2965-2966.
- (2) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37-38.
- (3) Le Cloirec, P. Techniques de l'Ingénieur. 2004,
- (4) Vorontsov, A. V.; Kurkin, E.; Savinov, E. *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 318.
- (5) Verrier, A.; Corbeaux, I.; Lasalle, J.; Corbel, C.; Fouilhé Sam-laï, N.; Baudoin, C.; Eilstein, D. *Bulletin épidémiologique hebdomadaire* **2008**, *44*, 425.
- (6) Herrmann, J. Catalysis Today **1999**, 53, 115-129.
- (7) Sapoval, B.; Hermann, C. *Physique des semi-conducteurs*; Ellipses Marketing, 1998.
- (8) Gerischer, H. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 6096-6097.
- (9) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735-758.
- (10) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Chemical Reviews 1995, 95, 69-96.
- (11) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. Progress in Solid State Chemistry 2004, 32, 33-177.
- (12) Robert, D. Catalysis Today 2007, 122, 20-26.
- (13) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. Surface Science Reports 2008, 63, 515-582.
- (14) Gravelle, P. C.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J. Discuss. Faraday Soc. 1971, 52, 140.
- (15) Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Van, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C. *Catalysis Today* **2000**, *63*, 363-369.
- (16) D'Oliveira, J. C.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P. Environmental Science & Technology 1990, 24, 990-996.
- (17) Herrmann, J. -.; Guillard, C.; Pichat, P. Catalysis Today 1993, 17, 7-20.
- (18) Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *134*, 139-142.
- (19) Nosaka, Y.; Komori, S.; Yawata, K.; Hirakawa, T.; Nosaka, A. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4731.
- (20) Draper, R. B.; Fox, M. A. Langmuir **1990**, *6*, 1396-1402.
- (21) Tachikawa, T.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 2753-2759.
- (22) Takeuchi, M.; Deguchi, J.; Sakai, S.; Anpo, M. Applied Catalysis B: Environmental 2010, 96, 218-223.
- (23) Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39*, 75-90.
- (24) Vincent, G.; Marquaire, P.; Zahraa, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, 197, 177-189.
- (25) Heller, A. Accounts of Chemical Research **1995**, 28, 503-508.
- (26) Schwitzgebel, J.; Ekerdt, J. G.; Gerischer, H.; Heller, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 5633-5638.
- (27) Guillard, C.; Théron, P.; Pichat, P.; Pétrier, C. Water Research 2002, 36, 4263-4272.
- (28) Ollis, D. F. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIC Chemistry 2000, 3, 405-411.
- (29) Sauer, M. L.; Ollis, D. F. Journal of Catalysis 1996, 163, 215-217.
- (30) Wang, S.; Ang, H.; Tade, M. O. Environment International 2007, 33, 694-705.
- (31) d'Hennezel, O.; Pichat, P.; Ollis, D. F. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **1998**, *118*, 197-204.
- (32) Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Environmental Science & Technology 2001, 35, 1880-1884.
- (33) Einaga, H.; Harada, M.; Futamura, S.; Ibusuki, T. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 9290-9297.
- (34) Zhuang, J.; Rusu, C. N.; Yates, J. T. Journal of Physical Chemistry B 1999, 6, 6957.
- (35) Addamo, M.; Augugliaro, V.; Coluccia, S.; Faga, M. G.; Garcia-Lopez, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Martra, G.; Palmisano, L. *Journal of Catalysis* **2005**, 235, 209-220.
- (36) Auvinen, J.; Wirtanen, L. Atmospheric Environment 2008, 42, 4101-4112.
- (37) Luo, S.; Falconer, J. L. Journal of Catalysis 1999, 185, 395.
- (38) Coronado, J. M.; Kataoka, S.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M. A. *Journal of Catalysis* **2003**, *219*, 219-230.
- (39) Muggli, D. S.; Lowery, K. H.; Falconer, J. L. Journal of Catalysis 1998, 180, 111-122.
- (40) Vorontsov, A. V. Russ. Chem. Rev. 2008, 77, 909-926.
- (41) Alberici, R. M.; Canela, M. C.; Eberlin, M. N.; Jardim, W. F. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *30*, 389-397.
- (42) Obee, T. N.; Satyapal, S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1998, 118, 45-51.
- (43) Guillard, C.; Puzenat, E.; Laccheb, H.; Houas, A.; Herrmann, J. *International Journal of Photoenergy* **2005**, 7, 1-9.
- (44) Zhou, Z.; Huang, Y.; Meng, Y.; Wu, Y. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2010, 26, 211-216.
- (45) Hu, C.; Yu, J. C.; Hao, Z.; Wong, P. K. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *46*, 35-47.
- (46) Grandcolas, M.; Louvet, A.; Keller, N.; Keller, V. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 161-164.
- (47) Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Applied Catalysis B: Environmental 2002, 38, 215-225.
- (48) Chang, C.; Chen, J.; Lu, M.; Yang, H. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1071-1078.
- (49) Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J. Journal of Catalysis 2001, 201, 46-59.

- (50) Litchin, N. N.; Avudaithai, M. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2014.
- (51) Obee, T. N.; Brown, R. T. Environmental Science & Technology 1995, 29, 1223-1231.
- (52) Kozlova, E. A.; Smirniotis, P. G.; Vorontsov, A. V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *162*, 503-511.
- (53) Zuo, G.; Cheng, Z.; Li, G.; Shi, W.; Miao, T. Chemical Engineering Journal 2007, 128, 135-140.
- (54) Kennedy, J. C.; Datye, A. K. Journal of Catalysis 1998, 179, 375-389.
- (55) Muggli, D. S.; McCue, J. T.; Falconer, J. L. Journal of Catalysis 1998, 173, 470-483.
- (56) Hernandez-Alonso, M.; Tejedor, I.; Ander, M.; Soria, J. Catalysis Today 2009, 143, 364-373.
