

Thèse de doctorat pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : chimie des matériaux

Présentée par :

**Shabnam HAJI ESMAILI**

***Application des mousses alvéolaires en  
photocatalyse***

***Etude de la dégradation du méthanol***

Soutenue publiquement le 1 juillet 2011 devant la commission :

Pr. Siglinda PERATHONER

Pr. Thierry ZIMNY

Dr. Jean-Luc REHSPRINGER (DR2)

Dr. Cuong PHAM-HUU (DR2)

Dr. Dominique BEGIN (CR1)

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Examinateur

Membre invité

Directeur de Thèse

*De toutes les sciences mon âme fut-elle couverte  
Très peu d'énigme ne m'a pas été assez ouverte  
Soixante-douze années j'ai pensé nuit et jour  
Je trouve que la moindre des choses n'est encore découverte*

*Omar Khayyâm ; poète et philosophe persan (1048-1141)*

*A **Martial** qui m'a encouragé durant cette thèse.*

*A **mes parents**, que leur confiance et leur soutien  
tout au long de mes études trouvent ici le témoignage  
de ma profonde reconnaissance.*

*Et à ma chère sœur **Yasaman** ...*

## ***Remerciements***

Ce travail de thèse a été effectué à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux à l'Université de Strasbourg, au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, sous la direction du Docteur Dominique BEGIN, Chargé de Recherche au CNRS.

Je tiens particulièrement à remercier Dominique de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité et d'avoir répondu à mes sollicitations tout au long de mon travail.

Je tiens profondément à remercier Cuong pour son soutien et son aide toujours précieuse.

Je remercie également tous les membres du jury : Madame Siglinda PERATHONER, professeur à l'Université de Messine, Monsieur Thierry ZIMNY, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur Jean-Luc REHSPRINGER, Directeur de recherches (CNRS), pour avoir eu l'obligeance d'examiner mon travail.

Un grand merci à Izabela pour le soutien moral et son aide qu'elle m'a apportée tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur GARIN, Directeur de laboratoire, et également Monsieur HEISSLER, Directeur de l'Ecole Doctorale de Chimie pour leurs conseils qu'ils m'ont apportés durant cette thèse.

Je remercie également Véronique VERKRUYSSSE, la gestionnaire du laboratoire, pour la gestion administrative au cours de ma thèse.

Je tiens également à manifester ma gratitude à Alain, Fabrice, Thierry (R), Thierry (D), Michel, Pierre et Secou, sans vous rien n'aurait abouti.

Je remercie chaleureusement Madame et Monsieur LANNON pour m'avoir aidé pendant la rédaction de cette thèse.

Je tiens à remercier profondément toutes les personnes qui m'ont entouré du premier au dernier jour : Nathanaëlle, Anne (T), Angela, Nizzar, Natahlie, Thomas, Anne(R), Yas, Romain, Mama, Olivier, Shankar, Yassin, Sébastien, Mathieu, Yu, Benoit, Kambiz, Tri, Nicolas, Walid, Adrien, Patrick, Lamia, Jean-Mario, Yufeng, Mirela, Alfonso, Jesse, Martia, Fabien, Dasha, Marlène, Anaïs, Iness, Meryem, Michael, Mansuis, Aslech, Sinta, Blaise, Fan et Pierre.

Merci à Véronique, Corine et Maris pour toutes les discussions autour de la table de R2.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille et également Martial pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien.

Merci à tous mes ami(e)s proches.

**Cette thèse a été comme une aventure avec des moments parfois difficiles et sombres, mais aussi des moments joyeux. A la fin, j'essayerai d'en garder juste les bons souvenirs...**

# Table des matières

## Chapitre I. Introduction générale

I. La pollution de l'environnement	2
1. Introduction	2
2. Les différents types de traitement de l'air	5
2.1. Traitement de l'air intérieur	5
2.2. Traitement de l'air extérieur	6
2.3. Traitement de gaz de procédé	6
2.4. Traitement de polluants dissous	7
II. La photocatalyse hétérogène	8
1. Catalyse hétérogène	8
2. Les matériaux semi-conducteurs	9
3. Le Dioxyde de TiO <sub>2</sub>	12
3.1. Contexte historique	12
3.2. L'aspect nanomatériaux	13
3.3. Structures cristallographiques et morphologies	14
4. Le principe de la photocatalyse hétérogène	15
5. Influence des paramètres physiques sur la cinétique de la photocatalyse	19
5.1. Masse de photocatalyseur	20
5.2. La longueur d'onde	20
5.3. Concentration initial	21
5.4. Température	21
5.5. Flux de rayonnement	21
III. Les réacteurs photocatalytiques	22
1. Présentation	22
2. Les réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'air	22
2.1. Différents modes de fonctionnement	23
2.1.1. Les réacteurs en mode « batch »	23
2.1.2. Les réacteurs en mode continu	23
2.2. Différents types de réacteurs photocatalytiques	24

2.2.1. Les réacteurs tubulaires	24
2.2.2. Les réacteurs annulaires	28
2.2.3. Le réacteur en plate forme	29
IV. Les supports macroscopiques en photocatalyse	31
1. Présentation	31
2. Les solides cellulaires monolithiques	34
2.1. Les structures nid d'abeilles monolithiques	35
2.1.1. Généralités	35
2.1.2. Les nids d'abeilles monolithiques et la photocatalyse	36
2.2. Les structures mousses alvéolaires monolithiques	38
2.1.1. Les différentes natures des mousses alvéolaires	39
2.2.2. Les mousses alvéolaires et la photocatalyse	41
3. Les médias photocatalytiques commerciaux	44
3.1. Le média Ahlstrom™	44
3.2. Le substart Quartzel®	45
V. Objectifs du travail de thèse	47

## **Chapitre II. Partie expérimentale**

I. Dispositif expérimental	49
1. Le micropilote	49
1.1. Génération du flux réactionnel	50
1.2. Zone réactionnelle	50
1.3. Partie analytique	52
2. Micro chromatographie en phase gazeuse (micro-CPG)	52
2.1. Description de l'appareil	52
2.2. Traitement des données	54
II. Les techniques de caractérisation	57
1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
2. Diffraction des rayons X	58
3. Mesure de transmission de la lumière	59
4. Mesure de pertes de charge	60
5. Mesure de surface spécifiques et porosimétrie	61

6. Oxydation en température programmée (OTP)	64
7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X(XPS)	64

## **Chapitre III. Structure et caractérisations des supports tridimensionnels**

1. Introduction	67
2. Mousse de polyuréthane (PU)	68
2.1. Applications	70
2.2. Propriétés et Caractérisations	71
2.2.1. Effet « mélangeur statique »	71
2.2.2. Pertes de charge	72
2.2.3. Transmission de la lumière	74
2.2.4. Surface géométrique et taille d'alvéoles	81
3. Mousses alvéolaires de carbone	83
3.1. Procédés de synthèse de mousses de carbones	83
3.1.1. Synthèse de mousses de carbone méso-poreuses	85
3.1.2. Synthèse de mousses en carbone vitreux	85
3.1.3. Synthèse des mousses à partir de polymères	86
3.2. Synthèse et caractérisation	87
3.2.1. Partie expérimentale	87
3.2.2. Caractérisations	90
4. Mousses alvéolaires de $\beta$ -SiC	96
4.1. Synthèse des mousses alvéolaires de $\beta$ -SiC	96
4.1.1. Synthèses industrielles	96
4.1.2. Synthèse à Mémoire de Forme (SMS)	97
4.2. Caractéristiques de la mousse de $\beta$ -SiC	99
4.2.1. Paramètres physiques	99
4.2.2. Surface spécifique et porosité	100
4.2.3. Transmission de la lumière	100
4.2.4. Etude de la surface de la mousse de carbure de silicium	101
5. Conclusion	105

## **Chapitre IV. Dépôt du photocatalyseur sur les supports tridimensionnels**

1. Introduction	108
2. Dépôt d'u sur mousse de polyuréthane (PU)	108
2.1. Protection de la mousse de polyuréthane contre l'UV-A	108
2.2. Méthode de dépôt du dioxyde de titane sur le PU	112
2.2.1. Suspension de dioxyde de titane en milieu éthanol ou eau/éthanol	112
2.2.2. Suspension de dioxyde de titane en milieu acétone	113
3. Dépôt sur mousse de carbone	115
3.1. Transmission de la lumière	116
3.2. Diffraction des rayons X (XRD)	117
3.3. Mesure de surfaces spécifiques	118
4. Dépôt sur mousse de $\beta$ -SiC	119
4.1. Transmission de la lumière	121
4.2. Diffraction des rayons X	122
4.3. Mesure de surfaces spécifiques	122
5. Conclusion	123

## **Chapitre V. Dégradation photocatalytique du méthanol en phase gazeuse**

1. Introduction	126
1.2. Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du méthanol	127
1.2.1. Mécanismes de dégradation du méthanol en présence d'humidité	128
1.2.2. Mécanismes de dégradation du méthanol en absence d'humidité	129
2. Résultats	130
2.1. Mousse de Polyuréthane (PU)	130
2.2. Mousse de carbone	133
2.2.1. Mousse de carbone pyrolysée à 700°C	133
2.2.2. Mousse de carbone pyrolysée à 1000°C	136
2.3. Mousse de $\beta$ -SiC	138
2.3.1. Influence du dépôt de TiO <sub>2</sub>	138

2.3.2 Influence du temps de contact	139
2.3.3 Influence de la concentration en méthanol	141
2.4. Performances en présence de mousse de carbone ou de mousse de SiC	142
3. Conclusion	143
 <b>Conclusion et perspectives</b>	145
 <b>Un nouveau chapitre de la thèse®</b>	
1. Cadre général et enjeux du projet	151
1.1. Présentation succincte	151
1.2. Ma recherche dans son contexte	152
1.3. Ma position dans le contexte	155
2. Déroulement, gestion et coût du projet	156
2.1. Préparation et cadrage du projet	156
2.1.1. Les facteurs de réussite	156
2.1.2. Les facteurs de risque	156
2.2. Conduite du projet	156
2.2.1. Problèmes rencontrés sur le déroulement de projet	159
2.3. Estimation et prise en charge du coût de la thèse	159
3. Compétences	160
3.1. Connaissance scientifique et domaines d'expertise	160
3.2. Connaissance du monde de l'entreprise	161
3.3. Qualités personnelles	161
3.4. Qualités professionnelles	161
4. Impact de ma thèse	162
5. Des Pistes professionnelles	163
 <b>Annexes</b>	164

# Chapitre I.

## Introduction générale

*This chapter addresses the pollution of the environment, specifically air pollution and its influence on human health, as a significant problem of the modern world. On this premise, different types of air treatment including indoor air treatment, outdoor air treatment and gas process treatment are presented.*

*One of the efficient methods of treating air pollution is “heterogeneous photocatalysis”.*

*After investigating the principles of this method, the most efficient catalyst used in the photocatalytic reaction, titanium dioxide will be introduced. In the next stage, different types of reactors with various function modes and configurations for photocatalytic air treatment will be explored. Additionally, different macroscopic supports used for  $\text{TiO}_2$  deposition, for example monolithic, honeycomb like structures, tree-dimensional alveolar foams and the commercial media for photocatalysis applications will be presented.*

*Finally the objectives of this thesis are discussed.*

# I. La pollution de l'environnement

## 1. Introduction

Les problèmes de pollution de l'environnement par les rejets industriels, essentiellement dans les pays développés, sont en croissance surtout au cours de ces dernières décades. La qualité de l'eau et de l'air notamment est en train de diminuer ce qui représente une menace sérieuse pour toutes les espèces vivantes. Parmi ces espèces vivantes figurent les êtres humains qui sont non seulement à l'origine, mais aussi les propres victimes, de ces pollutions environnementales. Depuis quelques temps, nous avons pris conscience de la gravité du problème car celui-ci a commencé à peser lourdement sur notre qualité de vie et surtout notre santé, d'où l'urgence à trouver une solution pour remédier à ce problème. Un des gros problèmes concerne principalement la qualité de l'air, sachant que la quantité moyenne d'air respiré par un adulte est d'environ 20 m<sup>3</sup> par jour. La population des villes est particulièrement concernée, car elle est exposée à une plus grande quantité de polluants provenant du trafic automobile, des industries de la périphérie, des commerces, etc. La pollution de l'air est à l'origine de nombreux problèmes de santé - y compris les problèmes respiratoires - comme l'asthme et la bronchite, le cancer, sans oublier les problèmes liés au cerveau et au système nerveux. Ainsi, en vingt ans, les affections dues à l'asthme ont doublé et touchent aujourd'hui 10 à 12 % des enfants en France mais aussi un nombre important d'adultes. Aux Etats-Unis, le cancer chez les petits a progressé de 30 % à 40 % en vingt-cinq ans pour les leucémies et les tumeurs du cerveau, et de près de 70 % pour les cancers des testicules<sup>1</sup>. La pollution de l'air peut également entraîner des irritations pour les yeux, le nez et la gorge, et réduire la résistance aux rhumes et autres maladies. Elle peut être particulièrement dangereuse pour les très jeunes enfants, les personnes très âgées, et celles qui souffrent déjà de problème de santé tels que l'asthme ou les bronchites chroniques. La pollution de l'environnement provoque également l'apparition du « smog », réduisant la visibilité, salissant et endommageant les bâtiments, polluant les eaux naturelles (les lacs, les mers et les océans) et surtout elle a des conséquences très graves sur les plantes et les animaux. Elle est également responsable de la réduction de la couche d'ozone qui nous protège des

---

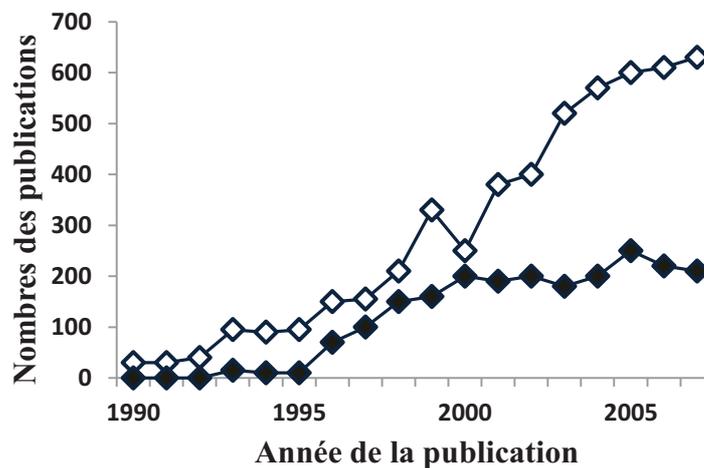
<sup>1</sup> Environmental Health Perspectives, *juin 1998,106*, P. 317

rayonnements ultraviolets nocifs du soleil et elle contribue au phénomène de réchauffement climatique.

La prise de conscience de ces problèmes liés à l'environnement a induit une forte croissance dans le domaine des recherches scientifiques et commerciales pour développer de nouveaux procédés efficaces et pas trop onéreux en vue d'améliorer la qualité de l'eau et de l'air. Parmi les méthodes qui ont été le plus souvent citées pour la purification de l'air nous pouvons noter les filtres<sup>2</sup> « biotricking », les biofiltres<sup>3</sup>, sans oublier la filtration classique par le charbon actif<sup>4</sup>. A l'heure actuelle, les scientifiques sont toujours à la recherche de méthodes et de techniques plus efficaces, permettant notamment une élimination des polluants en forte concentration dans l'eau ou dans l'air.

Les processus d'oxydation avancée (AOP), et en particulier la **photocatalyse** basée sur l'utilisation du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), est considérée comme une véritable avancée par rapport aux techniques classiques actuelles de purification. Les premières applications du TiO<sub>2</sub> sont apparues dans les travaux de Fujishima et Honda en 1972<sup>5</sup>, au niveau de la production d'énergie et du « water splitting », travaux ensuite entrepris par Cunningham et al. en 1981<sup>6</sup> et Pelizetti et al. également en 1981<sup>7</sup>.

La figure 1.1. illustre la formidable augmentation des travaux de recherche impliquant la photocatalyse basée sur l'utilisation du TiO<sub>2</sub> à partir de 1990, que ce soit pour le traitement de l'air ou de l'eau.



**Figure 1.1.** Nombre des publications scientifiques annuelles relatives à l'utilisation du dioxyde de titane en photocatalyse pour le traitement de l'eau (carrés blancs) et de l'air (carrés noirs)<sup>8</sup>

<sup>2</sup> H. Cox, M.A. Deshusses, *Current opinion in Biotechnology*, 1998, 9, P. 256

<sup>3</sup> M.A. Deshusses, *Current opinion in Biotechnology*, 1997, 8, P. 335

<sup>4</sup> R. J. Abumaizar, W. Koche, E. H. Smith, *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60, P. 111

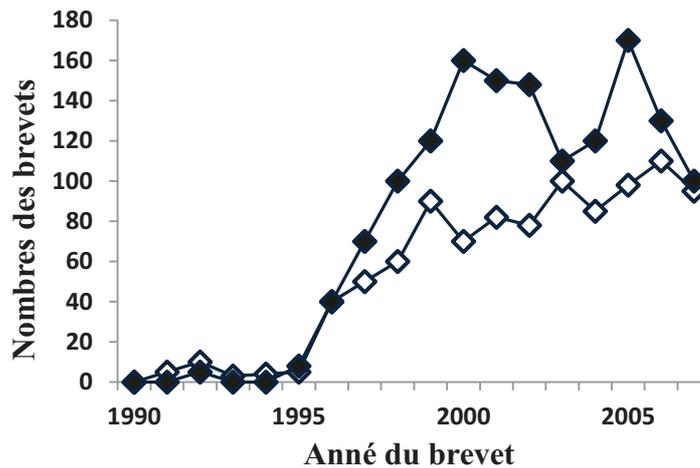
<sup>5</sup> A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, 238, P. 37

<sup>6</sup> J. Cunningham, J.P.J. Tobin, P. Meriaudeau, *Surf.Sci.*, 1981, 108, P. 465

<sup>7</sup> E. Pelizetti, M. Visca, E. Borgarello, E. Pramauro, A. Palmas, *chimica e l'industria*, 1981, 63, P. 65

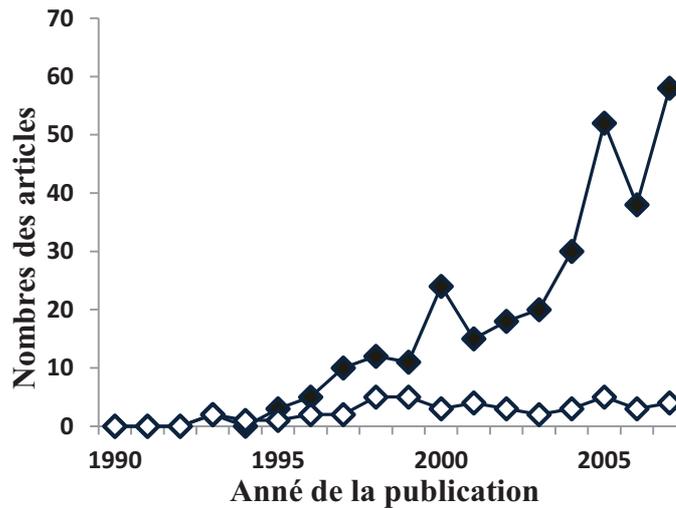
<sup>8</sup> Y. Paz, *Advanced in chemical Engineering*, 2009, 36, P. 289

On peut s'apercevoir de l'écart croissant entre le nombre d'ouvrages relatifs au traitement de l'eau (carrés blancs) par rapport à ceux relatifs au traitement de l'air (carrés noirs) à partir de 2000, ce qui est essentiellement dû à des raisons purement économiques. En effet l'air n'a pas de valeur « marchande » alors que le prix de l'eau ne cesse d'augmenter. Cependant, si l'on se réfère au nombre de brevets, le rapport est inversé (Fig. 1.2.), ce qui montre l'intérêt et la nécessité croissante de ces recherches.



**Figure 1.2.** Nombre des brevets annuels concernant l'utilisation du dioxyde de titane en photocatalyse pour le traitement de l'eau (carrés blancs) et de l'air (carrés noirs)<sup>8</sup>

La photocatalyse en phase gazeuse vise quatre types d'applications majeures: le traitement de l'air intérieur, de l'air extérieur, des gaz de procédés, et enfin des polluants dissous. Ces quatre types d'applications vont nécessiter divers types de photoréacteurs et de matériaux afin d'optimiser l'efficacité du procédé. Si on s'intéresse aux deux premiers domaines d'application (Fig. 1.3.), on peut constater que le nombre d'ouvrages relatifs au traitement de l'air intérieur est nettement supérieur à ceux relatifs au traitement de l'air extérieur.