- (57) Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J. J.; Zhao, R. Atmospheric Environment **2009**, 43, 2229-2246.
- (58) Vorontsov, A. V.; Stoyanova, I.; Kozlov, D.; Simagina, V.; Savinov, E. N. *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 360-369.
- (59) Rosseler, O.; Shankar, M. V.; Karkmaz-Le Du, M.; Schmidlin, L.; Keller, N.; Keller, V. *Journal of Catalysis* **2010**, *269*, 179-190.
- (60) Yang, S.; Wang, Y.; Wang, Q.; Zhang, R.; Ding, B. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *301*, 174-183.
- (61) Observatoire de la qualité de l'air intérieur Campagne pilote 90 logements et 9 écoles 2004.
- (62) Vorontsov, A. V.; Kozlov, D. V.; Smirniotis, P. G.; Parmon, V. N. *Kinetics and Catalysis* **2005**, *46*, 189-203.
- (63) Wang, C. M.; Heller, A.; Gerischer, H. Journal of the American Chemical Society 1992, 114, 5230-5234.
- (64) Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 13669-13679.
- (65) Kamat, P. V.; Shanghavi, B. The Journal of Physical Chemistry B 1997, 101, 7675-7679.
- (66) Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 11439-11446.
- (67) Blount, M. C.; Falconer, J. L. Journal of Catalysis 2001, 200, 21-33.
- (68) Gerischer, H.; Heller, A. The Journal of Physical Chemistry 1991, 95, 5261-5267.
- (69) Einaga, H.; Ogata, A.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Chemical Physics Letters 2001, 338, 303-307.
- (70) Zhang, C.; He, H.; Tanaka, K. Applied Catalysis B: Environmental 2006, 65, 37-43.
- (71) Sano, T.; Negishi, N.; Takeuchi, K.; Matsuzawa, S. Solar Energy 2004, 77, 543-552.
- (72) Falconer, J. L.; Magrini-Bair, K. A. Journal of Catalysis **1998**, *179*, 171-178.
- (73) Fischer, F.; Tropsch, H. Process for the production of paraffin-hydrocarbons with more than one carbon atom **1925**.
- (74) Newsome, D. S. Catalysis Reviews: Science and Engineering 1980, 21, 275.
- (75) Normes Euro 5 et Euro 6: réduction des émissions polluantes des véhicules légers.
- (76) Baschuk, J. J.; Li, X. International Journal of Energy Research 2001, 25, 695-713.
- (77) Wootsch, A.; Descorme, C.; Duprez, D. Journal of Catalysis 2004, 225, 259-266.
- (78) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Chem. Lett. **1987**, *16*, 405-408.
- (79) Calla, J. T.; Davis, R. J. *Journal of Catalysis* **2006**, *241*, 407-416.
- (80) Falsig, H.; Hvolbaek, B.; Kristensen, I. S.; Jiang, T.; Bligaard, T.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4835-4839.
- (81) Li, Q.; Wang, K.; Zhang, S.; Zhang, M.; Yang, J.; Jin, Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *258*, 83-88.
- (82) Chretien, S.; Buratto, S. K.; Metiu, H. Current Opinion in Solid State and Materials Science **2007**, *11*, 62-75.
- (83) Liu, Z.; Hu, P.; Alavi, A. Journal of the American Chemical Society 2002, 124, 14770-14779.
- (84) Eichler, A.; Hafner, J. Surface Science **1999**, 433-435, 58-62.
- (85) Nibbelke, R. H.; Nievergeld, A. J. L.; Hoebink, J. H. B. J.; Marin, G. B. Applied Catalysis B: Environmental **1998**, *19*, 245-259.
- (86) Christoffersen, E.; Liu, P.; Skriver, H.; Norskov, J. K. Journal of Catalysis 2001, 199, 123-131.
- (87) Tyurkin, Y. V.; Luzhkova, E. N.; Pirogova, G. N.; Chesalov, L. A. Catalysis Today 1997, 33, 191-197.
- (88) Khedr, M.; Halim, K. A.; Nasr, M.; El-Mansy, A. Materials Science and Engineering: A 2006, 430, 40-45.
- (89) Sadykov, V.; Tikhov, S.; Bulgakov, N.; Gerasev, A. Catalysis Today 2009, 144, 324-333.
- (90) Kamegawa, T.; Takeuchi, R.; Matsuoka, M.; Anpo, M. Catalysis Today 2006, 111, 248-253.
- (91) Blyholder, G. The Journal of Physical Chemistry 1964, 68, 2772-2777.
- (92) Greenwood, N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements 2nd edition*; University of Leeds, UK.; Reed Educational and Professional Publishing, 1997.
- (93) Davidson, E. R.; Kunze, K. L.; Machado, F. B. C.; Chakravorty, S. J. Accounts of Chemical Research **1993**, *26*, 628-635.
- (94) Shustorovich, E.; Baetzold, R. C.; Muetterties, E. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 1100-1113.
- (95) He, J.; Kuhn, W. K.; Leung, L. H.; Goodman, D. W. J. Chem. Phys. 1990, 93, 7463-7470.
- (96) Maugé, F.; Binet, C.; Lavalley, J. Dans Catalysis by Metals; A.J. Renouprez, H. Jobic, 1997.
- (97) Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.; Wasileski, S. A.; Weaver, M. J. J. Chem. Phys. 2000, 113, 4392.

- (98) Campbell, C. T.; Ertl, G.; Kuipers, H.; Segner, J. J. Chem. Phys. 1980, 73, 5862-5873.
- (99) Engel, T.; Ertl, G. J. Chem. Phys. 1978, 69, 1267-1281.
- (100) Matsushima, T.; Hashimoto, M.; Toyoshima, I. Journal of Catalysis 1979, 58, 303-312.
- (101) Kellogg, G. L. J. Vac. Sci. Technol. A 1986, 4, 1419-1423.
- (102) Langmuir, D. Trans. Faraday Soc. 1922, 17, 607-620.
- (103) Langmuir, I. Trans. Faraday Soc. 1922, 17, 621-654.
- (104) Yeo, Y. Y.; Vattuone, L.; King, D. A. J. Chem. Phys. 1997, 106, 392-401.
- (105) Stampfl, C.; Scheffler, M. Surface Science 1999, 433-435, 119-126.
- (106) Ertl, G. Surface Science 1994, 299-300, 742-754.
- (107) Bond, G. C.; Thompson, D. T. Catalysis Reviews: Science and Engineering 1999, 41, 319.
- (108) Kim, Y. H.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Lee, K. H. Catalysis Today 2009, 146, 253-259.
- (109) Bligaard, T.; Nørskov, J.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C.; Sehested, J. *Journal of Catalysis* **2004**, 224, 206-217.
- (110) Su, H.; Yang, M.; Bao, X.; Li, W. The Journal of Physical Chemistry C 2008, 112, 17303-17310.
- (111) Somorjai, G. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis; Wiley.; New York, 1994.
- (112) Van Hardeveld, R.; Hartog, F. Surface Science 1969, 15, 189-230.
- (113) Hammer, B.; Morikawa, Y.; Norskov, J. K. Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 2141.
- (114) Hammer, B.; Nørskov, J. K. Surface Science 1995, 343, 211-220.
- (115) Chen, M.; Goodman, D. Catalysis Today 2006, 111, 22-33.
- (116) Chen, M.; Goodman, D. W. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1860-1870.
- (117) Cosandey, F.; Madey, T. Surface Review and Letters 2001, 8, 73-93.
- (118) Parker, S. C.; Grant, A. W.; Bondzie, V. A.; Campbell, C. T. Surface Science 1999, 441, 10-20.
- (119) Maeda, Y.; Okumura, M.; Tsubota, S.; Kohyama, M.; Haruta, M. Applied Surface Science 2004, 222, 409-414.
- (120) Santra, A. K.; Goodman, D. W. Electrochimica Acta 2002, 47, 3595-3609.
- (121) Maillard, F.; Savinova, E. R.; Stimming, U. Journal of Electroanalytical Chemistry 2007, 599, 221-232.
- (122) Yang, J.; Tschamber, V.; Habermacher, D.; Garin, F.; Gilot, P. Applied Catalysis B: Environmental **2008**, 83, 229-239.
- (123) Beck, I. E.; Bukhtiyarov, V. I.; Pakharukov, I. Y.; Zaikovsky, V. I.; Kriventsov, V. V.; Parmon, V. N. Journal of Catalysis **2009**, 268, 60-67.
- (124) Takasu, Y.; Zhang, X.; Minoura, S.; Murakami, Y. Applied Surface Science 1997, 121-122, 596-600.
- (125) Nehasil, V.; Stará, I.; Matolín, V. Surface Science 1996, 352-354, 305-309.
- (126) Qi, W. H.; Wang, M. P. Journal of Materials Science Letters 2002, 21, 1743-1745.
- (127) Overbury, S.; Ortiz-Soto, L.; Zhu, H.; Lee, B.; Amiridis, M.; Dai, S. Catalysis Letters 2004, 95, 99-106.
- (128) lizuka, Y.; Tode, T.; Takao, T.; Yatsu, K.; Takeuchi, T.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **1999**, *187*, 50-58.
- (129) lizuka, Y.; Miyamae, T.; Miura, T.; Okumura, M.; Daté, M.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **2009**, 262, 280-286.
- (130) Alexeev, O. S.; Chin, S. Y.; Engelhard, M. H.; Ortiz-Soto, L.; Amiridis, M. D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 23430-23443.
- (131) Pozdnyakova, O.; Teschner, D.; Wootsch, A.; Kröhnert, J.; Steinhauer, B.; Sauer, H.; Toth, L.; Jentoft, F.; Knop-Gericke, A.; Paál, Z.; Schlögl, R. *Journal of Catalysis* **2006**, 237, 17-28.
- (132) Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Journal of the American Chemical Society 1978, 100, 170-175.
- (133) Tauster, S. Dans Strong Metal Surface Interactions; ACS Symposium Series; 1986; Vol. 298, p. 1-9.
- (134) Herrmann, J.; Pichat, P. Journal of Catalysis 1982, 78, 425-435.
- (135) Bazin, P.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Blanchard, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 187.
- (136) Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. T. Journal of the American Chemical Society 1996, 118, 5284-5289.
- (137) Boccuzzi, F.; Ghiotti, G.; Chiorino, A. Surface Science 1985, 162, 361-367.
- (138) Hao, Y.; Mihaylov, M.; Ivanova, E.; Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Gates, B. *Journal of Catalysis* **2009**, *261*, 137-149.
- (139) Ntho, T.; Anderson, J.; Scurrell, M. Journal of Catalysis 2009, 261, 94-100.
- (140) Costello, C. K.; Kung, M. C.; Oh, H. -.; Wang, Y.; Kung, H. H. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 232, 159-168.
- (141) Oh, H.; Costello, C.; Cheung, C.; Kung, H.; Kung, M. Dans *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings of the 9th International Symposium*; Elsevier, 2001; Vol. Volume 139, p. 375-381.
- (142) Bond, G.; Thompson, D. Gold Bulletin 2000, 33, 41.
- (143) Date, M.; Haruta, M. Journal of Catalysis 2001, 201, 221-224.
- (144) Wong, K.; Zeng, Q.; Yu, A. Chemical Engineering Journal 2009, 155, 824-828.
- (145) Oxford, S.; Henao, J.; Yang, J.; Kung, M.; Kung, H. Applied Catalysis A: General 2008, 339, 180-186.