**Figure 1.3.** Production scientifique annuelle concernant l'utilisation du dioxyde de titane en photocatalyse par an pour le traitement de l'air intérieur (carrés noirs) et extérieur (carrés blancs)<sup>8</sup>

## 2. Les différents types de traitement de l'air

### 2.1. Traitement de l'air intérieur

L'être humain moderne vit majoritairement dans un environnement urbain et passe entre 70 et 90 % de son temps à l'intérieur<sup>9</sup>. Les pollutions majeures de l'air intérieur proviennent des pollutions chimiques (composés organiques volatils, pesticides, etc.), des agents biologiques, des particules en suspension, des fumées et de l'humidité excessive. Les enquêtes montrent qu'environ 40 à 55% de gens qui travaillent dans les bureaux présentent, à des degrés divers, des symptômes nommés «sick building symptoms» (SBS), (comme les maux de tête, la toux, les gênes respiratoires et la fatigue).<sup>10</sup>

Une simple imprimante à jet d'encre est une des sources potentielles de pollution de l'air intérieur: ainsi, à titre d'exemple, elle n'émet pas moins de 18 polluants tels que le benzène, le toluène, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le styrène, l'ozone, etc.<sup>11</sup>

Un simple ordinateur, quant à lui, émet 100 à 200  $\mu\text{g}$  de composés organiques volatils (COVs) par heure.<sup>12</sup>

<sup>9</sup> S. Aguado, A. Polo, M. Bernal, J. Coronas, J.J. Santamaria, *Membrane Sci.*, 2004, 240, P. 159

<sup>10</sup> 40 - Indoor Air Quality, Michael Hodgson<sup>a</sup> and Eileen Stor

<sup>11</sup> S.C. Lee, S. Lam, H.K. Fai, *Build Environ.*, 2001, 36, P. 837

<sup>12</sup> H. Destailats, R.L. Maddalena, B.C. Singer, A.T. Hodgson, T.E. Mckone, *Atmos. Environ.*, 2008, 42, P. 1371

La vérification des contaminants gazeux dans les bâtiments a montré que la concentration de chaque COV est d'environ 0,1 partie par million par volume (ppmv) et que la concentration totale de COVs se situe entre 0,5 et 2,0 ppmv<sup>13</sup>. Le niveau de pollution dans l'air intérieur a été constaté en moyenne supérieur à la pollution extérieure du voisinage, ce qui indique l'importance des sources de pollution à l'intérieur.<sup>14</sup> Si bien qu'il n'est pas étonnant que l'Agence de la Protection considère que la pollution de l'air intérieur a plus d'impact négatif sur la santé que l'air extérieur<sup>15</sup>. Il faut prendre en compte que le terme « air intérieur » désigne tous les espaces fermés : par conséquent, ce terme est utilisé non seulement pour les bâtiments mais aussi pour tous les moyens de transports (voiture privée, train, bus, métro, avion, etc).

Ainsi, la photocatalyse semblerait être un procédé bien adapté pour la purification de l'air intérieur dans le sens où la faible concentration de polluants présents dans l'air serait compatible avec un fonctionnement en continu sans pour autant saturer la surface du photocatalyseur, comme l'ont déjà prédit Argios et Pichat.<sup>16</sup>

## 2.2. Traitement de l'air extérieur

Plusieurs chercheurs ont affirmé que l'utilisation du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sur le recouvrement des routes et sur les façades des bâtiments peut améliorer la qualité de l'air extérieur<sup>17</sup>. Néanmoins en raison des limites du transfert de masse (il est nécessaire que les polluants atteignent la surface du photocatalyseur), l'utilisation pratique de la photocatalyse pour la décontamination de l'air extérieur reste très limitée.<sup>16</sup>

## 2.3. Traitement de gaz de procédé

Plusieurs recherches sont destinées à traiter des polluants gazeux émis sous forme de sources ponctuelles dans des endroits bien définis. Ce type d'application est caractérisé par le fait que le polluant est bien défini en termes de composés ainsi que sa gamme de concentration. Pour la plupart des cas, la concentration des polluants émis par une source ponctuelle industrielle est plus élevée par rapport à la concentration dans l'air intérieur ou extérieur. En ce qui concerne le traitement de gaz de procédé, dans la plupart des cas, un traitement « simple

---

<sup>13</sup> T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1995, P. 1223

<sup>14</sup> K. Saarela, T. Tirkonnen, J. Laine-Ylijoki, M.J. Nieuwenhuijsen, M. Jantunen, *Atmos. Environ.*, **2003**, **37**, P. 5563

<sup>15</sup> *US Environmental Protection Agency (EPA), 1987*

<sup>16</sup> A.G. Argios, P. Pichat, *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, **35**, P. 655

<sup>17</sup> K.J. Takeuchi, *JPN. Soc. Atmos. Environ.*, **1998**, **33**, P. 139

passage » sera utilisé contrairement au traitement de l'air intérieur, comme par exemple l'élimination du méthanol émis du « moulin du papier » effectuée dans un réacteur tubulaire à lit fixe<sup>18</sup>.

## 2.4. Traitement de polluants dissous

Dans cette dernière catégorie, il s'agit de dépollution en phase liquide. Généralement les photoréacteurs traitant des polluants dissous fonctionnent par barbotage d'un gaz porteur (généralement l'air) à travers un réservoir de liquide (généralement de l'eau). Le gaz chargé par le polluant passe ensuite à travers le réacteur photocatalytique. Il est important de prendre en compte que l'utilisation pratique de cette application est limitée par la volatilité des polluants en phase liquide; cette méthode est donc inadéquate pour les polluants dont la pression de vapeur est basse.

---

<sup>18</sup> . J.M. Stokke, D.W. Mazyck, C.Y. Wu, R. Sheahan, *Environ.Prog.*, 2006, 25, P. 312

## II. La photocatalyse hétérogène

### 1. Catalyse hétérogène

Par définition, un catalyseur est un solide qui permet d'accélérer (voire de provoquer) une réaction, qui est possible thermodynamiquement, sans être transformé de manière définitive à l'issue de ladite réaction. Il peut être transformé de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénéré. La réaction chimique n'est cependant qu'une étape dans le processus global de la catalyse hétérogène, le transport des réactifs et des produits le complétant, d'où la nécessité de prendre en compte les phénomènes de transfert de matière dans le développement de nouveaux procédés catalytiques. Dans certaines réactions exothermiques ou endothermiques, les problèmes de transfert de chaleur doivent être également pris en compte afin de maintenir une sélectivité satisfaisant et aussi pour éviter des problèmes d'emballement thermique néfastes pour la sécurité de l'installation.

**La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène.** En effet, le processus photocatalytique est déclenché par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle peut permettre l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux polluants comme les composés organiques ou azotés, adsorbés sur le catalyseur, en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et en composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elle vise au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et également si possible moins concentrés. La photocatalyse est une méthode d'oxydation physico-chimique qui permet la destruction des polluants cibles et non -comme dans de nombreux cas- la séparation ou le changement de phase observés dans les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elle fournit une solution complète à l'abattement de pollution et est beaucoup moins concernée par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques, etc.). De plus, elle fonctionne généralement à température et pression ambiantes contrairement aux autres techniques où souvent un apport supplémentaire d'énergie est nécessaire. Plusieurs études rapportent<sup>19</sup> que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

---

<sup>19</sup> R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *catalysis today*, 1999, 53, P. 51

La photocatalyse est fondée sur le principe de base suivant: l'irradiation du photocatalyseur par des photons qui induit la génération d'espèces radicalaires très oxydantes (comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ ), permettant la dégradation des polluants organiques à traiter. Grâce à leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Ainsi, les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ <sup>19</sup>.

Un phénomène très important à prendre en compte dans ce type de réaction chimique « catalysée » est le transfert de masse. Il faut en effet qu'il y ait un transfert de masse du flux contaminé gazeux (ou fluide dans le cas de travail en phase liquide) vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. Ainsi l'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène. Les phénomènes de transfert de masse sont favorisés par la structure macroscopique et microscopique du catalyseur et aussi par la disponibilité des sites actifs sur la surface du catalyseur. En général, un catalyseur structuré sous forme de mousse alvéolaire permet d'atteindre une meilleure efficacité de mélange des réactifs et par voie de conséquence, une meilleure activité catalytique. Néanmoins, il est à souligner que dans le cas particulier de la photocatalyse hétérogène, le taux d'éclairage du catalyseur représente également un facteur important à prendre en compte.

## 2. Les matériaux semi-conducteurs

Dans le modèle classique, un corps est électriquement isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin.

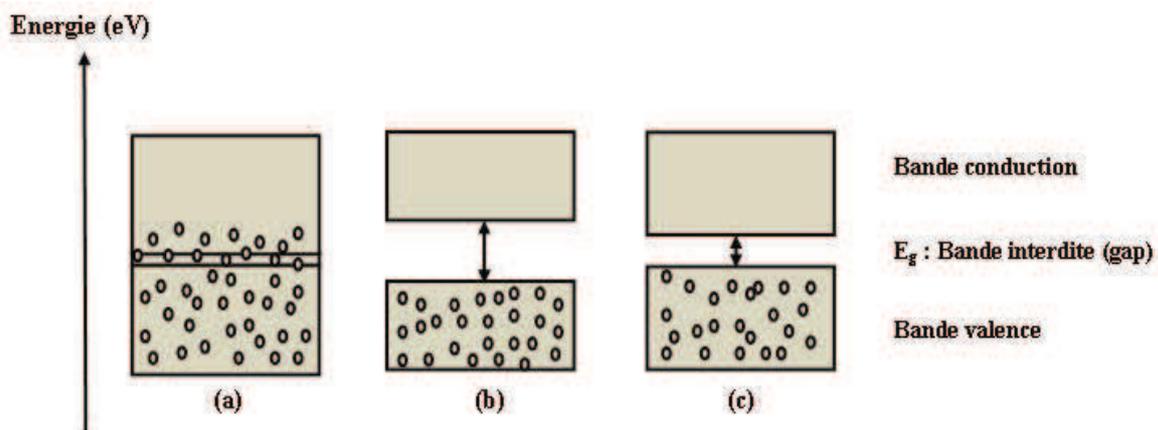
Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites (band gap,  $E_g$ ). La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique. Au zéro absolu, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie.

Dans des matériaux conducteurs, il n'y a pas la bande interdite où s'il y en a, le gap est proche de zéro. Les bandes de valence et les bandes conduction se chevauchent et les électrons libres

se trouvent en permanence sur la bande de conduction. (C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques (Fig. 2.1.a)).

Dans un matériau isolant, les bandes d'énergie les plus faibles (les bandes de valences) sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est grande ( $\geq 5$  eV), ce qui rend inaccessible la bande de conduction aux électrons (Fig. 2.1.b).

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre la bande de conduction et la bande de valence. La hauteur de la bande interdite est faible (typiquement  $\leq 5$  eV) (Fig. 2.1.c). Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite, certains des électrons de la bande de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a ainsi la formation d'une paire électron/trou.



**Figure 2.1.** Configuration des bandes électroniques des matériaux conducteurs :  $E_g \approx 0$  (a), isolants :  $E_g \geq 5$  (b) et semi-conducteurs :  $E_g \leq 5$  (c)

C'est la largeur de la bande énergétique interdite qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux le semi-conducteur va devoir absorber pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction<sup>20</sup> : ainsi, il faut que  $h\nu \geq E_g$ , ce qui implique que la longueur d'onde  $\lambda$  doit satisfaire à la relation  $\lambda \geq hc/E_g$  ( $h$  étant la constante de Planck et  $C$  la vitesse de la lumière)

Après la formation des paires électron/trou, plusieurs cas de figure se présentent : soit l'électron de conduction formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou, l'énergie de cette recombinaison s'accompagnant en

<sup>20</sup> M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis, Chemical review, 1993, 93*, P. 341

générale de production de chaleur. Soit on obtient ainsi un électron photo-induit qui est la conséquence de la migration de l'électron et du trou sur la surface du semi-conducteur. Ainsi, dans le cas de diverses molécules à traiter (COV par exemple), le procédé transfert d'électron peut être plus efficace si les espèces ont été pré-adsorbées sur la surface du semi-conducteur<sup>21</sup>. La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers une espèce adsorbée dépend de la position des bandes énergétiques du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Le niveau énergétique du bas de la bande de conduction détermine le pouvoir réducteur des électrons et le haut de la bande de valence détermine le pouvoir oxydant des trous. Afin de réduire une espèce adsorbée, la bande de conduction du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence du semi-conducteur doit être supérieur au potentiel redox de l'adsorbat. La figure 2.2. reporte les valeurs du gap et du potentiel redox de quelques semi-conducteurs y compris le TiO<sub>2</sub>.

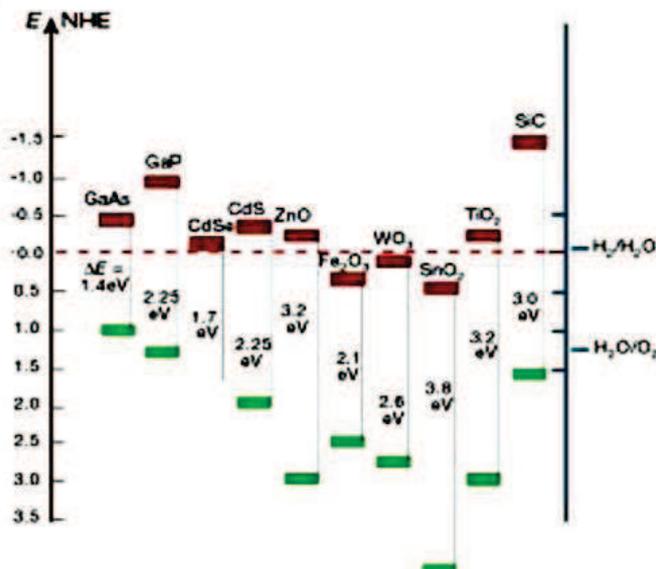


Figure 2.2. Les valeurs du gap et positions des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs dans des électrolytes aqueux à pH = 1<sup>22</sup>

Il faut de plus noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait et semi-conducteur à l'ambiante serait isolant. Les propriétés

<sup>21</sup> R.W. Matthews, *J.Catal.*, 1988, 113, P. 549

<sup>22</sup> A.L Linsenbigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, 95, P. 735

caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin.<sup>23</sup>

### 3. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de nombreux avantages: une bonne stabilité en milieu aqueux et à l'air, un prix peu onéreux, une non toxicité\*, une haute photoactivité à température et pression ambiante et enfin, il ne nécessite l'ajout d'aucun additif.

#### 3.1. Contexte historique

Le dioxyde de titane est aussi et avant tout un pigment blanc produit depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle et omniprésent dans de nombreux produits commerciaux. Avant la découverte de son activité photocatalytique, ce colorant a été largement utilisé en tant qu'additif pour fabriquer des produits aussi divers que du papier, des plastiques (opacifiants), du rouge à lèvres, du dentifrice ou des produits pharmaceutiques (excipient pour comprimés et gélules par exemple). C'est aussi un pigment de remplacement des oxydes de plomb (qui sont très toxiques) dans les formulations de peintures. Sa production annuelle est d'environ 4 millions de tonnes<sup>24</sup>. Dès 1929, Keidel découvre le phénomène photocatalytique induit par des particules de TiO<sub>2</sub> par l'intermédiaire de la décomposition de certains additifs dans les peintures contenant ce pigment<sup>25</sup>, alors que Mashio et al. reportèrent, en 1956, une série de travaux sur "l'auto-oxydation par TiO<sub>2</sub>"<sup>26</sup>, Haufe publie, en 1964<sup>27</sup>, pour la première fois l'oxydation du CO sur ZnO sous illumination. On pourra encore citer Teichner (Lyon, France)<sup>28</sup>, Stone (Angleterre)<sup>29</sup> ou Cunningham (Irlande)<sup>30</sup>, qui ont travaillé sur l'oxydation partielle de composés organiques. Cependant, à l'époque, l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>

<sup>23</sup> C.Kittel, *physique de l'état solide (introduction to solide state physics)*, 5<sup>em</sup> édition, Bordas, Paris, 1983

<sup>24</sup> W. Dab, *NanoForum*, 8 Novembre 2007, Paris (France)

\* Des études portant sur la taille des particules de dioxyde de titane ont montré que TiO<sub>2</sub> était inerte chez l'animal et l'homme pour les microparticules cristallines (d > 200 nm). Le cas des nanoparticules est toujours en discussion au sein de la communauté scientifique.

<sup>25</sup> E. Keidel, *Farben-Zeitung*, 1929, 34, P. 1242

<sup>26</sup> S. Kato, F. Mashio, *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*, 1956, P. 223

<sup>27</sup> I. Horner, J. Haufe, *Chem. Ber.*, 1968, 101, P. 2921

<sup>28</sup> A. Walker, M. Formenti, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, *Journal of Catalysis*, 1977, 50, P. 237

<sup>29</sup> R. I. Bickley, G. Munuera, F. S. Stone, *Journal of Catalysis*, 1973, 31, P. 398

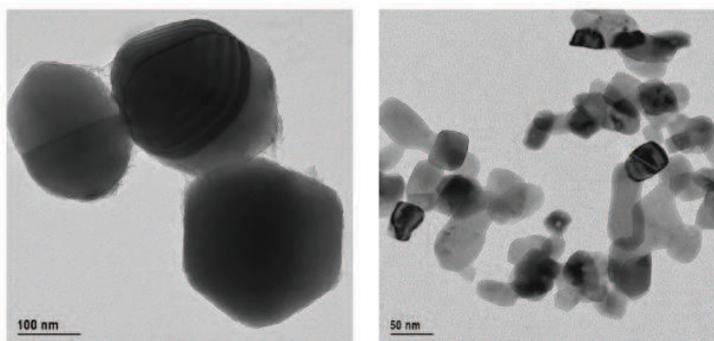
<sup>30</sup> J. Cunningham, Gh. Al-Sayyed, P. Sedlak, J. Caffrey, *Catalysis Today*, 1999, 53, P. 145

était très peu étudiée et peu de travaux ont vu le jour. Il faudra attendre le début des années 80 et une crise pétrolière pour se rendre compte de l'enjeu de cette technique en tant qu'alternative comme nouvelle source d'énergie primaire, comme par exemple la production de l'hydrogène par le procédé de « water splitting ».

### 3.2. L'aspect nanomatériaux

Du fait de leurs propriétés uniques, les *nanoparticules* de dioxyde de titane ont attiré une grande attention au cours de ces dernières décennies. Pourtant et jusqu'alors, les connaissances et les propriétés de ces nanoparticules en termes de pureté, de distribution, de taille de particules et de leurs formes étaient encore insatisfaisantes faute de procédé de fabrication adapté.

Plusieurs procédés ont été développés durant les années 1980 par des fabricants de pigments comme Ishihara, Tioxide ou Kemira. Il a été montré que les propriétés des poudres de TiO<sub>2</sub> ultrafines, de taille nanométrique, diffèrent considérablement des particules de TiO<sub>2</sub> conventionnelles (Figure 2.3.). Ce phénomène, appelé effet de **taille quantique**, va principalement entraîner les effets suivants: (a) variation (élargissement) de la bande interdite, et par conséquent déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus petites (aussi appelé *blue shift*), (b) déplacement des limites de bande résultant en une augmentation du potentiel d'oxydation. Ces effets peuvent apparaître à cause des confinements physiques des électrons et des trous, typiquement entre 5 et 25 nm<sup>31</sup>; néanmoins les gammes de taille induisant des effets quantiques restent encore très controversées dans la littérature.<sup>32</sup>



**Figure 2.3.** Images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO<sub>2</sub> pigmentaires très peu actives photocatalytiquement (à gauche), et sous forme de nanoparticules photocatalytiques (à droite).<sup>33</sup>

<sup>31</sup> D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (eds.), *Photocatalytic purification and treatment of water and air* (Elsevier, New York, 1993), P. 39

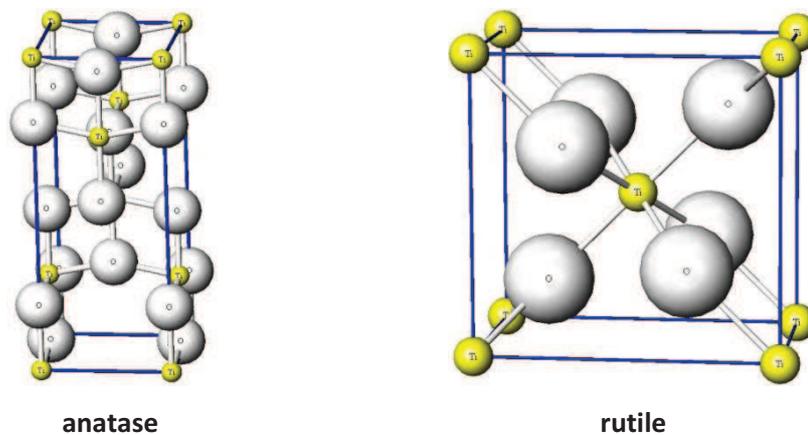
<sup>32</sup> (a) D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.*, 1999, P. 439 (b) D.W. Bahnemann, *Israel J. Chem.*, 1993, 33, P. 115

<sup>33</sup> N.S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2008, 93, P. 1632

On peut également relever que la diminution de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  conduit à une augmentation du rapport surface/volume, bénéfique à l'augmentation de la surface spécifique et à l'adsorption des réactifs, ainsi qu'à l'augmentation des vitesses de transfert de charge vers la surface, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter les probabilités de recombinaison de charges de surface<sup>34</sup>. C'est une des raisons pour lesquelles il existe un optimum pour la taille nanométrique des particules photocatalytiques.

### 3.3. Structures cristallographiques et morphologies

Le dioxyde de titane existe cristallographiquement sous forme d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ , s'enchaînant en partageant des arêtes et sommets. Le dioxyde de titane se présente sous différents arrangements cristallins mais est principalement étudié sous deux formes "actives" photocatalytiquement: l'anatase et le rutile, formes cristallographiques se différenciant de par leur distorsion et par l'assemblage entre octaèdres (Fig. 2.4.). Dans les deux cas, les cations  $\text{Ti}^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. La brookite forme une troisième configuration souvent rencontrée mais très peu active photocatalytiquement.