- (146) Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N. Chemical Engineering Journal 1998, 70, 231-235.
- (147) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Lu, P.; Akita, T.; Ichikawa, S.; Haruta, M. Journal of Catalysis

2001, 202, 256-267.

- (148) Daté, M.; Imai, H.; Tsubota, S.; Haruta, M. Catalysis Today 2007, 122, 222-225.
- (149) Boccuzzi, F.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1993**, 64-65, 241-250.
- (150) Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. -.; Marks, L. D.; Kung, M. C.; Kung, H. H. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 243, 15-24.
- (151) Daté, M.; Okumura, M.; Tsubota, S.; Haruta, M. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2129-2132.
- (152) Anderson, A. B.; Neshev, N. M. J. Electrochem. Soc. 2002, 149, E383-E388.
- (153) Koper, M. T. M. Surface Science 2004, 548, 1-3.
- (154) lida, H.; Igarashi, A. Applied Catalysis A: General 2006, 298, 152-160.
- (155) Azar, M.; Caps, V.; Morfin, F.; Rousset, J.; Piednoir, A.; Bertolini, J.; Piccolo, L. *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 307-312.
- (156) Diemant, T.; Bansmann, J.; Behm, R. Vacuum 2009, 84, 193-196.
- (157) Thevenet, A.; Juillet, F.; Teichner, S. Japanese Journal of Applied Physics 1974, 2, 529-532.
- (158) Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. J. Phys. Chem. 1996, 100, 6631-6636.
- (159) Vorontsov, A.; Savinov, E.; Kurkin, E.; Torbova, O.; Parmon, V. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1997**, *62*, 83-88.
- (160) Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Zhensheng, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *125*, 113-117.
- (161) Hwang, S.; Lee, M. C.; Choi, W. Applied Catalysis B: Environmental 2003, 46, 49-63.
- (162) Youssef, C. Propriétés photocatalytiques de catalyseurs Au/TiO2 dans la dégradation de polluants aqueux et gazeux, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon, 2008.
- (163) Liu, L.; Crawford, P.; Hu, P. Progress in Surface Science 2009, 84, 155-176.
- (164) Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. J. Chem. Phys. 1995, 103, 9438-9443.
- (165) Pacchioni, G.; Ferrari, A. M.; Bagus, P. S. Surface Science 1996, 350, 159-175.
- (166) Zhao, Y.; Wang, Z.; Cui, X.; Huang, T.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J.; Hou, J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7958-7959.
- (167) Wang, R.; Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 2188-2194.
- (168) Hwang, S.; Lee, M. C.; Choi, W. Applied Catalysis B: Environmental 2003, 46, 49-63.
- (169) Dai, W.; Chen, X.; Zheng, X.; Ding, Z.; Wang, X.; Liu, P.; Fu, X. ChemPhysChem 2009, 10, 411-419.
- (170) Goss, K.; Eisenreich, S. J. Environmental Science & Technology 1996, 30, 2135-2142.
- (171) Coronado, J. M.; Zorn, M. E.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M. A. Applied Catalysis B: Environmental **2003**, *43*, 329-344.
- (172) Goodman, A. L.; Bernard, E. T.; Grassian, V. H. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 6443-6457.
- (173) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Chemical Reviews 1993, 93, 341-357.
- (174) Kraeutler, B.; Bard, A. J. Journal of the American Chemical Society 1978, 100, 5985-5992.
- (175) Ketteler, G.; Yamamoto, S.; Bluhm, H.; Andersson, K.; Starr, D. E.; Ogletree, D. F.; Ogasawara, H.; Nilsson, A.; Salmeron, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8278-8282.
- (176) Goss, K. Environmental Science & Technology **1994**, 28, 640-645.
- (177) Yu, K.; Lee, G. W.; Huang, W.; Wu, C.; Yang, S. Atmospheric Environment 2006, 40, 375-385.
- (178) Henderson, M. Langmuir 2005, 21, 3443-3450.
- (179) Raillard, C.; Héquet, V.; Le Cloirec, P.; Legrand, J. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004, 163, 425-431.
- (180) Kibanova, D.; Cervini-Silva, J.; Destaillats, H. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 1500-1506.
- (181) Luo, Y.; Ollis, D. F. Journal of Catalysis 1996, 163, 1-11.
- (182) Wan-Kuen, J.; Kun-Ho, P. Chemosphere 2004, 57, 555-565.
- (183) Kim, S. B.; Hwang, H. T.; Hong, S. C. Chemosphere 2002, 48, 437-444.
- (184) Renzi, C.; Guillard, C.; Herrmann, J.; Pichat, P.; Baldi, G. Chemosphere 1997, 35, 819-826.
- (185) Chen, W.; Zhang, J. S. Building and Environment 2008, 43, 246-252.
- (186) Jan, Y.; Lin, L.; Karthik, M.; Bai, H. Journal of the air and waste management association **2009**, 59, 1186-1193.
- (187) Hidaka, H.; Kubata, H.; Grätzel, M.; Serpone, N.; Pelizzetti, E. Nouveau Journal de Chimie 1985, 9, 67.
- (188) Safrany, A.; Gao, R.; Rabani, J. The Journal of Physical Chemistry B 2000, 104, 5848-5853.
- (189) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4943-4950.
- (190) Anpo, M.; Takeuchi, M. Journal of Catalysis 2003, 216, 505-516.
- (191) Lüth, H. Dans *Solid surfaces, interfaces and thin films*; Advanced texts in physics; Springer, 2001; p. 381.

- (192) Earle, M. D. Phys. Rev. 1942, 61, 56.
- (193) Könenkamp, R. Phys. Rev. B 2000, 61, 11057.
- (194) Hope, G. A.; Bard, A. J. The Journal of Physical Chemistry 1983, 87, 1979-1984.
- (195) Aspnes, D. E.; Heller, A. The Journal of Physical Chemistry 1983, 87, 4919-4929.
- (196) Yamazoe, N.; Kurokawa, Y.; Seiyama, T. Sensors and Actuators 1983, 4, 283-289.
- (197) Cabot, A.; Arbiol, J.; Morante, J.; Weimar, U.; Barsan, N.; Göpel, W. Sensors and Actuators B: Chemical **2000**, *70*, 87-100.
- (198) Kobayashi, H.; Kishimoto, K.; Nakato, Y. Surface Science 1994, 306, 393-405.
- (199) Disdier, J.; Herrmann, J.; Pichat, P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: 1983, 79, 651.
- (200) Curran, J. S.; Lamouche, D. The Journal of Physical Chemistry 1983, 87, 5405-5411.
- (201) Kamat, P. V. The Journal of Physical Chemistry C 2007, 111, 2834-2860.
- (202) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 8810-8815.
- (203) Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V. *Water Research* **2004**, *38*, 3001-3008.
- (204) Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Zhensheng, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *125*, 113-117.
- (205) Einaga, H.; Ogata, A.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Chemical Physics Letters 2001, 338, 303-307.
- (206) Lee, H. H. Chemical Engineering Science 1984, 39, 859-864.
- (207) Schwarz, J. Catalysis Today 1992, 15, 395-405.
- (208) Mohamed, R. Journal of Materials Processing Technology 2009, 209, 577-583.
- (209) Toebes, M. L.; van Dillen, J. A.; de Jong, K. P. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001, 173, 75-98.
- (210) Bamwenda, G.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. Catalysis Letters 1997, 44, 83-87.
- (211) Ivanova, S.; Pitchon, V.; Zimmermann, Y.; Petit, C. Applied Catalysis A: General 2006, 298, 57-64.
- (212) Tsubota, S.; Haruta, M.; Kobayashi, T.; Ueda, A.; Nakahara, Y. Dans *Preparation of Catalysts V Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proceedings of the Fifth International Symposium*; Elsevier, 1991; Vol. Volume 63, p. 695-704.
- (213) Ivanova, S.; Pitchon, V.; Petit, C.; Herschbach, H.; Dorsselaer, A. V.; Leize, E. Applied Catalysis A: General 2006, 298, 203-210.
- (214) Tojo, C.; Blanco, M. C.; Rivadulla, F.; López-Quintela, M. A. Langmuir 1997, 13, 1970-1977.
- (215) Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Scari, G. Journal of Catalysis 2002, 211, 464-469.
- (216) Lade, M.; Mays, H.; Schmidt, J.; Willumeit, R.; Schomäcker, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *163*, 3-15.
- (217) Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. Nano Letters 2001, 1, 67-70.
- (218) Zhu, B.; Sui, Z.; Wang, S.; Chen, X.; Zhang, S.; Wu, S.; Huang, W. *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 1097-1104.
- (219) Porta, F.; Rossi, M. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2003, 204-205, 553-559.
- (220) Harada, M.; Einaga, H. Catalysis Communications 2004, 5, 63-67.
- (221) Postole, G.; Gervasini, A.; Guimon, C.; Auroux, A.; Bonnetot, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12572-12580.
- (222) Mihut, C.; Descorme, C.; Duprez, D.; Amiridis, M. D. Journal of Catalysis 2002, 212, 125-135.
- (223) Gyorffy, N.; Tóth, L.; Bartók, M.; Ocskó, J.; Wild, U.; Schlogl, R.; Teschner, D.; Paál, Z. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **2005**, 238, 102-110.
- (224) Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 9927-9933.
- (225) Bosc, F.; Ayral, A.; Keller, N.; Keller, V. Applied Catalysis B: Environmental 2007, 69, 133-137.
- (226) Ishitani, O.; Inoue, C.; Suzuki, Y.; Ibusuki, T. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1993**, 72, 269-271.
- (227) Nakato, Y.; Ueda, K.; Yano, H.; Tsubomura, H. The Journal of Physical Chemistry 1988, 92, 2316-2324.
- (228) Schwab, G. Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 166-171.
- (229) Dowden, D. A.; Reynolds, P. W. Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 184-190.
- (230) Couper, A.; Eley, D. D. Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 172-184.
- (231) Ponec, V. Academic Press, 1983; Vol. Volume 32, p. 149-214.
- (232) Sachtler, W.; Santen, R. V. Academic Press, 1977; Vol. Volume 26, p. 69-119.
- (233) Kuijers, F.; Tieman, B.; Ponec, V. Surface Science 1978, 75, 657-680.
- (234) Ertl, G.; Küppers, J. Low Energy Electrons and Surface Chemistry; VCH.; Weinheim, 1985.
- (235) Woodruff, D.; Delchar, T. *Modern Techniques of Surface Science*; Cambridge University Press.; New York, 1986.
- (236) Noordermeer, A.; Kok, G.; Nieuwenhuys, B. Surface Science 1986, 172, 349-362.
- (237) Ponec, V.; Bond, G. Catalysis by Metals and Alloys; Elsevier, Amsterdam.; 1995.
- (238) Radosavkic, D.; Barrett, N.; Belkhou, R.; Marsot, N.; Guillot, C. Surface Science 2002, 516, 56-68.

- (239) Dianat, A.; Zimmermann, J.; Seriani, N.; Bobeth, M.; Pompe, W.; Ciacchi, L. C. Surface Science 2008, 602, 876-884.
- (240) Overbury, S. H.; Bertrand, P. A.; Somorjai, G. A. Chemical Reviews 1975, 75, 547-560.
- (241) Guczi, L. Catalysis Today 2005, 101, 53-64.
- (242) Sanchez, S. I.; Small, M. W.; Zuo, J.; Nuzzo, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8683-8689.