*Figure 2.4. Schémas représentant les phases  $\text{TiO}_2$  les plus connues : anatase et rutile.*

Le **rutile**, forme la plus abondante, thermodynamiquement stable, tire son nom de sa couleur rouge. La structure rutile peut être décrite comme résultant d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets générant ainsi des tunnels à section carrée.

<sup>34</sup> D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S.A. Evoy, *J. Nanopart. Res.*, 1999, 1, P. 439

La structure de l'**anatase** résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne en zigzag. L'association des chaînes par mise en commun des sommets constitue des feuillets dans le plan (001). Enfin les couches s'associent par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel.

La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $\text{TiO}_2$  dans les deux structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > anatase, l'anatase étant la moins compacte des deux. Ces dissimilarités dans les paramètres de maille sont la cause des différentes densités massiques et de structures électroniques entre ces deux formes de  $\text{TiO}_2$ .

## 4. Le principe de la photocatalyse hétérogène

Au cours de ces quinze dernières années, les procédés photocatalytiques ont offert une voie alternative à de nombreuses méthodes "classiques" et montrent une grande diversité d'application dans différents domaines. L'utilisation de semi-conducteurs à large gap (3,02 eV dans le cas du rutile et 3,2 eV pour anatase) en photocatalyse est devenue une technologie des plus attractives pour le traitement de polluants et autres produits nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader une multitude de produits inorganiques et organiques en phase gazeuse, aqueuse ou immobilisés sur des substrats. Différents oxydes et sulfures ont été utilisés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement ont été obtenues avec le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  de structure anatase. Ce matériau a montré ses premières applications en laboratoire en 1972 quand *Fujishima* et *Honda* ont remarqué, sous illumination UV-A, la décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de  $\text{TiO}_2$ <sup>35</sup>, cet événement a marqué une nouvelle ère dans la catalyse et plus précisément dans la photocatalyse hétérogène, en témoigne la sortie en 2001 d'une revue comportant plus de 1700 références sur le sujet<sup>36</sup>. Le grand intérêt de la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  est que cette technique est générique, non sélective, et qui ne dépend ni de la structure, ni des propriétés physico-chimiques des produits à dégrader ou à oxyder. Depuis, de nombreux efforts ont été effectués pour comprendre les processus fondamentaux et augmenter l'efficacité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ , mais également pour mettre au point des photocatalyseurs activables par la lumière visible. Ce dernier point fait partie

<sup>35</sup> A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 1972, 238, P. 37

<sup>36</sup> D.M. Blake, *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air* (NREL/TP-510-31319), *National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, 2001*

d'un des challenges de la photocatalyse dans les années à venir, consistant à utiliser directement la lumière solaire.

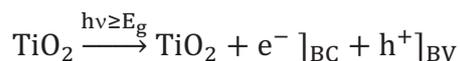
La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles<sup>37</sup> ou totales<sup>38,39</sup>, déshydrogénations, dissociation de l'eau « water splitting » et transfert d'hydrogène<sup>35</sup>, échanges isotopiques<sup>40</sup>, déposition métallique<sup>41</sup>, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse<sup>39</sup>. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des techniques d'oxydations avancées (TOA) employées en traitement d'eau et d'air.

Ainsi, la photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure<sup>38</sup>. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes<sup>42</sup>.

- 1) Transfert des molécules de la phase liquide ou gazeuse vers la surface à travers la couche limite
- 2) Adsorption de la molécule cible sur la surface du TiO<sub>2</sub>
- 3) Réaction photocatalytique sur la molécule adsorbée
- 4) Désorption des produits de réaction
- 5) Transfert de produits de réaction de la couche limite vers la phase liquide ou gazeuse

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité par un photon, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

La formation de paires électron/trou (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) à la surface d'un semi-conducteur ayant absorbé un photon a été déjà décrite dans le partie consacrée aux semi-conducteurs, formation qui est à l'origine de l'activité photocatalytique. On peut ainsi résumer cette formation de paires électron/trou dans l'équation ci-dessous (BC : bande conduction et BV : bande valence) :



<sup>37</sup> J.M. Herrmann, J.Disdier, M.N. Mozzanega, P.Pichat, *Journal of catalysis*, 1979, 60, P. 369

<sup>38</sup> J.M. Herrmann, *Catalysis today*, 1999, 53, P. 115 (*Elsevier "top cited article" award 2006*)

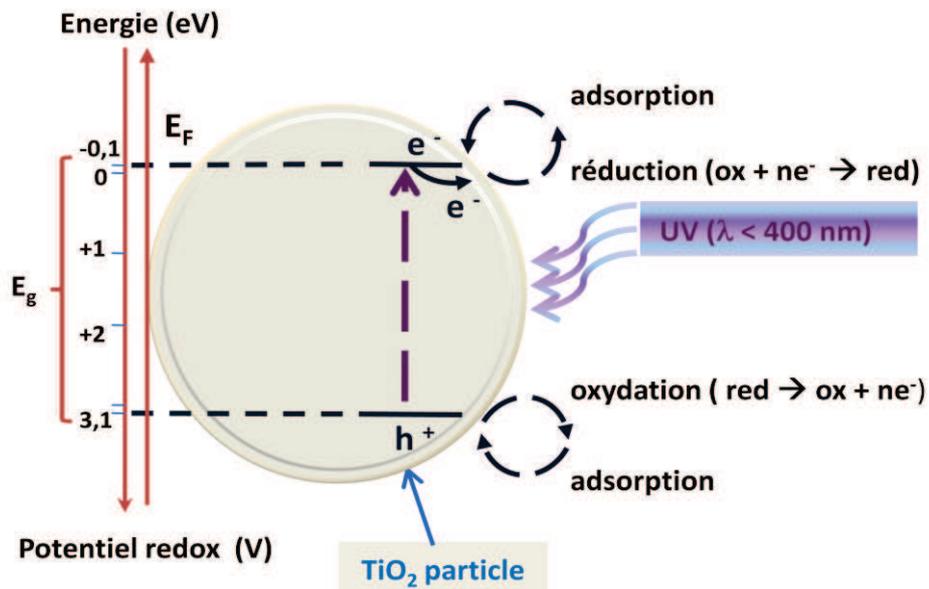
<sup>39</sup> J.M. Herrmann, C. Guillard, P.Pichat, *catalysis today*, 1993, 17, P. 7

<sup>40</sup> J.M. Herrmann, H.Courbon, P.Pichat, *Journal of catalysis*, 1987, 108, P. 426

<sup>41</sup> J.M. Herrmann, J.Disdier, P.Pichat, *Journal of catalysis*, 1993, 113, P. 7

<sup>42</sup> J.M. Herrmann, P.Pichat, *Chapter 8*, N.Sepone&E.pelizzetti, 1989, P. 217

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et en fonction du potentiel redox de chaque adsorbat. Ainsi, on assistera à un transfert d'électrons ( $e^-$ ) vers les molécules acceptrices d'électrons, alors que les trous ( $h^+$ ) seront compensés par la cession d'électrons en provenance du donneur (Fig. 2.5.).



**Figure 2.5.** Schéma de principe du mode d'action d'une particule de  $TiO_2$ , activée dans le proche UV(A)

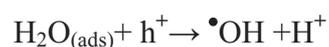
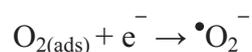
Ces deux réactions peuvent être résumées dans les deux équations suivantes :



La dégradation photocatalytique des composés chimiques adsorbés à la surface est produite par la création d'espèces oxydantes responsables pour la décomposition de ceux-ci.

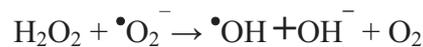
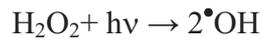
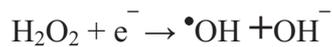
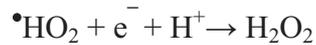
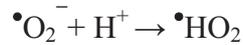
Les espèces oxydantes sont produites par les équations suivantes :

-.Création de radicaux libres actifs par réduction de l'oxygène et oxydation de l'eau:



et ensuite :

- Production d'espèces oxydantes très réactives :



L'ensemble des espèces oxydantes :  $\text{O}_2$ ,  $h^+$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{HO}_2$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (avec parmi elles le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  qui est le majeur réactant dans le process de photocatalyse<sup>43,44</sup>), va donc conduire à la formation des produits intermédiaires et finaux et enfin à la minéralisation des composés chimiques adsorbés à la surface.

Cependant il faut tenir compte de l'efficacité photocatalytique qui peut être considérablement réduite par des phénomènes de recombinaisons des paires électron/trou (Fig. 2.6.) dans le volume ou à la surface du photocatalyseur.

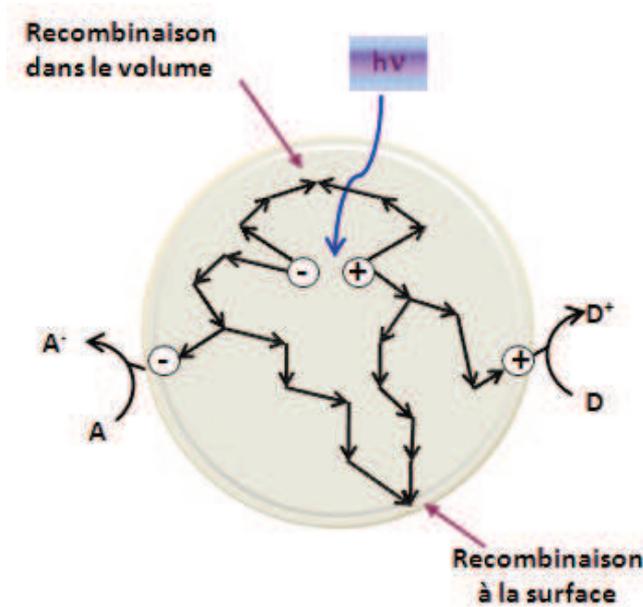


Figure 2.6. Schéma de la recombinaison de charge des électron/trous dans le volume ou à la surface de  $\text{TiO}_2$

<sup>43</sup> S. Goldstein, G. Czapski, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, P. 6586

<sup>44</sup> P.F. Schwarz, N.J. Turro, S.H. Bossmann, A.M. Braun, A.A. Abdel Wahab, H. Duerr, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, P. 7127

Il y a toujours une compétition entre le transfert d'électrons aux espèces adsorbées et la recombinaison des électrons et des trous. Cette compétition définit l'efficacité du procédé photocatalytique qui est mesurée par le rendement quantique<sup>22</sup>. Le rendement quantique est défini comme le nombre d'événements apparus (transfert d'électrons et recombinaison de charges) par photon absorbé. Cependant, la mesure de la lumière absorbée dans les systèmes hétérogènes est rendue très difficile du fait de la diffusion de la lumière par la surface du semi-conducteur. Il est généralement admis que toute la lumière est absorbée et que l'efficacité est considérée comme un rendement quantique apparent. Si plusieurs produits sont formés au cours de la réaction photocatalytique, l'efficacité est mesurée comme le rendement d'un produit particulier.

Afin de déterminer le rendement quantique, une combinaison de tous les chemins possibles pour l'électron et le trou doit être considérée. Le rendement quantique pour un système idéal,  $\phi$ , est donné par une simple équation :

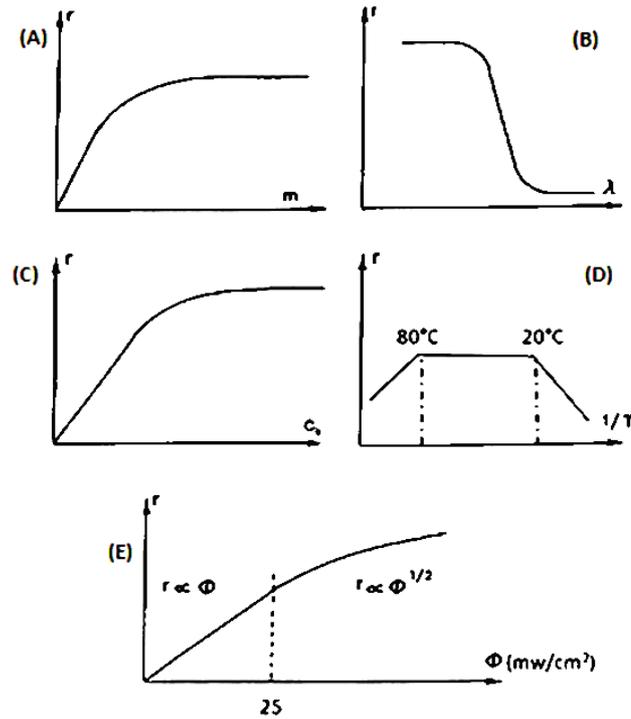
$$\phi \propto \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R}$$

Ainsi, le rendement quantique est directement proportionnel à la vitesse du procédé du transfert de charge ( $K_{CT}$ ) et inversement proportionnel à la somme de la vitesse du transfert de charge ( $K_{CT}$ ) et de la vitesse de la recombinaison de l'électron et du trou.

## 5. Influence des paramètres physiques sur la cinétique de la photocatalyse

Nous avons représenté sur la figure 2.7., la variation de la vitesse de la réaction photocatalytique ( $r$ ) en fonction de cinq paramètres principaux qui sont la masse (quantité) de photocatalyseur utilisé (A), la longueur d'onde (B), la concentration initiale de la molécule à dégrader (C), la température (D) et le flux du rayonnement (E).

Les cinq courbes sont détaillées ci-dessous.



**Figure 2.7.** Influence des paramètres physiques sur la vitesse de la réaction photocatalytique : la masse du photocatalyseur (A), la longueur d'onde (B), la concentration initiale des réactants (C), la température (D), le flux du rayonnement (E)

## 5.1. Masse de photocatalyseur

Généralement l'activité photocatalytique est directement proportionnelle à la masse de photocatalyseur utilisée. Cependant, à partir d'une certaine masse, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse de photocatalyseur. (Fig. 2.7.A). Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. La masse optimale de TiO<sub>2</sub> est la quantité de TiO<sub>2</sub> qui peut être entièrement exposée à la lumière sans avoir un effet d'écran. L'effet d'écran est produit par un excès de TiO<sub>2</sub>, une plus ou moins grande partie de ce dernier n'étant pas exposée à la lumière.

## 5.2. La longueur d'onde

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) suit le spectre d'absorption du photocatalyseur. (Fig. 2.7.B), avec un seuil correspondant à l'énergie de son gap ( $E_g$ ). Dans le cas du TiO<sub>2</sub> pour lequel  $E_g = 3,02$  eV, il faudra donc une longueur d'onde  $\lambda \leq 400$  nm pour générer des paires d' $e^-$ /trous, longueur d'onde correspondant au ultraviolet

proche (UV-A). De plus il est très important de vérifier que les réactants utilisés n'absorbent pas la lumière, ce qui pourrait fortement fausser le rendement de la réaction.

### 5.3. Concentration initial

Généralement la cinétique suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère catalytique hétérogène dans le système avec une vitesse ( $r$ ) qui varie proportionnelle au taux de recouvrement des molécules adsorbés ( $\theta$ ) comme :

$$r = k\theta = k \frac{KC}{1 + KC}$$

avec

$k$  : contant de la vitesse

$K$  :  $k_1/k_{-1}$

$C$  : concentration d'espèce adsorbée

Pour une solution diluée,  $KC$  devient  $\ll 1$  et la réaction est de l'ordre de 1 ( $r = kKC$ ), alors que pour la solution très concentrée concentration  $KC$  devient  $\gg 1$  et la vitesse de la réaction maximale est de l'ordre de zéro ( $r = k$ ). (Fig. 2.7.C).

### 5.4. Température

Du fait de l'activation générée par le photon, un système photocatalytique n'a pas besoin d'apport de chaleur et fonctionne généralement à température ambiante. Dans une gamme de température « moyenne » ( $20^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$ ), l'énergie d'activation est nulle (l'énergie d'activation apparente étant la plupart du temps très faible (quelque KJ/mol)). A basse température ( $-40^\circ\text{C} \leq \theta \leq 0^\circ\text{C}$ ), on constate que l'énergie d'activation augmente avec la température, ce qui a par conséquence une diminution de l'activité photocatalytique. Lorsque la température augmente ( $>80^\circ\text{C}$ ), l'adsorption des réactants sur la surface du photocatalyseur étant un phénomène exothermique, il en ressort des conditions limitant l'activité photocatalytique. (Fig.2.7. D)

### 5.5. Flux de rayonnement

La vitesse de la réaction ( $r$ ) est proportionnelle au flux de rayonnement ( $\Phi$ ) ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). La puissance optimale de la lumière correspond de la zone telle que  $r$  est égal à  $\Phi$  (Fig. 2.7. E).

## III. Les réacteurs photocatalytiques

### 1. Présentation

Le développement des systèmes basés sur la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau et de l'air est un domaine qui nécessite des techniques très pointues<sup>45</sup>. Alors que quelques principes physico-chimiques de photocatalyse sont relativement bien compris, le « design » et l'ingénierie des réacteurs en photocatalyse ont encore besoin d'études plus approfondies.<sup>46</sup>

Ainsi un important challenge se révèle dans le cadre du développement du design des réacteurs rendant les utilisations appropriée pour des applications industrielles. D'un point de vue commercial, il faudra donc tenir compte de la géométrie du réacteur, mais aussi du type de photocatalyse (en phase gaz ou liquide) et de la source lumineuse utilisée.

### 2. Les réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'air<sup>47</sup>

L'élimination des contaminants de l'air est un des domaines les plus prometteurs pour l'application de la photocatalyse. Les défis à relever concernent le traitement de flux de gaz relativement importants en utilisant des dispositifs présentant une faible perte de charge, une bonne irradiation lumineuse et un bon contact entre les espèces photocatalytiques et les réactifs à traiter<sup>48</sup>.

Ainsi, les réacteurs photocatalytiques nécessitent un design précis et une prise en compte de nombreux paramètres tels que :

- la source de la lumière UV
- la configuration du réacteur

---

<sup>45</sup> D. Ollis, H. Al-Ekabi, *photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier New York, 1993, P121, P481, P639

<sup>46</sup> D. Bahnemann, D. Döckelmann, R. Goslich, *Solar Energy Mater.*, 24,1991, P. 564

<sup>47</sup> Y. Paz, *Advanced in Chemical Engineering*, 2009, 36, P. 289

<sup>48</sup> L. Dibble, G. Raupp, *Environ.Sci.&Technol.*, 1992, 26, P. 492

- la place et le type de la lampe
- l'optimisation du dépôt du catalyseur sur un support donné
- l'optimisation des interactions entre la lumière, le catalyseur et le flux réactionnel.

## 2.1. Différents modes de fonctionnement

Les réacteurs photocatalytiques sont divisés en deux modes de fonctionnement:

- Les réacteurs en mode « batch » (avec systèmes de recirculation)
- Les réacteurs en mode continu (simple passage de flux)

### 2.1.1. Les réacteurs en mode « batch »

Les réacteurs en mode de batch sont classiquement utilisés pour les expériences à l'échelle du laboratoire afin d'étudier les cinétiques des réactions. La plupart des réacteurs en mode « batch » fonctionnent en mode de recirculation, dans lesquels le flux de gaz entre dans le réacteur, est traité et ensuite renvoyé de nouveau dans le réacteur. Les réacteurs en recirculation fournissent une concentration uniforme des réactants et des produits à l'intérieur du système et favorisent des mesures cinétiques fiables.

### 2.1.2. Les réacteurs en mode continu

Les réacteurs en mode continu sont généralement utilisés quand il y a une source de polluants en continu. Ces types de réacteurs sont particulièrement destinés à traiter les gaz issus de divers procédés chimiques afin de diminuer la quantité de polluants rejetés dans l'atmosphère. Dans ces cas-là, il est indispensable d'avoir au moins quelques informations sur les compositions et les concentrations des polluants dans le flux d'entrée, afin d'optimiser les unités de décontamination. Les réacteurs en mode continu peuvent aussi être trouvés à l'échelle du laboratoire, où l'alimentation est constante et le flux de sortie constamment mesuré avec divers appareillage, tels les GC-MS<sup>49</sup>, GC-FID<sup>50</sup>, GC-TDC<sup>51</sup> ou GC-FID<sup>52</sup>.

---

<sup>49</sup> R.M. Alberici, *W.F. Jardim, Appl. Catal. B, 1997, 14*, P. 55

<sup>50</sup> N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Chemosphere, 2006, 65*, P. 1188

<sup>51</sup> S. Yamazaki-Nishida, X. Fu, M.A. Anderson, K.Hori, *J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1996, 97*, P. 175

<sup>52</sup> M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol. 1993, 27*, P. 732

## 2.2. Différents types de réacteurs photocatalytiques

Les réacteurs utilisés pour le traitement de l'air peuvent être classés selon leur géométrie (tubulaire, annulaire, plaque plane), le type de source de lumière ou selon le mode d'introduction du photocatalyseur dans le système.

### 2.2.1. Les réacteurs tubulaires

Les réacteurs tubulaires sont les réacteurs les plus utilisés en photocatalyse à cause de leur simplicité. Dans ce type de réacteur, le flux de gaz passe le long de l'axe du tube. Ce tube contient le photocatalyseur sous différentes formes possibles comme : un film de couche mince qui recouvre les parois, des particules en lit fluidisées, des particules supportées sur un monolithe... Les sources de lumière peuvent être situées à l'extérieur ou à l'intérieur du tube, dans une configuration parallèle à l'axe de tube. (Fig. 3.1.)

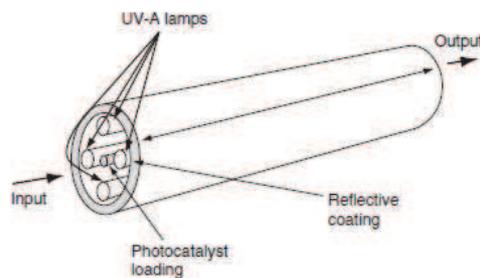


Figure 3.1. Vue schématique d'un réacteur tubulaire

Il existe différents types de réacteurs tubulaires :

#### - Les réacteurs tubulaires avec une couche de poudre

Le flux de vapeur des contaminants de l'air passe vers le bas au travers de la couche de poudre de photocatalyseur qui est supportée par une fritte. Ce type de réacteur est très simple et la régénération et le remplacement du photocatalyseur se font très facilement. Mais ce type de réacteur n'est pas adapté aux applications commerciales avec des débits importants car le catalyseur pourrait être emporté par le flux d'air. Ce réacteur n'est pas recommandé pour les dispositifs mobiles ou vibrants car le mouvement peut provoquer un déplacement inattendu du catalyseur qui par la suite peut diminuer le contact entre le flux de l'air et le catalyseur<sup>51</sup>.

### **- Les réacteurs tubulaires en lit fluidisé**

Dans ce type de réacteur tubulaire le flux souffle vers le haut et son débit est suffisant pour mettre les particules photocatalytiques en suspension. Ce type de réacteur est très avantageux car la perte de charge est très faible, le contact entre le flux et le catalyseur est très important et la régénération et le remplacement du catalyseur sont faciles. Un problème important à prendre en compte pour ce type de réacteur est la taille des particules photocatalytiques qui ne doivent être ni trop petites (risque de sortie du réacteur), ni trop grandes (nécessité dans ce cas d'un flux important pour les mettre en suspension).

### **- Les réacteurs tubulaires « wall-coated »**

Dans ce type de réacteur, le photocatalyseur couvre les parois intérieures du tube. Le dépôt est effectué par imprégnation avec une suspension de  $\text{TiO}_2$  (ou en utilisant un spray) ou un précurseur de  $\text{TiO}_2$  dans le cas de synthèses sol-gel. Cette imprégnation est généralement suivie par un traitement thermique afin d'améliorer l'adhérence de la couche ou dans le cas de la méthode sol-gel pour évaporer le solvant du précurseur de  $\text{TiO}_2$  et ensuite pour cristalliser les particules de  $\text{TiO}_2$  avec un taux d'anatase choisi. L'épaisseur de la couche de  $\text{TiO}_2$  doit être suffisante afin d'absorber tous les photons, et si l'épaisseur est trop importante, la lumière ne pourra pas pénétrer jusqu'aux sous couches qui seront donc inutilisées.

### **- Les réacteurs tubulaires « packed bed » (lit à garnissage)**

Ce type de réacteur est parmi les plus utilisés dans le monde industriel mais est relativement inadapté dans le domaine de la photocatalyse. En effet ce réacteur est fait d'un réservoir ou d'un tube rempli de billes, le flux de gaz circulant entre les espaces vides autour des billes. Dans le cas de la photocatalyse les billes peuvent être constituées de matériaux inertes recouverts d'une couche de  $\text{TiO}_2$  ou entièrement en  $\text{TiO}_2$ . Le problème dans ce type de réacteur est la nécessité de faire entrer la lampe dans le réacteur et de bien la positionner : en effet, si elle est placée à l'extérieur, seuls les billes en périphéries seront illuminées et donc beaucoup ne verront pas la lumière.

### **- Les réacteurs « packed bed » assisté par plasma**

Une combinaison d'un réacteur tubulaire « packed bed » et d'une source de plasma a été proposée afin d'atteindre une efficacité plus élevée et de diminuer les sous-produits non

désirés. Il est important de noter que dans ce type de réacteur il n'y a pas de source de lumière UV et le plasma prend le rôle de la lumière pour l'activation de  $\text{TiO}_2$  (Fig.3.2.).

Cette combinaison est généralement très bénéfique car elle permet d'augmenter le pourcentage de la minéralisation et de diminuer le rapport de monoxyde de carbone sur le dioxyde de carbone.

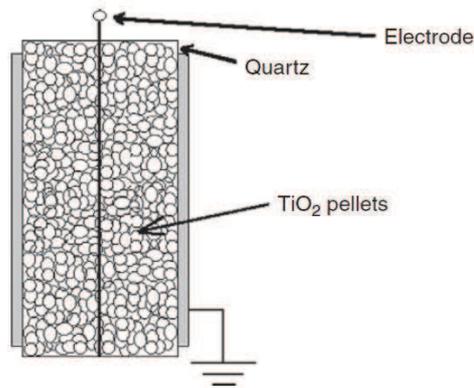
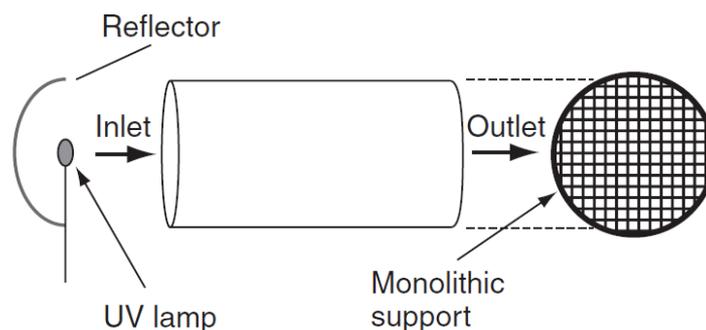


Figure 3.2. Le réacteur assisté par plasma (Kim et al., 1999)

### - Les réacteurs tubulaires avec monolithe

Les catalyseurs monolithiques sont des structures solides traversées par des canaux (généralement parallèles) que le flux d'air pollué peut traverser facilement. Les canaux sont normalement assez larges afin de réduire au maximum les effets de perte de charge. De plus si le design du réacteur est convenable, de sorte que la lumière soit guidée correctement sur toutes les surfaces à l'intérieur des canaux, les réacteurs à base de monolithe peuvent être une très bonne solution pour avoir une surface illuminée assez large. Le monolithe peut être construit à partir de différents matériaux, comme du métal ou des supports oxydes recouvert de photocatalyseur. Les catalyseurs monolithiques ont montré une très bonne efficacité pour le traitement de gaz contaminés et ils sont largement utilisés dans le système de contrôle d'automoteur<sup>53</sup>. Leur surface extérieure assez importante et leur perte de charge assez faible, avec une géométrie qui leur permet une augmentation de la région illuminée, font qu'ils deviennent de très bons candidats pour les applications commerciales.

<sup>53</sup> C.Nicolellas, M. Rovatti, *Chem. Eng. J.* 1998, 69, P. 119



**Figure 3.3.** Vue schématique de côté et de face d'un réacteur photocatalytique à base de monolithe

Actuellement, les réacteurs tubulaires à base de monolithe font l'objet d'un faible nombre de modèles, un des premiers étant le réacteur monolithique en nid d'abeille<sup>54</sup>. Puis, l'influence de la géométrie du monolithe sur l'efficacité du réacteur a été étudiée par Furmann et al. en 2007<sup>55</sup> : trois différentes géométries de monolithe ont été testées : une géométrie en « mixeur », en canaux croisés et en étoile. Les monolithes ont été préparés par la préfabrication d'un support de résine époxy en utilisant la stéréolithographie par le laser, suivi par une imprégnation avec une suspension de TiO<sub>2</sub>-P25.

Un type différent de réacteur monolithique, aussi nommé réacteur monolithique en mousse, a été mis au point par Arbatzis et al. en 2005<sup>56</sup> pour le traitement de COVs. Ce type de photoréacteur a l'avantage de pouvoir élaborer directement le catalyseur à l'intérieur du réacteur qui s'adapte donc facilement à n'importe quelle géométrie souhaitée. Le monolithe est placé à l'intérieur d'un tube en verre qui est situé parallèlement à l'axe de quatre lampes UV, positionnées de manière symétrique, formant une croix. La mousse<sup>57</sup> a été préparée en ajoutant du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à une pâte faite de TiO<sub>2</sub>-P25 et d'un surfactant à base d'acétone. Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se décompose, forme des bulles d'oxygène qui progressivement augmentent le volume global de la mousse. La mousse possède une structure très poreuse ayant des cavités polygonales. Cependant, la fragilité des mousses ainsi élaborées reste le frein essentiel quant à leur utilisation.

<sup>54</sup> M.L. Sauter, D.F. Ollis, *J. Catal.* **1994**, *149*, P. 81

<sup>55</sup> M. Furmann, S. Corbel, H. Le Gall, O. Zahraa, M. Bouchy, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, P. 5312

<sup>56</sup> I.M. Arbatzis, N. Spyrellis, Z. Loizos, P. Falaras, *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *161*, P. 224

<sup>57</sup> I.M. Arbatzis, P. Falaras, *Nano Letters*, **2003**, *3*, P. 249

### - Les réacteurs tubulaires en couche perméable

Les réacteurs en couche perméable sont composés d'un substrat métallique mince et poreux ou d'un substrat de céramique sur lesquels le dioxyde de titane est déposé. Une étude <sup>58</sup> a montré qu'en utilisant ce type de réacteur, la décomposition du méthanol est d'autant plus importante que le diamètre des pores diminue, ce qui est attribué à une plus grande surface de contact entre le flux et les parois séparant les pores recouverts par le TiO<sub>2</sub>.

#### 2.2.2. Les réacteurs annulaires

Les réacteurs annulaires sont caractérisés par une lampe cylindrique entourée de deux tubes cylindriques de manière à ce que le flux d'air contaminé passe à travers l'anneau entre ces deux tubes (le tube de diamètre plus petit protège la lampe et le photocatalyseur est déposé sur le deuxième tube). Dans ce cas, tous les photons émis peuvent être utilisés sans avoir besoin de réflecteurs. Dans certains cas<sup>50</sup>, un filtre optique (rarement un liquide) est introduit entre la lampe et la zone de flux afin de contrôler la longueur d'onde et la puissance de la lumière entrée ainsi que la température à l'intérieur du réacteur.

### - Les réacteurs annulaires « wall-coated »

Le réacteur annulaire « wall-coated » est caractérisé par le dépôt d'une couche mince de photocatalyseur soit sur la paroi extérieure du tube intérieur soit sur la paroi intérieure du tube extérieur du réacteur (Fig. 3.4.). Il y a plusieurs raisons qui justifient la préférence de la paroi intérieure du tube extérieur pour être couverte avec le TiO<sub>2</sub>. La première raison vient de l'irradiation. Il est connu qu'à une irradiation élevée ( $> 1-2 \text{ mW cm}^{-1}$ ), le rendement quantique est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de l'intensité. Par conséquent, il est donc préférable d'utiliser le même nombre de photons par unité de temps sur une région plus large, ce qui est possible avec le tube extérieur. La deuxième raison vient de la direction de l'éclairage : pour le tube à l'intérieur, le revêtement n'est pas éclairé directement (il est sur la surface extérieure), alors que si le revêtement est sur le côté intérieur du tube extérieur, le revêtement photocatalytique est éclairé directement. C'est la raison pour laquelle jusqu'à présent beaucoup de groupes de recherche préfèrent utiliser le revêtement photocatalytique à l'intérieur du tube extérieur.

<sup>58</sup> T. Tsuru, T. Kan-no, T. Yoshioka, M. Asaeda, *J. Memb.Sci.* 2006, 280, P. 156

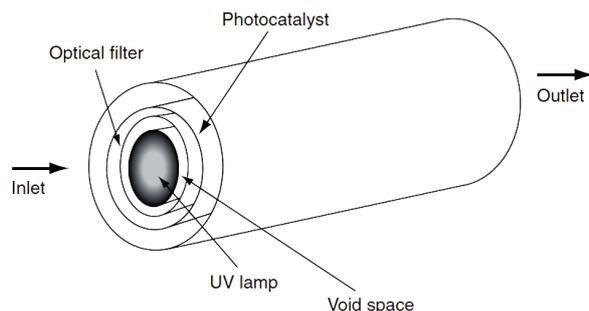


Figure 3.4. Schéma d'un réacteur annulaire « wall-coated » (Doucet et al. en 2006).

### - Les réacteurs annulaires en lit fluidisé

Les réacteurs annulaires en lit fluidisé sont relativement peu utilisés. Lim et al.<sup>59,60</sup> ont utilisé ce type de réacteur pour la dégradation de monoxyde d'azote et de trichloréthylène. Dans leurs travaux les particules de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ont été fixées sur des particules de gel de silice, dont le rôle est d'améliorer le comportement en fluidisation.

### - Les réacteurs annulaire « packed bed » (lit à garnissage)

Dans ce type de réacteur similaire aux autres réacteurs annulaires, la source de la lumière UV est toujours placée au centre du réacteur cylindrique. Le photocatalyseur n'est pas déposé sous forme d'une couche mince mais sur des billes qui remplissent l'espace annulaire vide à l'intérieur du réacteur.

### - Les réacteurs annulaires en couche perméable

Comme le réacteur tubulaire en couche perméable, ce type de réacteur est caractérisé par un substrat fin et poreux (sur lequel le  $\text{TiO}_2$  est déposé) pour laisser passer le flux à travers sa porosité. Le réacteur venturi (également appelé « photo-CREC-air reactor ») a été développé par le groupe de Lasa<sup>61</sup>. Ce type de réacteur a été réalisé à partir d'un tube en forme venturi, contenant un panier carré couvert de fibres de verre tissées et imprégnées avec le  $\text{TiO}_2$ .

## 2.2.3. Le réacteur en plate-forme

Le réacteur en plate-forme est caractérisé par une couche mince de photocatalyseur qui couvre un support plat (ou zigzag) en verre ou en métal. Le flux de l'air contaminé est parallèle au

<sup>59</sup> T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 2000, 134, P. 209

<sup>60</sup> T.H. Lim, S.D. Kim, *Chemosphere*, 2004, 54, P. 305

<sup>61</sup> H. Ibrahim, H. de Lasa, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, 38, P. 201

support. La source de la lumière peut être située dans le système du réacteur ou être située à l'extérieur du réacteur où la lumière va passer au travers d'une fenêtre (Fig. 3.5.).

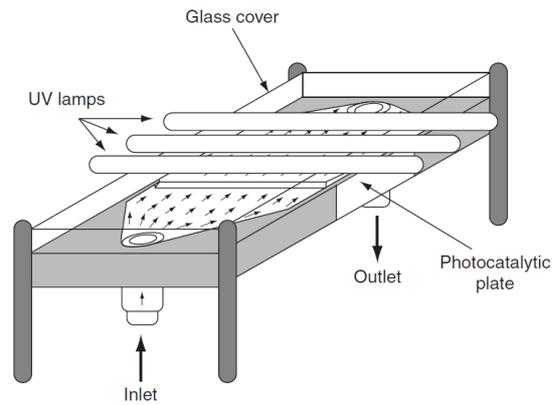


Figure 3.5. Schéma d'un réacteur "flat plate" (Salvado-Estivill et al. en 2007)

## IV. Les supports macroscopiques en photocatalyse

### 1. Présentation

Il est très vite apparu lors de la fabrication des différents réacteurs présentés précédemment que l'une des clefs dans l'amélioration des photoréacteurs destinés à des applications de décontamination de l'air consistait à utiliser au mieux l'ensemble du volume irradié afin d'augmenter la surface irradiée, et ce, même au prix d'une diminution éventuelle de l'efficacité par unité de surface ou de masse. En effet, beaucoup de réacteurs photocatalytiques consistent en une mise en parallèle de réacteurs annulaires ou tubulaires, qui permettent certes le traitement de débits plus élevés, mais au prix d'une quantité importante d'énergie qui n'est pas utilisée de manière optimale<sup>62</sup>. Ce type de réacteur est plus adapté à des études en laboratoire puisqu'il permet du fait de sa simplicité de mener des études mécanistiques et cinématiques. Cependant, son efficacité est rapidement limitée avec le débit par des problèmes de transfert de matière.<sup>63</sup>

Au cours de ces dernières années la recherche sur les structures des réacteurs a été intensifiée, mais la dispersion du photocatalyseur dans le réacteur reste un point très important : ainsi, les réacteurs de type « slurry » (utilisés pour le traitement de l'eau) peuvent favoriser cette dispersion. Cependant, en utilisant ce type de réacteur, la manipulation du photocatalyseur sous forme de poudre peut être très délicate, comme par exemple dans les milieux aqueux dans lesquels la séparation des particules photocatalytiques (généralement de taille nanométrique) de la phase liquide est difficile, ce qui en général nécessite une filtration<sup>64</sup>. De plus cette étape est une étape relativement compliquée et coûteuse.<sup>65</sup>

Ainsi, le principal avantage à utiliser des supports photocatalytiques est la suppression de l'étape de la séparation. Cette étape peut être remplacée par une étape de régénération du photocatalyseur, ce qui n'est pas possible dans un réacteur « slurry ».<sup>66</sup>

<sup>62</sup> M. Birnie, S. Riffat, M. Gillott, *International Journal of Low Carbon Technologies*, 2006, 1, P. 47

<sup>63</sup> D. Chen, F. Li, A. K. Ray, *Catalysis Today*, 2001, 66, P.475

<sup>64</sup> A. Rachel, M. Subrahmanyam, P.Boule, *Applied catalysis B : Environmental*, 2002, 37, P. 301

<sup>65</sup> M.Bideau, B. Claudel, C.Dubien, L. Faure, H.Kazouan, *J. of photochem. and Photobio. A: Chemistry*, 1995, 91, P. 137

<sup>66</sup> S.Parra, S.E.Stanca, I. Guasaquillo, K. R. Thampi, *Applied catalysis B : Environmental*, 2004, 51, P. 107

Différents supports ont été notamment étudiés afin d'être utilisés comme supports du photocatalyseur, comme le dioxyde de titane<sup>67</sup> mais aussi le verre<sup>68,69,70</sup>, le quartz<sup>71</sup>, la silice, les charbon actifs, les zéolites<sup>72</sup> et les fibres de verre<sup>73,74</sup>.

Le support du photocatalyseur doit être chimiquement inerte, il ne doit pas réagir ni avec le catalyseur, ni avec les composés chimiques dans le flux, et il ne doit pas interagir avec la lumière UVA (ou visible).

Un autre avantage très important du support est l'augmentation de la surface active entre le flux et le photocatalyseur. En augmentant la surface, la quantité de photocatalyseur, donc les sites actifs, en contact avec le flux augmentent, ce qui permet d'augmenter le rendement de la dégradation photocatalytique.

Cependant il faut prendre en compte que l'augmentation de la surface peut augmenter la perte de charge et diminuer la transmission de la lumière, d'où l'importance du choix du support.

Neti et al. ont beaucoup étudié l'importance du choix du support<sup>70</sup>. Dans ce travail, le dioxyde de titane a été déposé sur des supports de verre de forme différente, à savoir des billes et des cylindres (Rachling). Le réacteur utilisé dans cette étude est un réacteur annulaire en recirculation (batch) (Figure 4.1.). Ce réacteur a été testé pour la dégradation de différents polluants comme le toluène, l'acétone et l'éthanol en phase vapeur. On peut constater que le remplissage du réacteur par les supports recouverts de TiO<sub>2</sub>-P25 est très différent du fait de leur géométrie.

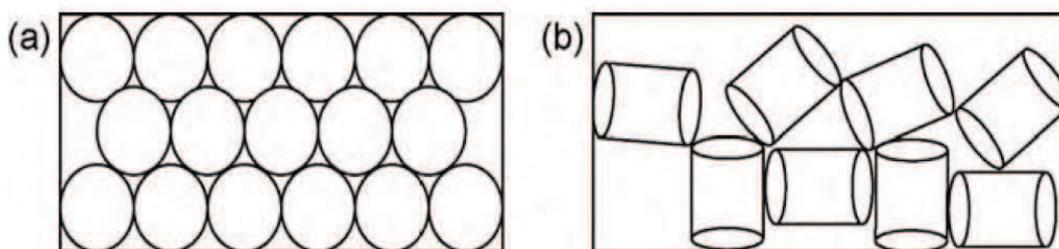


Figure 4.1. Garnissage du photoréacteur (a) TiO<sub>2</sub>/Billes et (b) TiO<sub>2</sub>/Cylindres<sup>70</sup>

<sup>67</sup> P. Rodriguez, V. Meile, Stéphanie Pallier, M.A. Al Sawah, *Applied catalysis A : General*, 2009, 360, P. 154

<sup>68</sup> R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassan, *Catalysis Today*, 1997, 39, P. 219

<sup>69</sup> N. Serpone, E. Borgarello, R. Harris, P. Cahill, M. Borgarello, E. Pelizzetti, *Solar Energy Materials*, 1986, 14, P121

<sup>70</sup> N.R. Neti, G.R. Parmar, S. Bakardjieva, J. Subrt, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163, P. 219

<sup>71</sup> J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A.R. González-Elipé, A. Fernández, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 134, P. 219

<sup>72</sup> T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, P. 127

<sup>73</sup> M. Murabayashi, K. Itoh, S. Kurodo, R. Hundo, R. Masuda, W. Takahashi, K. Kawashima, *Denki Kagaku*, 1992, 8, P. 741

<sup>74</sup> A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejjeddine, *Dyes and Pigments*, 2007, 74, P. 439

Dans cette étude, la masse totale de TiO<sub>2</sub>-P25 déposée sur les billes et les cylindres est respectivement de 670 g et 326 g et les résultats ont montré que la photodégradation observée dans les réacteurs garnis de TiO<sub>2</sub>/cylindres est un peu plus importante que dans le cas des billes, alors que la masse totale déposée sur les cylindres est inférieure de moitié à celle déposée sur les billes. Cette différence provient de la différence d'empilement du support dans le réacteur. En effet, l'empilement des cylindres est plus favorable pour la transmission de la lumière et la perte de charge est moins importante par rapport à celui des billes.