- (243) Campbell, C. T. Annu. Rev. Phys. Chem. 1990, 41, 775-837.
- (244) Rapallo, A.; Rossi, G.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Tarbuck, G. M.; Johnston, R. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194308-13.
- (245) Rossi, G.; Ferrando, R.; Rapallo, A.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Johnston, R. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194309-9.
- (246) Rousset, J. L.; Khanra, B. C.; Cadrot, A. M.; Aires, F. J. C. S.; Renouprez, A. J.; Pellarin, M. Surface Science 1996, 352-354, 583-587.
- (247) Bazin, D.; Mottet, C.; Tréglia, G. Applied Catalysis A: General 2000, 200, 47-54.
- (248) Rousset, J. L.; Stievano, L.; Aires, F. J. C. S.; Geantet, C.; Renouprez, A. J.; Pellarin, M. *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 335-343.
- (249) Deng, H.; Hu, W.; Shu, X.; Zhao, L.; Zhang, B. Surface Science 2002, 517, 177-185.
- (250) Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K. Phys. Rev. B 1999, 59, 15990.
- (251) Tao, F.; Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Liu, Z.; Chung, J. Y.; Mun, B. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Science 2008, 322, 932-934.
- (252) Coq, B.; Figueras, F. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001, 173, 117-134.
- (253) Hilaire, L.; Guerrero, G.; Légaré, P.; Maire, G.; Krill, G. Surface Science 1984, 146, 569-582.
- (254) Maillet, T.; Barbier, J.; Gelin, P.; Praliaud, H.; Duprez, D. Journal of Catalysis 2001, 202, 367-378.
- (255) Friedel Annales de Physique 1976, 1, 257-307.
- (256) Devarajan, S.; Bera, P.; Sampath, S. Journal of Colloid and Interface Science 2005, 290, 117-129.
- (257) Liz-Marzan, L. M.; Philipse, A. P. The Journal of Physical Chemistry 1995, 99, 15120-15128.
- (258) Veisz, B.; Tóth, L.; Teschner, D.; Paál, Z.; Gyorffy, N.; Wild, U.; Schlogl, R. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, 238, 56-62.
- (259) Endo, T.; Kuno, T.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 1875-1882.
- (260) Wang, Y.; Toshima, N. Journal of Physical Chemistry B 1997, 101, 5301-5306.
- (261) Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Schmidt, T. J.; Wandelt, K.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4242-4251.
- (262) Park, J. Y.; Zhang, Y.; Grass, M.; Zhang, T.; Somorjai, G. A. Nano Letters 2008, 8, 673-677.
- (263) Godbey, D. J.; Garin, F.; Somorjai, G. A. Journal of Catalysis 1989, 117, 144-154.
- (264) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. The Journal of Physical Chemistry 1990, 94, 5342-5347.
- (265) Lu, J.; Lu, S.; Wang, D.; Yang, M.; Liu, Z.; Xu, C.; Jiang, S. P. *Electrochimica Acta* 2009, 54, 5486-5491.
- (266) Guczi, L.; Beck, A.; Horvath, A.; Koppany, Z.; Stefler, G.; Frey, K.; Sajo, I.; Geszti, O.; Bazin, D.; Lynch, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *204-205*, 545-552.
- (267) Lopez, N.; Norskov, J. K. Surface Science 2001, 477, 59-75.
- (268) Rodriguez, J. Surface Science 1996, 345, 347-362.
- (269) Navarro, R. M.; Pawelec, B.; Trejo, J. M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G. *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 184-194.
- (270) Kobozev, N. Acta Physicochimica USSR 1938, 9.
- (271) Hammoudeh, A.; Mousa, M. S.; Loboda-Cackovic, J. Vacuum 1999, 54, 239-243.
- (272) Ortega, A.; Huffman, F.; Bradshaw, A. Surface Science 1982, 119, 79-94.
- (273) Igarashi, H.; Fujino, T.; Zhu, Y.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 306-314.
- (274) Morlang, A.; Neuhausen, U.; Klementiev, K.; Schütze, F.; Miehe, G.; Fuess, H.; Lox, E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *60*, 191-199.
- (275) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. Accounts of Chemical Research 1995, 28, 477-478.
- (276) Tang, H.; Trout, B. L. The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109, 17630-17634.
- (277) Delbecq, F. Surface Science 1997, 389, L1131-L1139.
- (278) Ruban, A.; Hammer, B.; Stoltze, P.; Skriver, H. L.; Nørskov, J. K. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **1997**, 115, 421-429.
- (279) Rodriguez, J. Surface Science Reports 1996, 24, 223-287.
- (280) Gonzalez, S.; Illas, F. Surface Science 2005, 598, 144-155.
- (281) Kim, H.; Kang, M.; Song, M.; Park, J.; Min, B. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, *81*, 251-257.
- (282) Fernandez-Garcia, M.; Conesa, J. C.; Clotet, A.; Ricart, J. M.; Lopez, N.; Illas, F. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 141-147.

- (283) Strobel, R.; Grunwaldt, J.; Camenzind, A.; Pratsinis, S.; Baiker, A. Catalysis Letters 2005, 104, 9-16.
- (284) Norskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. Nat Chem 2009, 1, 37-46.
- (285) Groß, A. J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 084205.
- (286) Renz, C. Helvetica Chimica Acta 1921, 4, 961-968.
- (287) Goodeve, C. F.; Kitchener, J. A. Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 570-579.
- (288) Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Mozzanega, M.; Pichat, P. Journal of Catalysis 1979, 60, 369-377.
- (289) Diebold, U. Surface Science Reports 2003, 48, 53-229.
- (290) Fujishima, A.; Zhang, X. Comptes Rendus Chimie 2006, 9, 750-760.
- (291) Grätzel, M.; Rotzinger, F. P. Chemical Physics Letters 1985, 118, 474-477.