Dès la fin des années 1970, Marinangeli et Ollis ont ensuite proposé l'utilisation de fibres optiques, lesquelles servent à la fois de conducteur de lumière et de support<sup>75,76,77</sup>. Par la suite, Pelli et Hoffmann ont développé, caractérisé et modélisé un réacteur à fibres optiques fonctionnant en phase aqueuse<sup>78,79,80</sup>, qui a pu également être adapté au traitement d'effluents gazeux<sup>81,82</sup>. Néanmoins, ce type de réacteur est soumis à d'autres types de problèmes, notamment liés au transfert de matière, du fait des directions opposées entre la diffusion de la matière et la transmission de la lumière. Ceci peut en effet rapidement diminuer l'efficacité globale de tels systèmes si l'épaisseur du revêtement photocatalytique est trop importante.<sup>81</sup>

De plus, selon la géométrie du support, ce dernier aura une grande différence sur la turbulence du flux à traiter : ainsi, plus la turbulence sera importante, et plus le contact entre les espèces à traiter et la surface du photocatalyseur sera important.

Un autre point important est l'adhérence du photocatalyseur sur le support. Ce point est très important surtout dans les études en milieu aqueux, car si le photocatalyseur n'est pas bien accroché sur le support, le risque qu'il soit entraîné dans la phase liquide est très important. Dans beaucoup d'études, différentes méthodes pour déposer le photocatalyseur (sol-gel, sputtering, dip coating, etc.) ont été testées afin d'augmenter l'adhésion du photocatalyseur sur le support.<sup>64</sup>

Enfin, il existe d'autres approches pour utiliser au mieux le volume d'un réacteur, comme l'utilisation des solides cellulaires monolithiques, dont la géométrie est optimisée pour développer une grande surface photoactive, ce qui va être développé dans la suite de ce mémoire.

<sup>75</sup> R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE Journal*, 1977, 23, P. 415

<sup>76</sup> R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE Journal*, 1980, 26, P. 1000

<sup>77</sup> R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE Journal*, 1982, 28, P. 945

<sup>78</sup> N.J. Pelli, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, P. 2974

<sup>79</sup> N.J. Pelli, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, P. 2806

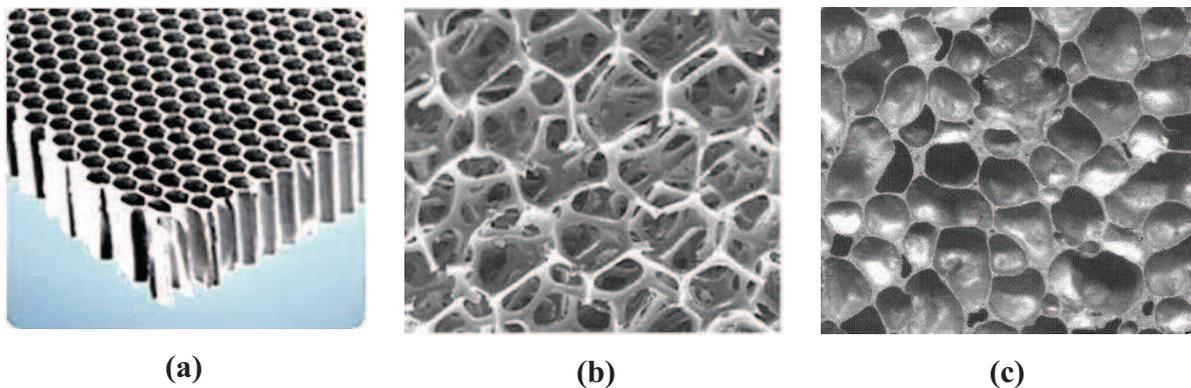
<sup>80</sup> N.J. Pelli, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, P. 398

<sup>81</sup> W. Choi, J.Y., KO, H. Park, J.Sh. Chung, *Applied Catalysis B: environmental*, 2001, 31, P. 209

<sup>82</sup> Wang et KU, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2003, 159, P. 47

## 2. Les solides cellulaires monolithiques

Un solide cellulaire monolithique est fait d'un réseau interconnecté par des nœuds ou des plateaux solides qui forment les bords ou les façades de cellules. Trois principaux types de structure existent pour les solides cellulaires. La structure la plus simple est un assemblage de polygones empacétés en deux dimensions pour remplir une zone plate comme les cellules hexagonales en forme de *nid d'abeilles* (Fig.4.2. (a)). Ensuite, la structure la plus courante est constituée de cellules polyédriques empacétées en trois dimensions pour remplir l'espace : ce type de structure tridimensionnelle est nommée *mousse alvéolaire*. Si le solide constitue seulement les bords des cellules (de cette manière les cellules se connectent entre elles à travers les façades ouvertes), alors dans ce cas, la mousse alvéolaire est appelée « *open-cell* » (Fig.4.2. (b)). Par contre si le solide constitue les façades faisant en sorte que chaque cellule est isolée des cellules voisines, la mousse alvéolaire est appelée « *close-cell* » (Fig.4.2. (c)). Bien sûr, certaines mousses alvéolaires ont les cellules partiellement ouvertes et partiellement fermées.



**Figure 4.2.** Exemples de solides cellulaires monolithiques ; Structure nid d'abeilles bidimensionnelle (a), Structure mousse alvéolaire tridimensionnelle « open-cell » (b), Structure mousse alvéolaire tridimensionnelle « close-cell » (c)

La nature des solides cellulaires monolithiques est très variable, les polymères restant le matériau le plus utilisé. Cependant, les monolithes en céramique, métalliques ou encore en verre sont également disponibles<sup>83</sup>.

Ces différentes structures ont fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de ces dernières années, particulièrement dans la mise au point de nouveaux catalyseurs ou supports de

<sup>83</sup>L. J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids, Structure and properties - Second Edition. Cambridge Solid State Science Series, ed. Cambridge. 2001.*

catalyseurs en vue de leur utilisation dans des réacteurs à lit structuré où les améliorations importantes sont attendues, notamment dans les domaines de transfert de masse et de chaleur. De plus, un contact efficace entre les différentes phases mises en jeu et une amélioration dans l'évacuation des produits constituent également des avantages de ces supports macroscopiques<sup>84,85,86,87,88,89</sup>.

## 2.1. Les structures nids d'abeilles monolithiques

### 2.1.1. Généralités

Les structures en nid d'abeille (Figure 4.3.) se sont développées il y a plusieurs décennies. Il existe plusieurs méthodes de fabrication des nids d'abeille mais la plus répandue reste le procédé d'extrusion<sup>90</sup>.



**Figure 4.3.** Schéma d'une structure nid d'abeille (canaux droits) : le catalyseur est déposé sur une couche de washcoat jouant le rôle de couche d'ancrage

Le matériau le plus utilisé dans le cas du procédé d'extrusion reste principalement la cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Cette dernière présente une phase anisotrope cristalline avec un faible coefficient d'expansion thermique ce qui permet d'avoir une orientation favorable durant le procédé d'extrusion. Ce matériau est particulièrement prisé car il permet d'allier une résistance thermique aux chocs, une inertie chimique avec les « washcoats » et les

<sup>84</sup> P. Avila, M. Montes, E.E. Miro, *Chemical Engineering Journal*, 2005, 109, P. 11

<sup>85</sup> J. Banhart, J. Baumeister, *Journal of Materials Science*, 1998, 33, P. 1431

<sup>86</sup> R.J. Brisley, M.V. Twigg, A.J.J. Wilkins, *Catalytic wall-flow filter*. 2004, US Patent n°0175315

<sup>87</sup> F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 2001, 66, P. 133

<sup>88</sup> Y. Miyairi, N. Noda, and Y. Mizuno, *Honeycomb structure and honeycomb catalytic body*, 2007: Japan.

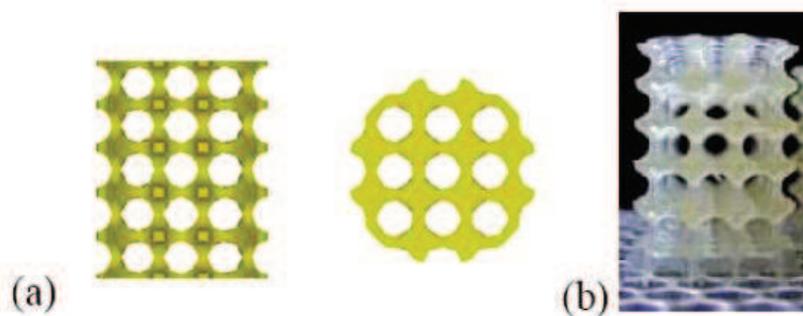
<sup>89</sup> E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, *Chemical Engineering Science, ISCRE18*, 2004, 59, P. 4941

<sup>90</sup> J.L. Williams, *Catalysis Today*, 2001. 69, P. 3

phases actives déposées<sup>91</sup>. Les inconvénients de la cordiérite résident dans le caractère isolant du matériau qui est pénalisant lorsque le support est utilisé dans des réactions exothermiques ou endothermiques. En effet, dans le cas d'une réaction exothermique, la chaleur formée n'est pas évacuée hors de la zone réactionnelle entraînant la formation de points chauds. Dans le cas des réactions endothermiques, l'apport de la chaleur par le chauffage externe n'est pas efficace et entraîne une chute de l'efficacité du catalyseur due à l'abaissement de la température dans la zone réactionnelle.

### 2.1.2. Les nids d'abeilles monolithiques et la photocatalyse

Afin d'utiliser au mieux le volume d'un réacteur photocatalytique, l'utilisation des structures monolithiques en nids d'abeilles a été proposée pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone par Sauer et al. en 1994<sup>92</sup>. Dans le travail de Furman et al. en 2007<sup>93</sup>, les structures en nids d'abeilles avec différentes géométries ont été fabriquées par stéréolithographie (Fig.4.4.). La géométrie a été optimisée pour développer une grande surface photoactive afin d'en augmenter au maximum l'efficacité. Plusieurs études<sup>94,95,96,97</sup> se sont également concentrées sur la modélisation des structures en nids d'abeilles monolithiques surtout par rapport à la distribution de l'irradiation lumineuse.



**Figure 4.4.** Exemple de structure en nids d'abeilles (25 mm × 21 mm) réalisés par stéréolithographie. (a) vues schématiques de face et de dessus. (b) cliché photographique<sup>93</sup>

Cependant, ce type de structure monolithique souffre de la faible distribution de l'irradiation, car la source de l'irradiation est placée à l'extérieur de la structure, ce qui limite la pénétration

<sup>91</sup> O. Yukio, *Honeycomb structured body. 2007: Japan.*

<sup>92</sup> M.L. Sauer, D.F. Ollis, *Journal of catalysis*, 1994, 149, P. 81

<sup>93</sup> M. Furman, S. Corbel, H. Le Gall, O. Zahraa, M. Bouchy, *Chemical Engineering Science*, 2007, 62, P. 5312

<sup>94</sup> Md. Moazzem Hossain, G. B. Raupp, *Chemical Engineering Science*, 1998, 53, P. 3771

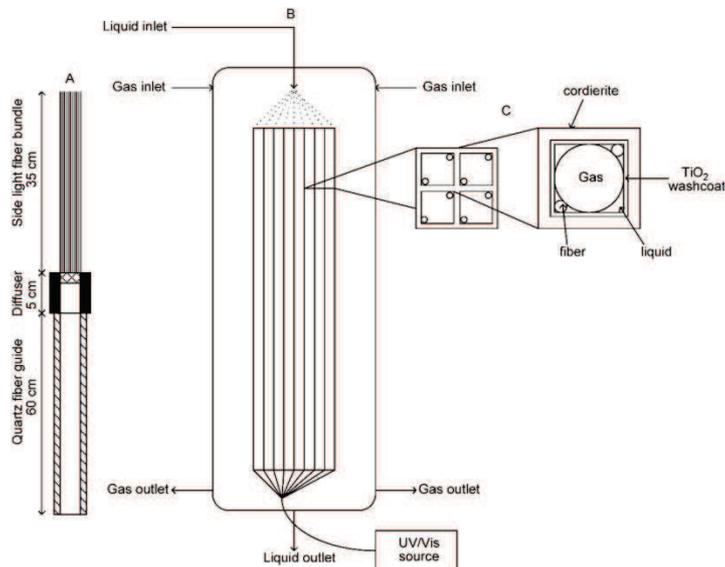
<sup>95</sup> Md. Moazzem Hossain, G. B. Raupp, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, P. 3027

<sup>96</sup> A. Alexiadis, *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, P. 516

<sup>97</sup> J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Catalysis Today*, 2007, 122, P. 66

de la lumière. D'ailleurs, ce problème de la distribution de la lumière à travers les structures en nids d'abeilles reste souvent le facteur limitant l'efficacité de telles structures.

Afin de résoudre ce problème, des réacteurs alliant les avantages des fibres optiques et des nids d'abeilles ont été mis au point au cours de ces dernières années (travaux de Lin et al.<sup>98</sup> et Du et al.<sup>99</sup>). Leurs structures en nids d'abeilles sont dans ce cas composées d'une multitude de canaux, à l'intérieur desquels passent une ou plusieurs fibres optiques (Fig. 4.5.). L'intérieur des canaux est recouvert d'un revêtement photocatalytique permettant d'utiliser les photons diffusant vers l'extérieur des fibres optiques, elles-mêmes recouvertes d'un film très fin de photocatalyseur. Cette combinaison fibres optiques/nids d'abeilles permet donc d'utiliser au mieux l'énergie lumineuse, et semble vouée à un avenir très prometteur. Néanmoins, elle nécessite l'emploi de techniques de haute précision puisqu'il est primordial de pouvoir contrôler l'épaisseur du dépôt de photocatalyseur sur les fibres, faute de quoi, l'efficacité globale de tels systèmes s'en trouverait immédiatement affectée. De plus l'usinage des nids d'abeilles doit être réalisé avec la plus grande justesse. Enfin, certaines limitations existent au niveau du dimensionnement du fait de la transmission moins efficace des longueurs d'onde courtes à travers les fibres optiques.



**Figure 4.5.** Réacteur photocatalytique en structure nids d'abeilles, illuminé par des fibres optiques à l'intérieur même des nids d'abeilles; (A) Fibre optique; (B) Schéma du réacteur; (C) Vue de côté des canaux de monolithe

<sup>98</sup> H. Lin, K. T. Valsaraj, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35, P. 699

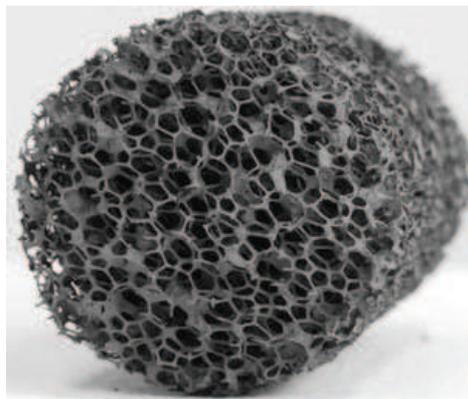
<sup>99</sup> P. Du, J.T. Carneiro, J. A. Moulijn, G. Mul, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334, P. 119

## 2.2. Les structures mousses alvéolaires monolithiques

De nombreux matériaux naturels ont une structure cellulaire : le bois, l'os, le liège, le corail par exemple. Cette structure cellulaire permet d'assurer une bonne rigidité, une importante résistance mécanique et enfin une grande capacité d'absorption d'énergie pour une masse de matériau donnée. Ces mousses d'origine naturelle sont largement utilisées par l'homme comme par exemple le bois pour les charpentes, le liège pour l'isolation thermique<sup>100</sup>.

De plus, les mousses présentent des avantages certains pour les réactions limitées par les transferts de masse et de chaleur. En effet, grâce à des structures interconnectées de faible dimension, les mousses favorisent le transfert de matière par limitation des phénomènes de diffusion néfastes à la bonne réactivité du catalyseur ; de plus, grâce à leur structure alvéolaire, elles favorisent les turbulences à travers le lit catalytique. Enfin, dans certain cas, les mousses sont moins sujettes à développer des points chauds, particulièrement répandus dans les procédés exothermiques, qui ont tendance à se propager à travers le lit catalytique et qui mènent à la désactivation du catalyseur en contribuant à une dégradation de la sélectivité du procédé<sup>101</sup>.

Ainsi, des mousses alvéolaires de synthèse se sont également beaucoup développées ces dernières années car elles ont le sérieux avantage d'être très légères, par rapport à leurs concurrents directs, les structures en nid d'abeille.



**Figure 4.6.** Schéma d'une mousse alvéolaire synthétisée à partir d'un squelette à base de polyuréthane dont la porosité de départ est variable sur une large gamme et contrôlée d'une manière relativement précise.

Un autre atout non négligeable des mousses alvéolaires est le fait qu'on peut adapter leurs propriétés, eg. porosité, taille des alvéoles, densité et surface spécifique et d'échange, aux

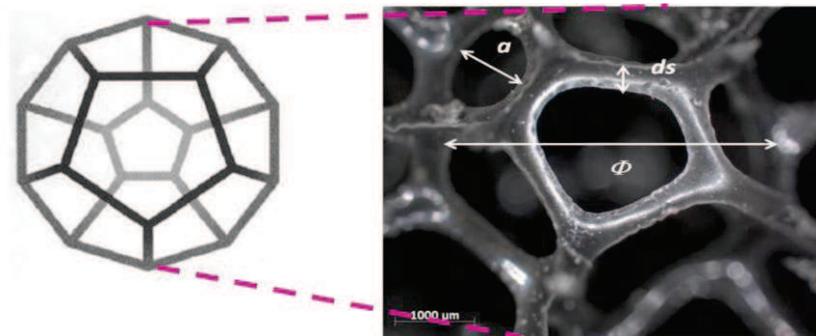
<sup>100</sup> M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, ed. Dunod, 1991.

<sup>101</sup> Y. Peng and J.T. Richardson, *Applied Catalysis A: General*, 2004, 266, P. 235

besoins de l'industrie avec une grande précision. En effet, ce sont sur les caractéristiques même du matériau que s'effectue le travail de conception en fonction de l'application voulue. C'est donc une formidable ouverture vers de nouveaux domaines qui s'offre aux supports mousses.

### 2.2.1. Les différentes natures des mousses alvéolaires

De façon très générale, les mousses se présentent sous la forme de structures composées de cellules ou de canaux interconnectés. En première approximation ces cellules possèdent la symétrie d'un dodécaèdre (Fig.4.7.), et ont comme principales caractéristiques: la taille des cellules ( $\Phi$ ), la taille des fenêtres ( $a$ ) et l'épaisseur des ponts ( $ds$ ). La taille de ces cellules ou canaux reste le paramètre physique le plus important et conditionne les applications visées, à savoir les interactions gaz-solide, voir gaz-liquide-solide, où l'on pourra observer un ruissellement du liquide sur la surface du solide<sup>102</sup>.



**Figure 4.7.** Schéma d'une cellule de mousse alvéolaire sous la forme d'un dodécaèdre. Les paramètres caractéristiques de la cellule ( $\Phi$ ), de la fenêtre ( $a$ ) et de l'épaisseur ( $ds$ ) sont également présentés.

### - Les mousses polymères

Les mousses polymères peuvent être divisées en trois groupes principaux : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères<sup>103</sup>. Parmi les thermoplastiques, nous trouvons classiquement le polyéthylène ou encore le polystyrène caractérisés par une faible densité. Les polymères thermodurcissables ont une densité plus élevée par rapport aux thermoplastiques, ce qui s'explique en partie par la présence d'atomes plus lourds (par rapport au carbone) comme l'oxygène et l'azote dans la chaîne polymérique. Parmi les thermodurcissables on peut citer l'époxy et le polyuréthane. Enfin, les élastomères présentent

<sup>102</sup> R.M. Heck, S. Gulati, and R.J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82, P. 149

<sup>103</sup> L. J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids, Structure and properties - Second Edition., Cambridge Solid State Science Series, ed. Cambridge. 2001.*

une faible densité comme les thermoplastiques et ont la particularité de posséder une température de transition vitreuse en-dessous de la température ambiante, ce qui permet aux molécules de glisser les unes sur les autres à 25°C et d'être ainsi facilement déformables. Parmi les élastomères on peut citer par exemple le caoutchouc naturel et le polyisobutylène (le caoutchouc synthétique).