- (292) Shklover, V.; Nazeeruddin, M.; Zakeeruddin, S. M.; Barbe, C.; Kay, A.; Haibach, T.; Steurer, W.; Hermann, R.; Nissen, H.; Gratzel, M. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 430-439.
- (293) Ashokkumar, M. International Journal of Hydrogen Energy 1998, 23, 427-438.
- (294) Bahnemann, D. W.; Kormann, C.; Hoffmann, M. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3789-3798.
- (295) Bickley, R. I.; Gonzalez-Carreno, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D. Journal of Solid State Chemistry 1991, 92, 178-190.
- (296) Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.; Li, D.; Abe, R. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **2010**, In Press, Corrected Proof.
- (297) Li, G.; Gray, K. A. Chemical Physics 2007, 339, 173-187.
- (298) Pichat, P. Journal of Advanced Oxidation Technologies 2010, 13, 238-246.
- (299) Kahru, A.; Dubourguier, H. Toxicology 2010, 269, 105-119.
- (300) Oberdürster, G. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **2000**, 358, 2719-2740.
- (301) Hext, P. M.; Tomenson, J.; Thompson, P. Annals of Occupational Hygiene 2005, 49, 461-472.
- (302) Borm, P. J.; Schins, R. P.; Albrecht, C. Int. J. Cancer 2004, 110, 3-14.
- (303) Warheit, D.; Hoke, R.; Finlay, C.; Donner, E.; Reed, K.; Sayes, C. Toxicology Letters 2007, 171, 99-110.
- (304) Barillet, S.; Simon-Deckers, A.; Herlin-Boime, N.; Mayne-L'Hermite, M.; Reynaud, C.; Cassio, D.; Gouget, B.; Carrière, M. *J Nanopart Res* **2009**, *12*, 61-73.
- (305) Warheit, D. B.; Webb, T.; Sayes, C.; Colvin, C.; Reed, K. Toxicological Sciences 2006, 91, 227-236.
- (306) Doll, R. Br J Ind Med 1955, 12, 81-86.
- (307) Cai, R.; Kubota, Y.; Shuin, T.; Sakai, H.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Cancer Research 1992, 52, 2346-2348.
- (308) Blake, D. M.; Maness, P.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Separation and *Purification Methods* **1999**, *28*, 1.
- (309) Tran Minh Duc Techniques de l'ingénieur. 1998,
- (310) Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J.; Mullenberg, G. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation.; 1979.
- (311) Seah, M. P.; Dench, W. A. Surface and Interface Analysis 1979, 1, 2-11.
- (312) Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Surface and Interface Analysis 1988, 11, 577-589.
- (313) Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Surface and Interface Analysis 1991, 17, 911-926.
- (314) Shirley, D. A. Phys. Rev. B 1972, 5, 4709.
- (315) Tougaard, S. Surface Science 1989, 216, 343-360.
- (316) Martensson, N.; Nyholm, R.; Calen, H.; Hedman, J.; Johansson, B. Phys. Rev. B 1981, 24, 1725.
- (317) Scofield, J. H. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1976, 8, 129-137.
- (318) Knoll, M.; Ruska, E. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 1932, 78, 318-339.
- (319) Born, M. *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*; 7 éd.; Cambridge University Press: Cambridge ;;New York, 1999.
- (320) Jouffrey, B.; Karlik, M. Techniques de l'ingénieur. 2008,
- (321) Ishizuka, K. Ultramicroscopy **1980**, *5*, 55-65.
- (322) Ishizuka, K. Acta Cryst A **1982**, 38, 773-779.
- (323) Ishizuka, K.; Uyeda, N. Acta Cryst A 1997, 33, 740-749.
- (324) Ishizuka, K. Ultramicroscopy 2002, 90, 71-83.
- (325) Huizinga, T.; Van Grondelle, J.; Prins, R. Applied Catalysis 1984, 10, 199-213.
- (326) Wolfgang, P.; Steinwedel, H. Apparatus for separating charged particles of different specific charges **1960**.
- (327) Wasileski, S. A.; Weaver, M. J. Faraday Disc. 2002, 121, 285-300.
- (328) Nakamura, R.; Imanishi, A.; Murakoshi, K.; Nakato, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7443-7450.
- (329) Kataoka, S.; Lee, E.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *61*, 159-163.
- (330) El-Maazawi, M.; Finken, A. N.; Nair, A. B.; Grassian, V. H. Journal of Catalysis 2000, 191, 138-146.

- (331) Koudelka, M.; Monnier, A.; Sanchez, J.; Augustynski, J. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *25*, 295-305.
- (332) Aizawa, M.; Lee, S.; Anderson, S. L. Surface Science 542, 253-275.
- (333) Khoutami, A. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud: Orsay, France, 1993.
- (334) Vandegans, J.; Hoenig, M.; Kersabiec, A. Techniques de l'Ingénieur. 1997,
- (335) Van Aert, S.; Verbeeck, J.; Erni, R.; Bals, S.; Luysberg, M.; Dyck, D. V.; Tendeloo, G. V. *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1236-1244.
- (336) Yamazaki, T.; Watanabe, K.; Recnik, A.; Ceh, M.; Kawasaki, M.; Shiojiri, M. *J Electron Microsc (Tokyo)* **2000**, *49*, 753-759.
- (337) Nagaoka, K.; Takanabe, K.; Aika, K. Applied Catalysis A: General 2003, 255, 13-21.
- (338) Chen, G.; Chou, W.; Yeh, C. Applied Catalysis 1983, 8, 389-397.
- (339) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. Science 1992, 257, 897-903.
- (340) Pallassana, V.; Neurock, M.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. J. Chem. Phys. 2000, 112, 5435.
- (341) Sato, Y.; Terada, K.; Hasegawa, S.; Miyao, T.; Naito, S. Applied Catalysis A: General 2005, 296, 80-89.