### - Les mousses céramiques

Les mousses céramiques peuvent être obtenues par réplique directe de mousses polymériques et présentent une grande macroporosité, typiquement de l'ordre de 85-90 % avec des cellules interconnectées et distribuées d'une manière aléatoire le long de l'axe longitudinal de la mousse (figure 4.8.)<sup>104</sup>. Ce n'est que récemment que ces matériaux se sont développés en raison de leur utilisation dans les réactions où les transferts de masse et de chaleur sont devenus une priorité.



*Figure 4.8. Schéma d'une mousse céramique présentant des cellules interconnectées*

Les mousses céramiques sont des matériaux cristallins ayant des liaisons covalentes, ce qui leur confère de bonnes propriétés mécaniques (dureté et rigidité) et les rend particulièrement attractives dans des conditions d'applications assez sévères.

Les mousses céramiques les plus utilisées actuellement sont celles à base d'alumine, de zircone ou encore de mullite, qui sont connus pour être des matériaux réfractaires de référence. Cependant, la conductivité thermique relativement faible de ces mousses les rend moins intéressantes dans les applications mettant en jeu des réactions exothermiques. Aussi depuis quelques temps, des études utilisant des mousses métalliques et céramiques de type

<sup>104</sup> J.T. Richardson, D. Remue, J.K. Hung, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 250, P.319

SiC commencent à voir le jour. L'engouement pour ces systèmes réside dans le fait que ce sont des matériaux conducteurs thermiques qui peuvent être employés dans les réactions exothermiques où l'évacuation de la chaleur est un facteur important à prendre en compte.

### - Les mousses métalliques

Les mousses métalliques appelées également « metfoams » ont fait l'objet d'un développement relativement récent, en comparaison à leurs homologues céramiques isolants et ceci dans des domaines aussi divers que celui de la catalyse, de la filtration ou encore de l'absorption d'énergie<sup>83</sup>.

Les monolithes métalliques ont été développés en raison de leur grande résistance mécanique mais aussi de leur importante conductivité thermique. Différents métaux ou alliages sont actuellement utilisés : on peut citer notamment les alliages à base de nickel ou de chrome, mais l'acier reste encore l'alliage le plus répandu. Dans certains cas, l'aluminium peut être un élément d'accompagnement dans les aciers, facilement transformable en alumine, alumine qui pourra faciliter l'adhésion de la phase active pour les applications en photocatalyse par exemple. Le choix de l'alliage sera donc très fortement conditionné par l'application visée.

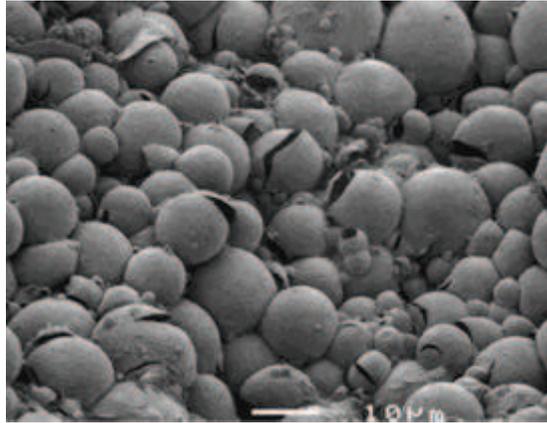
Les mousses métalliques les plus disponibles sur le marché actuel sont celles réalisées en aluminium, en cuivre ou en nickel. Ces mousses sont toutes de bons conducteurs électriques et thermiques, et présentent une inertie chimique relativement intéressante.

### 2.2.2. Les mousses alvéolaires et la photocatalyse

En photocatalyse, peu d'études ont été faites jusqu'à présent sur l'utilisation des mousses alvéolaires comme support du photocatalyseur. Imhof et al.<sup>105</sup> dans leur étude ont synthétisé une mousse en dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) en utilisant le tétra-isopropoxide de titane (TTIP) comme alkoxyde, le formamide comme liquide polaire et un copolymère triblock comme surfactant. Le résultat de la synthèse a montré que l'alkoxyde métallique (TTIP), sensible à l'eau, peut être émulsifié dans le formamide. Quand cette émulsion non-aqueuse est exposée à l'eau, l'hydrolyse et la gélification de l'alkoxyde produisent un matériau macroporeux intéressant et potentiellement utile. De cette façon, un oxyde de titane très poreux avec une microstructure constituée de très fines sphères en forme de coquille a été synthétisé (Fig. 4.9.).

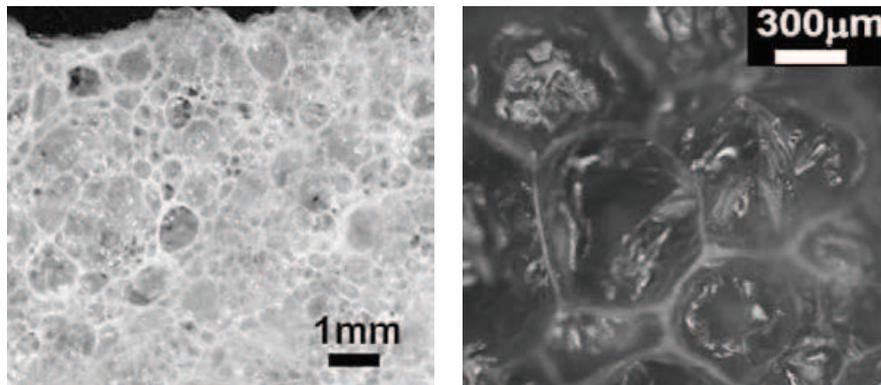
---

<sup>105</sup> A.Imhof, D.J. Pine, *Advanced Materials*, 1999, 11, P. 311



**Figure 4.9.** Image MEB d'une mousse de  $\text{TiO}_2$  synthétisée par Imhof et al.<sup>105</sup>

Une autre synthèse à base de mousse de  $\text{TiO}_2$  structurée avec des cellules ouvertes a également été proposée par Yamamoto et al.<sup>106</sup>. C'est en fait une mousse de  $\text{TiO}_2$  qui a été préparée en calcinant un gel de polyacrylamide en présence de sulfate de titanyle et d'urée. Le composé final constitué de nanoparticules d'anatase possède une structure alvéolaire comme le montre la figure 4.10.



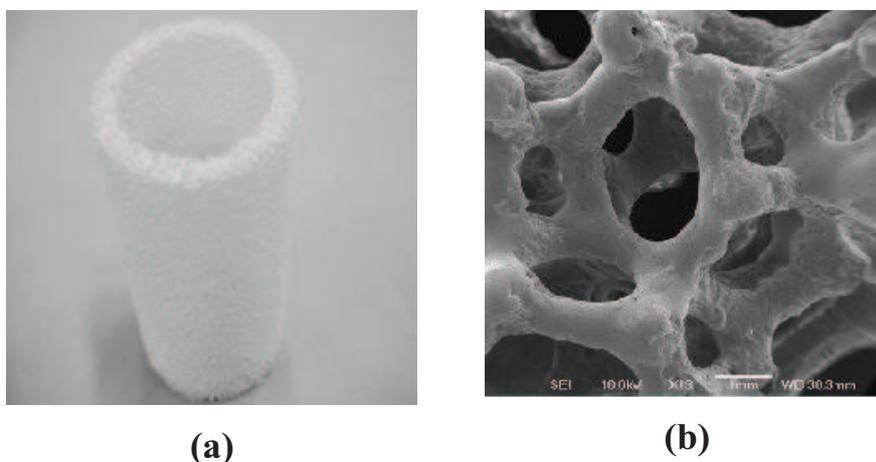
**Figure 4.10.** Images de mousse de  $\text{TiO}_2$  obtenue par une microscopie optique

Une autre voie a été étudiée par I.J. Ochuma et al.<sup>107</sup> : elle consiste à déposer du  $\text{TiO}_2$ -P25 sur une mousse d'alumine par une méthode de coating par spray (customized spray coating technology par Johnson Matthey Catalysts). L'ensemble est ensuite séché et calciné afin d'arriver au produit final (Fig. 4.11.). Les anneaux ont ensuite été installés dans un réacteur tubulaire pour une réaction visant à purifier de l'eau. Les résultats ont montré clairement que

<sup>106</sup> A. Yamamoto, H. Imai, *Journal of Catalysis*, 2004, 226, P. 462

<sup>107</sup> I. J. Ochuma, O.O ; Osibo, R.P.Fishwick, S. Pollington, A. Wangland, J.Wood, J.M. Winterbottom, *Catalysis Today*, 2007, 128, P. 100

le réacteur ayant le  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur les mousses d'alumine réticulée est plus efficace qu'un réacteur traditionnel de type slurry.



**Figure 4.11.** Photo de mousse d'Alumine réticulée couverte de  $\text{TiO}_2$  P-25 (a), agrandissement MEB(b)

Une autre étude intéressante a été réalisée par L. Zhenyan et al.<sup>108</sup>. Dans cette étude, une mousse de nickel a été couverte par du  $\text{TiO}_2$  par un procédé sol-gel en utilisant du Tetrabutyl de titane, de la diéthanolamine, de l'éthanol en enfin de l'eau déionisée. La mousse de nickel a été imprégnée avec la solution de sol gel par dip-coating puis finalement calcinée. Le réacteur chargé avec cette mousse de nickel couverte de  $\text{TiO}_2$  a été utilisé pour étudier la dégradation du formaldéhyde. Le teste a donné des résultats très intéressants quant à la dégradation du formaldéhyde, résultats favorisés par une très faible perte de charge.

Dans une autre étude faite par H. Huang et al.<sup>109</sup>, le but était d'étudier la dégradation du toluène en phase vapeur en combinant la photocatalyse et un procédé plasma froid. La dégradation du toluène en phase vapeur en utilisant seul un plasma froid est possible, mais les inconvénients de cette méthode sont une faible efficacité et surtout la production d'ozone qui est évidemment une pollution pour l'environnement. En combinant les deux méthodes de photocatalyse et de plasma froid, une nette augmentation de la dégradation du toluène et une diminution de la production d'ozone a été observée. Dans cette étude, la mousse de départ est une mousse de nickel recouverte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , l'alumine favorisant l'encrage du  $\text{TiO}_2$ .

La même réaction a été étudiée par R. Lebullenger et al.<sup>110</sup> à partir d'une mousse de verre imprégnée avec une suspension de  $\text{TiO}_2$ -P25 dans un mélange équimolaire d'eau et d'éthanol.

<sup>108</sup> L.Yang, Z. Liu, J. Shi, H.Hu, W. Shanguan, *Catalysis Today*, 2007, 126, P. 359

<sup>109</sup> H.Huang, D.Ye, *Journals of Hazardous Materials*, 2009, 171, P. 535

<sup>110</sup> R. Lebullenger, S.Chenu, J.Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, F.Chevire, F.Tessier, A.Bouzaza, S.Brosillon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356, P. 2562

Les résultats ont montré que la dégradation du toluène est nettement supérieure en utilisant les mousses de verre par comparaison à un produit commercial à base de cellulose et de  $\text{TiO}_2$ . Enfin, un autre travail a été fait par G.B. Raupp et al.<sup>111</sup> : dans cette étude les auteurs ont notamment modélisé des réacteurs structurés en nids d'abeilles ou à base d'autres structures (mousses alvéolaires par exemple). Cette étude a montré que la structure en nids d'abeilles limite fortement la diffusion de la lumière et donc le rendement en photocatalyse. En ce qui concerne les mousses alvéolaires, il s'est avéré que le champ d'irradiation dans ces types de structure est fortement dépendant de la taille des pores et donc de la fraction de vide, mais aussi de l'épaisseur de départ du photocatalyseur.

### 3. Les médias photocatalytiques commerciaux

Pour optimiser l'utilisation du volume du réacteur, une autre possibilité consiste à utiliser un média tridimensionnel non organisé, comme les matériaux fibreux, avec comme inconvénient une diminution de la transmission lumineuse à travers le matériau avec l'épaisseur traversée, ce qui impose aussi certaines contraintes dimensionnelles. Parmi les différents matériaux fibreux utilisés, le verre est très répandu notamment pour sa résistance à la photocatalyse<sup>112,113</sup>, mais aussi l'aluminium<sup>114</sup> ou les fibres synthétiques comme le polyvinyl alcool<sup>115</sup>. Nous allons ci-dessous présenter succinctement deux substrats commerciaux très connus basés sur ce principe de fibres non organisées :

#### 3.1. Le média Ahlstrom<sup>TM</sup>

Le média Ahlstrom<sup>TM</sup><sup>116</sup> est composé de fibres de cellulose non tissées, sur lesquelles est déposé du  $\text{TiO}_2$  PC 500. L'adhésion du  $\text{TiO}_2$  à la surface du support en papier est assurée par un liant inorganique ( $\text{Snowtex 50 SiO}_2$ ) mélangé à la suspension de  $\text{TiO}_2$ , résistant aux UV et à la photocatalyse, et transmettant les UVA. Différentes variantes existent, le liant pouvant incorporer un adsorbant (par exemple de la zéolithe), ou une couche d'adsorbant, tel que du charbon actif, pouvant être inséré entre des couches de fibres. Dans les deux cas, l'adsorbant

<sup>111</sup> G.B. Raupp, A. Alexiadis, Md. M. Hossain, R. Changrani, *Catalysis today*, 2001, 69, P. 41

<sup>112</sup> P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catalysis Today*, 2000, 63, P. 363

<sup>113</sup> C. R. Esterkin, A. C. Negro, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *AIChE Journal* 2002, 48, P832

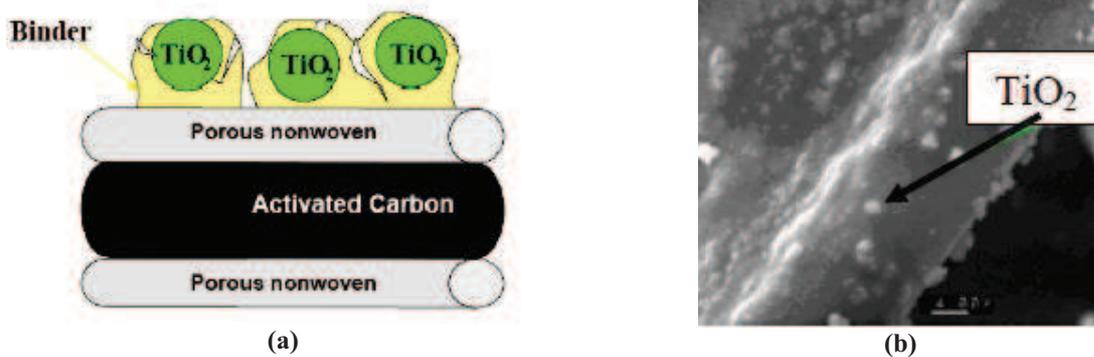
<sup>114</sup> L. Luo, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 148, P. 183

<sup>115</sup> Z. Liuxue, W. Xiulian, L. Peng, S. Zhixing *Applied Surface Science*, 2008, 254, P. 1771

<sup>116</sup> AHLSTROM, *European Patent EP1069950B1*, 1999

permet de faire face à des pics de pollution en stockant les polluants, puis en les relâchant progressivement pour qu'ils soient dégradés par photocatalyse.

Le média Ahlstrom est élaboré à partir de  $18 \text{ g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ -PC500 (surface spécifique  $317 \text{ m}^2/\text{g}$ ), de  $2 \text{ g/m}^2$  de zéolithe (surface spécifique  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et enfin de  $20 \text{ g/m}^2$  de  $\text{SiO}_2$  (Snowtex 50) (Fig. 4.12.).



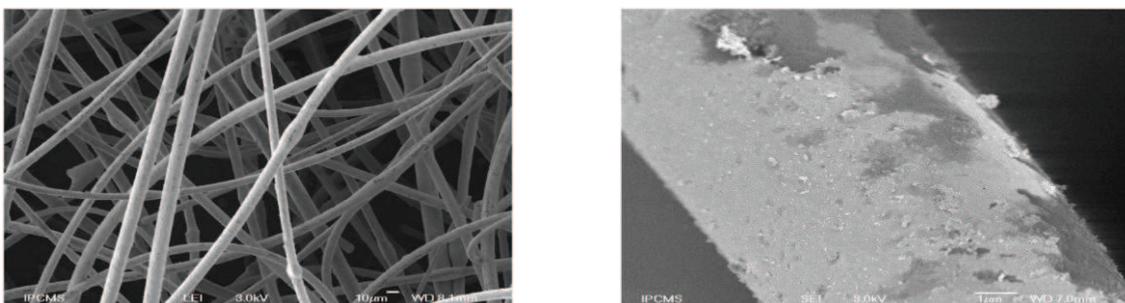
**Figure 4. 12.** Schéma d'un média Ahlstrom (a), vue au MEB d'une fibre recouverte de grains de  $\text{TiO}_2$  du média Ahlstrom (b)

### 3.2. Le substrat Quartzel<sup>®</sup>

Le substrat Quartzel<sup>®</sup> est commercialisé par la société Saint-Gobain. Il est homogène, non poreux, amorphe, composé de fibres de silice ultra pure ( $\text{SiO}_2$  99,99%). Ce produit a un grammage de  $100 \text{ g/m}^2$ , une épaisseur de  $15 \text{ mm}$  environ, et une surface spécifique de  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ . la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée est de l'ordre de  $16 \text{ g/m}^2$ . Le dépôt est effectué par voie sol-gel.

Le Quartzel a l'avantage de ne provoquer que peu de pertes de charge ( $\approx 100 \text{ Pa}$  à  $2 \text{ m/s}$  pour une épaisseur de l'ordre du cm), tout en permettant une très bonne transmission de la lumière. De plus, ce média possède l'avantage de pouvoir modifier le flux en flux traversant.

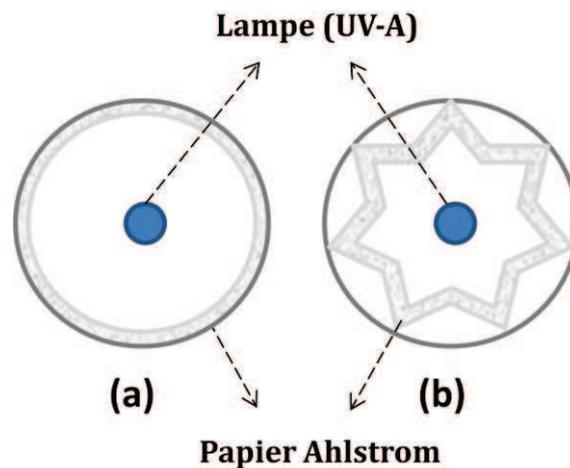
La figure ci-dessous (Fig. 4.13.) représente deux clichés MEB permettant de visualiser la structure de ce matériau.



**Figure 4.13.** Clichés de MEB de média Quartzel composé des fibres de silice recouvertes de  $\text{TiO}_2$

Ces deux médias photocatalytiques ont été testés positivement pour la dégradation de nombreux polluants, mais ils affichent cependant des limites. En effet, par exemple, le média Ahlstrom ne permet pas d'utiliser un flux traversant parce qu'il est sous forme d'un papier. Il peut être disposé de deux manières différentes dans le réacteur, comme représenté sur la figure 4.14 :

- Il peut épouser la paroi intérieure du réacteur tubulaire et dans ce cas le flux qui passe à travers du réacteur est en mode de « lit léchant » (comme un réacteur tubulaire) (Fig.4.14. (a)).
- Il peut « être plié » de façon à augmenter la surface de contact et aussi améliorer l'homogénéité du flux (Fig.4.14. (b)), cependant on reste loin des conditions observées dans le cas d'un flux traversant.



**Figure 4.14.** Vue en coupe d'un réacteur tubulaire en papier Ahlstrom<sup>TM</sup> ; Le papier épouse la paroi intérieure du réacteur (a), Le papier est plié dans le réacteur (b)

Le Quartzel® possède aussi quelques limitations similaires, puisque bien que les pertes de charge soient minimales pour une faible épaisseur traversée, elles deviennent plus sensibles pour des longueurs plus importantes. De plus, bien que transmettant efficacement la lumière à l'intérieur du milieu fibreux, les dimensions d'un réacteur rempli avec ce média photocatalytique restent limitées, ce qui impose certaines contraintes sur le débit.

## V. Objectifs du travail de thèse

Le design et l'ingénierie du réacteur photocatalytique doivent être pris en considération afin de développer des réacteurs photocatalytiques toujours plus efficaces pour des applications industrielles et commerciales. Dans un réacteur photocatalytique, les paramètres les plus importants à prendre en compte sont : la configuration du réacteur, la source de lumière, le type du catalyseur et l'homogénéité de son dépôt afin d'optimiser son interaction avec la lumière, mais surtout avec le réactif à traiter.

L'objectif du travail effectué tout au long de cette thèse est d'améliorer l'efficacité des réacteurs photocatalytiques pour la décontamination de l'air en présence de méthanol, soit en jouant sur la configuration du réacteur soit en jouant sur la nature du support du photocatalyseur dans le cas des mousses alvéolaires

Après un **état de l'art** que nous venons de décrire, le **deuxième chapitre** est consacré au descriptif des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, puis dans le **troisième chapitre** seront caractérisées les trois mousses alvéolaires employées au cours de cette étude (mousse de polyuréthane, de carbone et de carbure de silicium), les mousses de carbone ayant été synthétisées au laboratoire.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à une étape clé qui consiste à déposer de manière la plus homogène possible le photocatalyseur, le TiO<sub>2</sub>-P25, sur le support tridimensionnel, dépôt fortement dépendant de la nature des fonctions de surface du support.

Enfin, dans le **dernier chapitre (V)** nous comparerons dans un premier temps deux types de réacteurs dans le cas de la dégradation photocatalytique du méthanol : le réacteur en « lit léché », à savoir un réacteur tubulaire sur les parois duquel le photocatalyseur est déposé et un réacteur en « lit traversé » qui est un réacteur tubulaire rempli par une mousse alvéolaire sur laquelle est déposé le photocatalyseur. Les trois types de supports seront ensuite comparés pour leur efficacité en terme de conversion du méthanol et les différents paramètres (concentration en méthanol, durée du temps de contact, surface géométrique du support, homogénéité du dépôt...) influant sur le taux de conversion seront analysés.

Enfin, nous tirerons les **principales conclusions** de ce travail et proposerons **quelques perspectives** pouvant faire suite à ce travail.

Cette thèse finira avec un chapitre relativement nouveau « un nouveau chapitre de la thèse »®. qui entre dans le cadre de la formation des doctorants proposé par l'Association Bernard Gregory afin de valoriser les compétences des doctorants.

# Chapitre II.

## Partie expérimentale

*This chapter aims to introduce all the experimental, measurement and characterization techniques employed in this work. These techniques and the appropriate equipments are categorized as:*

- *Experimental micro-pilot device which contains the micro gas chromatography ( $\mu$ GC) as the analytical part.*
- *Measurement techniques including:*
  - *Light transmission*
  - *Pressure drop*
  - *Specific surface area and porosity*
- *Characterization techniques including:*
  - *Scanning electron microscopy (SEM)*
  - *X-ray diffraction (XRD)*
  - *Temperature-programmed oxidation (TPO)*
  - *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*

# I. Dispositif expérimental

## 1. Le micropilote

Le micropilote a été conçu et mis au point au laboratoire (fonctionnement en mode mono-passage), pour évaluer et comparer l'activité photocatalytique des différents matériaux synthésés, en utilisant l'oxydation photocatalytique du méthanol sous activation UV-A comme réaction test.

Ce micropilote est composé de trois parties principales (Fig. 2.1.):

- la génération du flux réactionnel
- la zone réactionnelle
- la partie analytique

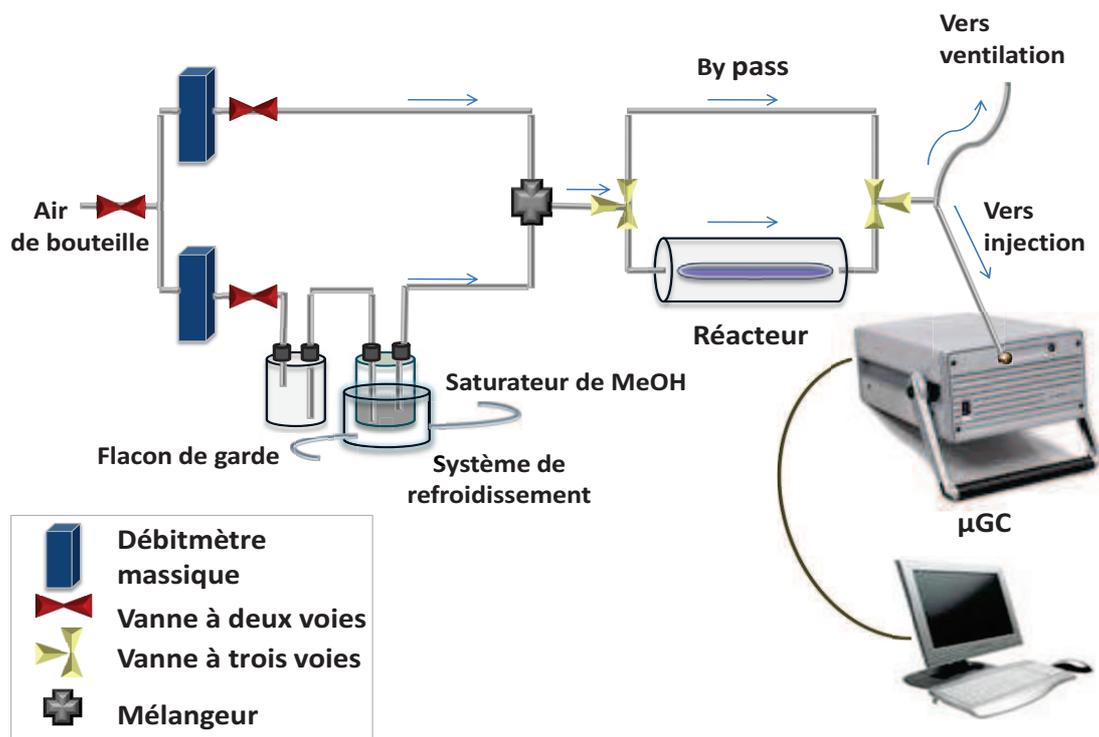


Figure 2.1. Micropilote de test photocatalytique fonctionnant en mode mono-passage

## 1.1. Génération du flux réactionnel

Cette première partie est constituée d'une arrivée d'air issue d'une bouteille d'air synthétique (80% vol. N<sub>2</sub> et 20% vol. O<sub>2</sub>), et qui se divise en deux voies, chacune réglée par un débitmètre massique :

- une voie d'air permettant de saturer le flux en méthanol. Pour ce faire, le flux d'air traverse d'abord un flacon de garde puis se sature en vapeur de méthanol en traversant un saturateur de méthanol liquide. Ce dernier est maintenu à température constante en étant placé dans un béccher double-enveloppe à refroidissement d'eau.
- une voie d'air sec permettant de diluer la voie saturée en méthanol et de fixer principalement le débit total.

La concentration gazeuse de méthanol est alors directement liée à sa pression partielle à une température donnée, mais dépend bien évidemment du facteur de dilution avec la voie d'air sec.

$$[\text{MeOH}]_{\text{ppm}} = \frac{P_{\text{MeOH}}^T}{P_{\text{atm}}} \times 10^6 \times \frac{D_{\text{MeOH}}}{D_{\text{TOT}}}$$

avec

$P_{\text{MeOH}}^T$  : pression partielle du méthanol à la température T du saturateur

$P_{\text{atm}}$  : pression atmosphérique

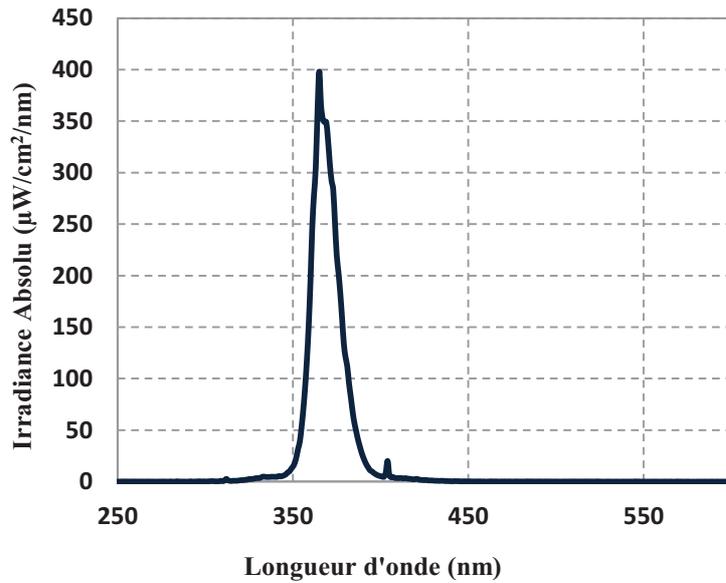
$D_{\text{MeOH}}$  : débit en air de la voie méthanol

$D_{\text{TOT}}$  : débit total =  $D_{\text{air sec}} + D_{\text{MeOH}}$

## 1.2. Zone réactionnelle

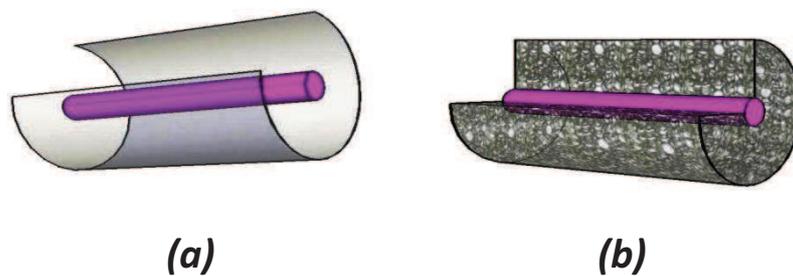
A la sortie du mélangeur, le flux réactionnel peut être dirigé à l'aide de vannes trois voies, soit vers le « by-pass » pour être directement analysée en ligne, soit sur le réacteur photocatalytique, avant d'être ensuite analysé en ligne.

Le photoréacteur est un tube de pyrex de diamètre 40 mm et de longueur 260 mm, au centre duquel est localisée axialement une lampe UV-A de type lumière noire (Philips TL 8W BLB), de longueur 260 mm et de diamètre 16 mm. Le spectre d'émission de la lampe est reporté dans la figure 2.2.



**Figure 2.2.** Spectre d'émission de la lampe UV-A de type lumière noire (Philips TL 8W BLB)

La figure ci-dessous (Fig. 2.3) schématise le photoréacteur tubulaire en pyrex fonctionnant en mode de lit léché " wall-coated" (a) dont la surface interne est entièrement ou partiellement recouverte du dépôt de photocatalyseur, ainsi que le même photoréacteur structuré avec des mousses alvéolaires (b) sur toute ou une partie de sa longueur travaillant en mode de flux traversant. Dans le cas du réacteur fonctionnant en mode de lit léché, une suspension du photocatalyseur est déposée à l'aide d'une pipette sur la paroi interne du réacteur, chauffé et soumis à une rotation axiale. La suspension est au préalable obtenue en dispersant le photocatalyseur dans un mélange eau/éthanol (50/50 % vol). Le réacteur est ensuite séché à l'air ambiant pendant une nuit.



**Figure 2.3.** Schéma du réacteur tubulaire " wall-coated" (a) fonctionnant en mode de lit léché (sans mousse) (b) fonctionnant en mode traversant (rempli d'un garnissage de mousses)

Le protocole des tests photocatalytiques est le suivant :

- stabilisation du mélange réactionnel en by-pass, pour fixer les concentrations en réactifs et le débit.

- adsorption dans le noir sur le photoréacteur.
- irradiation : l'équilibre d'adsorption/ désorption des réactifs atteint, la lampe est allumée ( $t_0$  de l'expérience).

Les conditions opérationnelles des tests photocatalytiques sont définies par les paramètres suivants :

- Le temps de passage (le temps de contact) ( $\tau$ ), exprimé en secondes :

$$\tau = \frac{\text{Volume du réacteur}}{\text{Débit total}}$$

$\tau$  correspond à l'inverse de la vitesse spatiale horaire (ou GHSV, "Gas Hourly Space Velocity")

- La vitesse du flux (vitesse linéaire) ( $v$ ), exprimée en cm/s ou m/s :

$$v = \frac{\text{Débit total}}{\text{Section efficace du réacteur}}$$

### 1.3. Partie analytique

Cette partie en aval du photoréacteur est composée d'une ligne vers l'évent sur laquelle est inséré un piquage relié à un micro-chromatographe en phase gazeuse (micro-CPG) fonctionnant avec le logiciel « Soprane » (SRA-instruments).

## 2. Micro chromatographe en phase gazeuse (micro-CPG)

### 2.1. Description de l'appareil

Le micro-chromatographe en phase gazeuse est un outil analytique qui met en œuvre des principes physico-chimiques de séparation et de détection et qui permet l'analyse en ligne des flux et la détection de nombreuses molécules organiques gazeuses.

Le micro-chromatographe en phase gazeuse (SRA-Instruments) en ligne est équipé de deux modules. Chaque module comprend un injecteur, une colonne et un détecteur catharométrique à conductibilité thermique (TCD). Les caractéristiques des deux colonnes capillaires de séparation sont reportées dans le Tableau 2.1.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Colonne OVI</i>	<i>Colonne PPQ</i>
<i>Phase stationnaire</i>	<i>diméthyle polysiloxane</i>	<i>polystyrène-divinylbenzène</i>
<i>Phase mobile (Gaz vecteur)</i>	<i>Hélium</i>	<i>Hélium</i>
<i>Longueur (m)</i>	<i>14</i>	<i>10</i>
<i>Épaisseur de la phase (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>2</i>	<i>10</i>

**Tableau 2.1.** Caractéristiques des colonnes de séparation du CPG

Le principe de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse repose sur le fait qu'une molécule gazeuse donnée possède une affinité spécifique pour le substrat de la colonne. Les différences d'affinité permettent de séparer les différents composés. En pratique, une séparation de bonne qualité implique la compréhension et l'optimisation des effets de nombreuses variables dont l'épaisseur et la nature du revêtement de la colonne, la longueur et le diamètre de la colonne, la nature et le débit du gaz vecteur, la température de la colonne et la pression d'injection en tête de colonne.

Concrètement, au laboratoire, l'efficacité de séparation des colonnes est optimisée en jouant sur la pression en tête de colonne et la température de la colonne.

Après séparation sur la colonne, l'échantillon gazeux traverse un détecteur à thermoconductivité (TCD) ou catharomètre constitué d'un pont de Wheatstone dont l'une des branches est traversée en continu par le gaz vecteur (He) de référence, et l'autre est traversée par le gaz vecteur dit d'analyse, issu du réacteur photocatalytique. Lorsque le gaz vecteur est analysé co-élue avec des molécules, le pont se déséquilibre en raison de la variation de conductibilité thermique du gaz. Il en résulte une variation de résistance électrique des filaments où passe l'échantillon par rapport aux filaments de référence, du fait de la sensibilité à la température des filaments.

Les tableaux ci-dessous (tableaux 2.2. et 2.3.) résument les paramètres de la méthode analytique mise au point et les temps de rétention de chaque composé sur les colonnes OVI et PPQ.

<i>Méthode analytique</i>	<i>Colonne OVI</i>	<i>Colonne PPQ</i>
<i>Pression (psi)</i>	23	33
<i>Chauffage (°C)</i>	60	66
<i>Température de l'injecteur (°C)</i>	90	90
<i>Entrée chauffée (°C)</i>	90	90
<i>Durée de balayage (s)</i>	20	20
<i>Durée d'injection (ms)</i>	100	100
<i>Durée d'analyse (s)</i>	120	120

**Tableau 2.2.** Méthode analytique de la  $\mu$ CPG utilisée

<i>Composés</i>	<i>Temps de rétention (s)</i>	<i>Colonne</i>
<i>Oxygène/azote</i>	49.50	<i>OVI</i>
<i>Méthanol</i>	74.09	<i>OVI</i>
<i>CO<sub>2</sub></i>	22.73	<i>PPQ</i>
<i>H<sub>2</sub>O</i>	62.08	<i>OVI</i>
<i>Formaldéhyde</i>	58.74	<i>PPQ</i>

**Tableau 2.3.** Temps de rétention de chaque composé avec la méthode utilisée

## 2.2. Traitement des données

Le chromatographe est étalonné pour permettre la détection et la quantification du méthanol, de l'eau, du CO<sub>2</sub>, du formaldéhyde et de formiate de méthyle. Une droite d'étalonnage est établie pour chacun de ces composés, permettant de relier la concentration des réactifs et des produits par rapport à la surface des pics correspondants. Les droites d'étalonnage ont été construites en générant des flux d'air avec des teneurs contrôlées en méthanol, eau, CO<sub>2</sub> ou formiate de méthyle. En raison de la difficulté à générer un flux d'air de teneur contrôlée en formaldéhyde, la calibration chromatographique du formaldéhyde est réalisée en utilisant la technique classique de dérivation par la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) couplée à l'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détection UV à 350

nm. Après prélèvement sur cartouche de DNPH (échantillonnages pendant 5,10 et 15 minutes), les composés obtenus sont extraits grâce à une solution d'acétonitrile, puis quantifiés par HPLC/UV.

Les différentes grandeurs caractéristiques permettant de déterminer le comportement photocatalytique des matériaux et l'efficacité des photoréacteurs qui en résulte, sont définies comme suit :

### - Détermination de la conversion (%)

La conversion (**C**) représente le rapport entre la quantité de réactif transformée (**Q<sub>Rtransf</sub>**) et la quantité initiale de réactif (**Q<sub>Rini</sub>**).

$$C(\%) = \frac{Q_{Rtransf}}{Q_{Rini}} \times 100$$

### - Détermination de la sélectivité (%)

La sélectivité en un produit P (**S<sub>p</sub>**) représente le rapport entre la quantité d'espèce P formée (**Q<sub>P</sub>**) et la quantité de réactif transformée.

$$S_p(\%) = \frac{Q_P}{Q_{Rtransf}} \times 100$$

Soit par exemple dans le cas du formaldéhyde :

$$S_{CH_2CO}(\%) = \frac{Q_{CH_2CO}}{Q_{transf(MeOH)}} \times 100$$

### - Détermination du rendement de minéralisation (R) (%)

Le rendement de minéralisation est déterminé par le rapport entre la quantité de CO<sub>2</sub> formée et la quantité initiale de réactif, autrement dit c'est le produit de la conversion par la sélectivité en CO<sub>2</sub>.

$$R(\%) = \frac{C(\%) \times S_{\text{CO}_2}(\%)}{100} = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{Rini}}} \times 100$$

Soit dans le cas de méthanol :

$$R(\%) = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{ini}(\text{MeOH})}} \times 100$$

### - Détermination du bilan carbone ( $B_C$ ) (%)

Le bilan carbone est déterminé par la relation entre la somme de la quantité de réactif non transformée et les quantités de tous les produits formés par le rapport à la quantité initiale de réactif.

$$B_C(\%) = \frac{Q_{\text{Rnontransf}} n_R + \sum_p Q_p n_p}{Q_{\text{Rini}} n_R} \times 100$$

$n_R$ : nombre d'atomes de carbone du réactif

$n_p$ : nombre d'atomes de carbone de l'espèce P

## II. Les techniques de caractérisation

### 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la morphologie ainsi que la texture des matériaux (Fig. 2.5.). Le cas échéant, elle permet également un contrôle de l'homogénéité des synthèses et des dépôts réalisés. Elle utilise un faisceau électronique balayant la surface des échantillons, au lieu d'un rayonnement lumineux comme dans le cas des microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet jusqu'à des tailles de quelques dizaines de nanomètres. La microscopie électronique à balayage consiste en une analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ces derniers étant soumis à une tension accélératrice. Les électrons secondaires et rétrodiffusés proviennent de la couche superficielle de l'échantillon. Comme ils sont de faible énergie, il est donc nécessaire de les amplifier pour les visualiser. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché, s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Ainsi le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arête et en pointe.

L'ensemble des clichés de microscopie électronique à balayage a été réalisé sur un microscope JEOL JSM-6700 FEG opérant sous une tension accélératrice de quelques kV en fonction des échantillons étudiés. Les échantillons sont disposés sur un porte-échantillons en laiton à l'aide d'un adhésif double-face graphité. Lorsque la nature des échantillons l'impose, et notamment pour ceux contenant du  $\text{TiO}_2$ , ils sont recouverts d'une fine pellicule d'or (quelques angströms). Cette étape de métallisation est indispensable sur les matériaux peu ou pas conducteurs, pour éviter les phénomènes dits de « charge » en permettant une meilleure évacuation des charges électriques et d'améliorer ainsi la résolution des analyses.

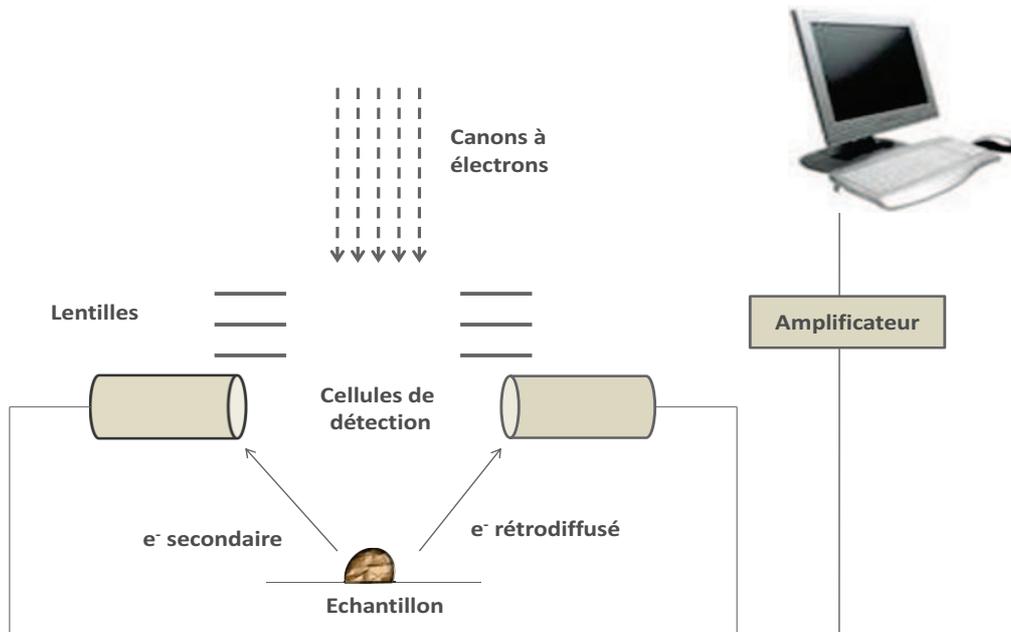


Figure 2.5. Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

## 2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des solides, qui permet la détermination de la nature des phases cristallographiques présentes dans les matériaux analysés, elle est fondée sur la loi de Bragg :

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

avec :

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire (entre 2 plans d'indice de Miller hkl) (Å)

$\theta$  : angle de Bragg

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement (Å)

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support (fig.2.6.). Le fonctionnement en mode  $2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support.