- (342) Date, M.; Okumura, M.; Tsubota, S.; Haruta, M. Angewandte Chemie International Edition **2004**, 43, 2129-2132.
- (343) Duprez, D.; Delanoë, F.; Barbier, J.; Isnard, P.; Blanchard, G. Catalysis Today 1996, 29, 317-322.
- (344) Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V. Applied Catalysis A: General 2004, 267, 191-201.
- (345) Imoberdorf, G. E.; Cassano, A. E.; Irazoqui, H. A.; Alfano, O. M. Catalysis Today 2007, 129, 118-126.
- (346) Richard, D.; Schweich, D.; Al Sawah, M. A.; de Bellefon, C. Comptes Rendus Chimie 2010, 13, 488-493.
- (347) Yang, L.; Liu, Z.; Shi, J.; Hu, H.; Shangguan, W. Catalysis Today 2007, 126, 359-368.
- (348) Hajiesmaili, S.; Josset, S.; Bégin, D.; Pham-Huu, C.; Keller, N.; Keller, V. Applied Catalysis A: General **2010**, 382, 122-130.
- (349) Josset, S.; Hajiesmaili, S.; Begin, D.; Edouard, D.; Pham-Huu, C.; Lett, M.; Keller, N.; Keller, V. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175*, 372-381.
- (350) Faure, M.; Gérardin, F.; Zahraa, O.; Rastoix, O.; André, J. *Environnement, risque et santé* **2009**, *8*, 335-342.
- (351) Yu, B.; Hu, Z.; Liu, M.; Yang, H.; Kong, Q.; Liu, Y. International Journal of Refrigeration 2009, 32, 3-20.
- (352) Queffeulou, A. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, Henry Poincaré: Nancy, 2009.
- (353) Salmeron, M.; Schlögl, R. Surface Science Reports 2008, 63, 169-199.
- (354) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Bahn, S.; Hansen, L. B.; Bollinger, M.; Bengaard, H.; Hammer, B.; Sljivancanin, Z.; Mavrikakis, M.; Xu, Y.; Dahl, S.; Jacobsen, C. J. H. *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 275-278.
- (355) Ikeda, K.; Sakai, H.; Baba, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 2617-2620.
- (356) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. Nature 2001, 414, 345-352.
- (357) Yu, Z.; Chuang, S. S. Journal of Catalysis 2007, 246, 118-126.
- (358) He, C.; Shu, D.; Su, M.; Xia, D.; Mudar Abou Asi; Lin, L.; Xiong, Y. Desalination 2010, 253, 88-93.
- (359) Clay, C.; Hodgson, A. Current Opinion in Solid State and Materials Science 2005, 9, 11-18.
- (360) Hodgson, A.; Haq, S. Surface Science Reports 2009, 64, 381-451.
- (361) Concepción, P.; Corma, A. Journal of Catalysis 2009, 265, 19-25.
- (362) Groß, A. Top Catal 2006, 37, 29-39.
- (363) Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; McBreen, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4577-4589.
- (364) Zhang, J.; Mo, Y.; Vukmirovic, M. B.; Klie, R.; Sasaki, K.; Adzic, R. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 10955-10964.
- (365) Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. Science **2009**, 324, 1302-1305.
- (366) Anderson, A. B. Electrochimica Acta 2002, 47, 3759-3763.
- (367) Watanabe, M.; Sato, T.; Kunimatsu, K.; Uchida, H. Electrochimica Acta 2008, 53, 6928-6937.
- (368) Luo, L.; Futamata, M. Electrochemistry Communications 2006, 8, 231-237.
- (369) Koper, M. T. M.; Shubina, T. E.; van Santen, R. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 686-692.
- (370) Sekine, Y.; Takamatsu, H.; Aramaki, S.; Ichishima, K.; Takada, M.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 352, 214-222.
- (371) Lapisardi, G.; Urfels, L.; Gélin, P.; Primet, M.; Kaddouri, A.; Garbowski, E.; Toppi, S.; Tena, E. *Catalysis Today* **2006**, *117*, 564-568.
- (372) Pieck, C. L.; Vera, C. R.; Peirotti, E. M.; Yori, J. C. Applied Catalysis A: General 2002, 226, 281-291.
- (373) Parinyaswan, A.; Pongstabodee, S.; Luengnaruemitchai, A. International Journal of Hydrogen Energy

2006, *31*, 1942-1949.

- (374) Jiang, H.; Yang, H.; Hawkins, R.; Ring, Z. Catalysis Today 2007, 125, 282-290.
- (375) Bogdanovskaya, V. A.; Tarasevich, M. R.; Kuznetsova, L. N.; Zhutaeva, G. V.; Lozovaya, O. V. *Russ J Electrochem* **2010**, *46*, 925-933.
- (376) Richter, B.; Kuhlenbeck, H.; Freund, H.; Bagus, P. S. Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 026805.
- (377) Bazin, D. C.; Sayers, D. A.; Rehrs, J. J. Journal of Physical Chemistry B 1997, 101, 11040-11050.
- (378) Bazin, D.; Guillaume, D.; Pichon, C.; Uzio, D.; Lop, S. *Oil and Gas Science and Technology* **2005**, *60*, 801-813.
- (379) Watson, D. J.; Attard, G. A. Surface Science 2002, 515, 87-93.
- (380) Garin, F.; Maire, G. Journal of Molecular Catalysis 1989, 52, 147-167.
- (381) Rousset, J. L.; Renouprez, A. J.; Cadrot, A. M. Phys. Rev. B 1998, 58, 2150.
- (382) Rousset, J. L.; Bertolini, J. C.; Miegge, P. Phys. Rev. B 1996, 53, 4947.
- (383) Cheng, D.; Wang, W.; Huang, S. The Journal of Physical Chemistry B 2006, 110, 16193-16196.