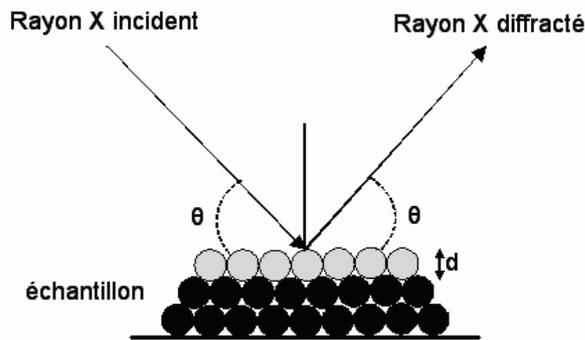


Figure 2.6. Schéma du principe de la diffraction des rayons X en mode  $2\theta$

Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate pour obtenir une fine poudre, puis déposés en fine couche sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode en cuivre et utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées sont comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

### 3. Mesure de transmission de la lumière

Les mesures de transmission de la lumière permettent de quantifier l'irradiation lumineuse en fonction de l'épaisseur du média traversé et de ses caractéristiques (nature, morphologie, taille d'alvéole,...). Ceci est réalisé à l'aide d'un radiomètre (Wideband Rapid Portable Spectroradiometre – International light Technology (RPS900-W)). La transmission de la lumière  $T(L)$  à travers une épaisseur  $L$  d'un média (dans ce travail, le plus souvent des mousses) et à une longueur d'onde  $\lambda$  s'exprime alors comme suit :

$$T(L) = \frac{I_{\lambda}(L)}{I_{\lambda}(0)}$$

avec

$I_{\lambda}(L)$  : l'intensité lumineuse traversée à une épaisseur  $L$  du média à la longueur d'onde  $\lambda$ , correspondant généralement au maximum d'irradiance sur lequel est centré le spectre d'émission de la lampe.

$I_{\lambda}(0)$  : l'intensité lumineuse reçue initiale à la même longueur d'onde.

## 4. Mesure de pertes de charge

Le montage expérimental permettant de déterminer les pertes de charge est relativement simple (fig. 2.7.). Il consiste en un tube d'acier inoxydable de diamètre proche de celui des échantillons testés, soit 20 mm. Afin d'assurer une bonne étanchéité entre l'échantillon et le tube et d'éviter d'éventuels passages préférentiels du gaz au niveau de la paroi, l'échantillon est placé dans une gaine de silicone souple à l'intérieur du tube. Le fluide utilisé est de l'air comprimé. La vitesse des gaz passant sur les échantillons est déterminée par un anémomètre (Testo 435-1 ; 0-20 m/s). La perte de charge est déterminée par un détecteur de pression différentiel (Keller Druckmesstechnik PD-41 ; 0-200 mbar). La vitesse maximale des gaz dans ces conditions se situe autour de  $8 \text{ m.s}^{-1}$ .

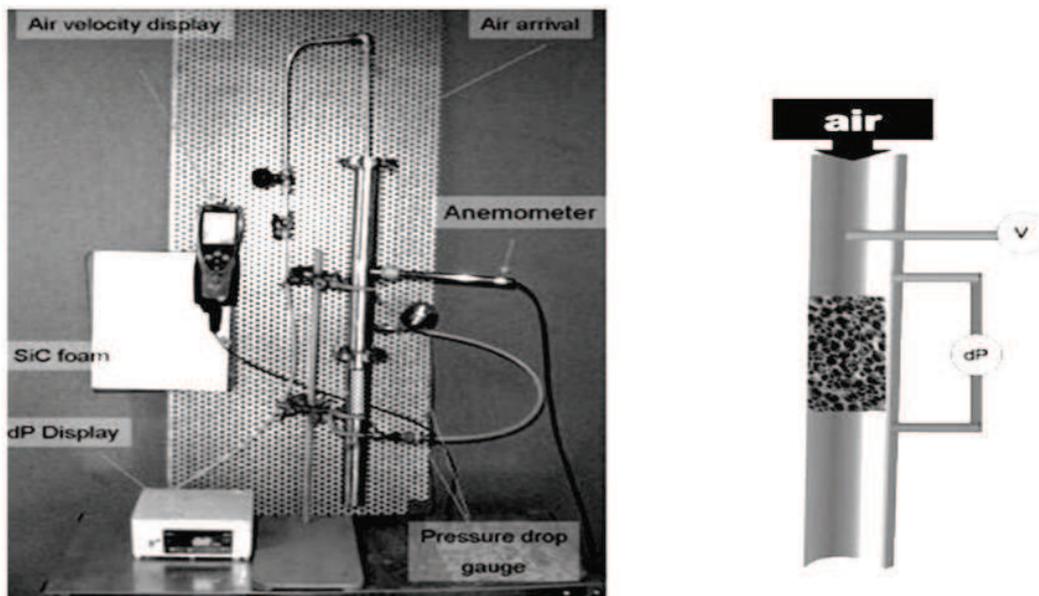


Figure 2.7. Dispositif et schéma associé des mesures de pertes de charge

## 5. Mesure de surfaces spécifiques et porosimétrie

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse des matériaux ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) accessible aux atomes et aux molécules gazeuses. Il s'agit donc de considérer toute la surface exposée de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la

détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption réversible de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de van der Waals) à la surface du solide. Ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur les molécules de gaz autour de l'échantillon à analyser. La quantité de gaz physisorbée dépend de différents paramètres dont la température, la pression et la nature du système gaz-solide. La détermination de la surface spécifique du matériau s'effectue en utilisant différents modèles physico-chimique (BET, t-plot,...) appliqués à l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire au tracé du volume de gaz adsorbé en fonction de  $P/P_0$  ( $P_0$  étant la pression de vapeur saturante du gaz à sa température de transition gaz-liquide).

Le modèle plus courant pour évaluer la surface spécifique est la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938<sup>1</sup>, généralement connu sous les initiales BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement, qui permet de déterminer la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume de cette couche et finalement la surface spécifique du matériau. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left( \frac{1}{V_M C} + \frac{C - 1}{V_M C} \right) \times \frac{P}{P_0}$$

avec :

$P$  = pression d'équilibre

$P_0$  = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

$V$  = volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression  $P$

$V_M$  = volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat

$C$  = constante caractéristique du système gaz-solide étudié

La linéarité du tracé de  $P/V (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  demeure valable dans le domaine  $P/P_0$  compris entre 0,05- 0,3. En dehors de ce domaine les hypothèses émises par Brunauer,

<sup>1</sup> S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, P. 309

Emmett et Teller ne sont plus vérifiées. En l'occurrence, les interactions inter-adsorbants ne peuvent plus être négligées pour ces valeurs de  $P/P_0$  trop élevées, alors qu'aux trop faibles rapports  $P/P_0$ , la surface du matériau ne peut plus être considérée comme homogène.

L'équation BET permet ainsi de déterminer le volume d'azote adsorbé pour recouvrir entièrement le solide par une monocouche ( $V_M$ ). Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_M}{22414} \times N_a \sigma$$

avec :

$S_{\text{BET}}$  = surface totale de l'échantillon

$N_a$  = nombre d'Avogadro

$\sigma$  = surface occupé par une molécule de gaz;  $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$  dans le cas de  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ .

La détermination de la composante microporeuse d'une surface spécifique est réalisée en couplant la méthode BET à celle dite du t-plot qui prend en compte le volume adsorbé à chaque pression  $P$  en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée. En effet la méthode BET assimile l'ensemble des pores -dont les micropores- à des mésopores et des macropores, alors que la méthode du t-plot ne considère pas les micropores. La comparaison des surfaces BET et t-plot permet donc d'obtenir une estimation de la surface microporeuse développée par un matériau.

Les mesures de surfaces spécifiques et de porosimétrie sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption réalisées sur un porosimètre Micromeritics Tristar 3000, utilisant l'azote comme gaz d'adsorption à une température de 77 K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés pendant 2 à 4 h à  $200^\circ\text{C}$  (sauf cas particuliers) sous vide, afin de désorber les molécules de la surface des matériaux (molécules d'eau, de  $\text{CO}_2$ , résidus organiques éventuels,...). Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongée dans l'azote liquide à  $-196^\circ\text{C}$ . On détermine, à l'aide d'hélium, le volume mort, à savoir le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même. Cette méthode emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la

pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption (et dans un deuxième temps celle de désorption), ainsi que l'équation BET correspondante dont dérive la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. L'adsorption complète permet d'accéder également au volume poreux total de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse du matériau, en utilisant le modèle BJH développé par Barrett, Joyner, et Halenda en 1951<sup>2</sup>. Ce modèle suppose que le rayon d'un pore ( $\pi_p$ ) est la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée en supposant l'existence de pores de forme cylindrique.

En discrétisant le volume de gaz adsorbé pour différents rayons de pore le long de l'isotherme de désorption, on obtient ainsi le volume de gaz remplissant les pores de rayon inférieur à  $r_p$ . Ceci permet alors d'avoir accès à la distribution poreuse du matériau.

Notons que trois groupes de pores ont été arbitrairement classifiés dans une nomenclature internationale en fonction de leur taille :

Les **micropores** : de diamètre inférieur à 2 nm (pour les diamètres inférieurs à 0,7 nm, on parle d'ultramicro-pores)

Les **mésopores** : de diamètre compris entre 2 et 50 nm

Les **macropores** : de diamètre supérieur à 50 nm

## 6. Oxydation en température programmée (OTP)

Cette analyse a été utilisée principalement pour caractériser les mousses de carbone qui ont été pyrolysées à différentes températures. Le principe de l'oxydation en température programmée est relativement simple et consiste à soumettre le matériau à une montée en température sous mélange oxydant. Le mélange réactionnel est constitué de 10% d'oxygène dilué dans l'hélium. Le réacteur est chargé avec environ 30 mg de produit à analyser et le

---

<sup>2</sup> E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.J. Halenda, *Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, P. 373

débit total est fixé à 50 ml/min, tandis que la rampe de température est fixé à 3 °C/min de la température ambiante jusqu'à des températures compris entre 800 et 1000 °C, avec un palier final de 20 minutes à 800 °C. La phase gazeuse en sortie de réacteur est analysée par un TCD (voir parfois avec un spectromètre de masse supplémentaire) et permet de quantifier la quantité d'oxygène consommé en fonction de la température. L'appareil utilisé est un sorptomètre Autochem de chez Micromeritics.

## 7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X(XPS)

La connaissance de l'état de surface est primordiale en catalyse. La spectroscopie de photoélectrons X permet d'accéder à la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur de quelques nanomètres, variable selon les matériaux et les éléments analysés. Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde la surface et des électrons de sous-couche sont éjectés et se dissipent dans le vide. Ces derniers sont collectés par un analyseur qui mesure leur énergie. On peut donc obtenir un spectre qui donne le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. L'XPS procure des indications sur l'environnement chimique des atomes analysés, dont les variations d'énergie de liaison sont corrélables aux états de valeurs, de coordination ou aux degrés d'oxydation.

Les analyses sont réalisées sur un appareil Thermo VG Scientific équipé d'une source à rayons X (VG Microtech) utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium à 1486,6 eV.

L'XPS s'avère être une technique de caractérisation principalement qualitative. Cependant cette technique peut être aussi quantitative, car l'aire des pics d'analyse est directement corrélée à la proportion d'un élément en surface de l'échantillon. On peut alors obtenir la composition atomique superficielle des éléments saturée en surface de l'échantillon, en utilisant les sections efficaces d'ionisation tabulées par Scofield<sup>3</sup>. Ceci donne également accès aux rapports atomiques de surface.

---

<sup>3</sup> J.H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, 8, P.129

Notons que les spectres doivent être corrigés de l'effet de charge en utilisant comme référence la raie 1s du carbone à 284,6 eV. Les déconvolutions sont réalisées à partir des données de Doniach-Sunjic<sup>4</sup>, en utilisant un bruit de fond de type Shirley<sup>5</sup>.

---

<sup>4</sup> S Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1970**, *3*, P. 285

<sup>5</sup> S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, R. Pollak, D. Shirley, *Phy. Rev.*, **1974**, *3*, P. 381

# Chapitre III.

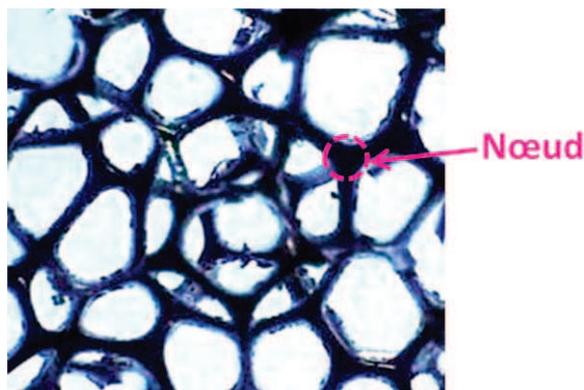
## Structure et caractérisations des supports tridimensionnels

*At first, the structure of tridimensional alveolar foams will be presented. Three foams with different chemical natures : “Polyurethane”, “Carbon” and “Beta Silicon Carbide” will be investigated as supports for  $TiO_2$ . For each of the selected foams, various synthesis methods will be demonstrated and different applications will be revealed. In the next part, the carbon foam synthesis, (carried out during this thesis), will be described in details.*

*One of the items will be to investigate the use of the tridimensional alveolar foams as “Static Mixer”, then different results obtained from the measurements and analysis of the tridimensional alveolar foams (Pressure Drop and Light Transmission, the morphology, chemical composition and oxidation resistance) will be discussed.*

## 1. Introduction

Les mousses tridimensionnelles alvéolaires sont des mousses poreuses, ayant une structure de cellules ouvertes. Les cellules sont interconnectées l'une à l'autre par l'intermédiaire des nœuds. Les cellules sont disposées régulièrement, ce qui produit un matériau homogène avec des caractéristiques uniformes (Fig. 3.1.).



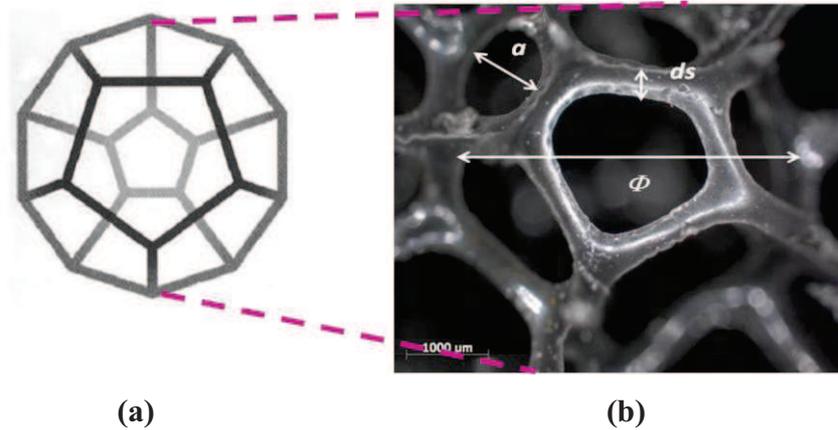
*Figure 3.1. Image d'un réseau de la mousse tridimensionnelle alvéolaire avec les cellules ouvertes*

Ces mousses présentent à la fois une faible densité et un grand volume poreux qui les rendent parfaitement aptes pour être utilisées comme support dans des applications en catalyse et/ou en photocatalyse.

Lorsque la géométrie des cavités dans les mousses alvéolaires est observée avec le microscope optique, en première approximation il semble que ces cellules possèdent la symétrie d'un dodécaèdre (Fig. 3.2.a).

Ces cellules ont comme principales caractéristiques: la taille des cellules ( $\Phi$ ), la taille des fenêtres ( $a$ ) et l'épaisseur des ponts ( $ds$ ). La taille de ces cellules (ou canaux) reste le paramètre physique le plus important et conditionne les applications visées, à savoir les interactions gaz-solide, voire gaz-liquide-solide, où l'on pourra par exemple observer un ruissellement du liquide sur la surface du solide <sup>1</sup> (Fig. 3.2.b).

<sup>1</sup> R.M. Heck, S. Gulati, and R.J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82, P. 149



**Figure 3.2 :** Cellule de PU en forme géométrique de dodécaèdre, assemblée de 12 pentagones (a) ; les paramètres caractéristiques principaux du PU alvéolaire sont ; la taille de la cellule ( $\Phi$ ), le diamètre de la fenêtre ( $a$ ) et le diamètre du pont ( $ds$ ) (b)

Dans la littérature il est cependant mentionné que le réseau cellulaire des mousses alvéolaires n'est pas entièrement rempli de dodécaèdres pentagones<sup>2</sup>. Néanmoins les modifications d'épaisseur des ponts permettent un meilleur remplissage du réseau. En plus Anderson et al.<sup>3</sup> et Bourret et al.<sup>4</sup> ont montré qu'il est possible d'obtenir un remplissage régulier de dodécaèdres par la modification des dodécaèdres pentagones réguliers. Cette modification fait que seules quelques surfaces présentent quatre ou six côtés, alors que la majorité des fenêtres sont pentagonales (entre 60% et 80% selon la porosité de la mousse solide). Dans le travail fait par Truong et al.<sup>5</sup>, la modélisation de la structure cellulaire de dodécaèdres pentagones des mousses alvéolaires a été présentée.

## 2. Mousse de polyuréthane (PU)

La mousse de polyuréthane (PU) a été synthétisée pour la première fois par Otto Bayer et al. en 1947<sup>6</sup>. Elle représente une gamme de produits importants au sein de la grande famille des polymères et des plastiques. Le PU est un nom générique utilisé pour une large gamme de

<sup>2</sup> L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solides*. Second ed. Cambrige University press, Cambrige, 1997

<sup>3</sup> D.P. Anderson, K.E. Hager, J.W.Hager, *Ligament structure of open carbon foam and the construction of models based on that structures*. Mater.Res.Soc.Symp.Proc.270, P47

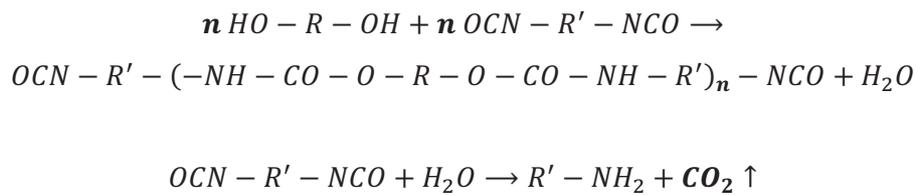
<sup>4</sup> F.Bourett, C. Fort, G.Duffa, *Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone : mesures par méthode flash et interprétation*, Rev. Gén.Therm. 1997, 36, P510

<sup>5</sup> T. Troung Huu, M. Lacroix, C. Pham-HUU, D. Schweich, D. Edouard, *Chemical Engineering Science*, 2009,64, P. 5131

<sup>6</sup> O.Bayer, *The diisocyanate polyaddition process (polyurethane). Description of a new principle for building up high-molecular compounds*. Angew Chem 1947; A 59: 257

type de mousse ayant des chaînes moléculaires reliées entre elles par les monomères uréthanes.

Les équations ci-dessous montrent la synthèse de la mousse de polyuréthane alvéolaire avec les tailles des alvéoles micrométriques obtenues par réactions du poly isocyanate ( $R'(NCO)_n$ ) sur le diol ( $R(OH)_2$ ) en présence d'une quantité infime d'eau. Cette légère quantité d'eau entraîne la réaction avec l'isocyanate produisant du  $CO_2$  ce qui conduit à la formation de cavités (remplies de gaz) au sein de la matière.



En fonction des conditions de synthèse et des réactifs, des cavités plus ou moins grandes peuvent être obtenues. Après l'étape de polymérisation, les cellules de la mousse obtenue sont encore fermées. Pour obtenir un matériau composé de cellules ouvertes, une opération de soufflage (bursing) doit être effectuée; cette opération consiste à injecter un mélange de dihydrogène et de dioxygène au sein du matériau et de faire exploser ce mélange ; les fenêtres, jusqu'alors fermées, s'ouvrent sous l'effet de l'explosion (contrôlée) et de la chaleur. Il est à noter qu'une certaine anisotropie peut apparaître dans quelques cas : en effet, si le lit de mousse est trop épais lors de la synthèse, les cellules situées dans le bas du lit peuvent s'écraser sous le poids de toute la matière située au-dessus d'elle. Au lieu d'être parfaitement isotropes, les cellules peuvent alors paraître légèrement allongées orthogonalement par rapport à la direction verticale au moment de la synthèse.

Les propriétés du PU dépendent :

- de la composition chimique et de l'épaisseur des parois cellulaires
- du rapport volume -solide ou matière/ air
- de la concentration des membranes cellulaires (perméabilité de l'air/ structures à cellules ouvertes)

## 2.1. Applications

Le polyuréthane est utilisé pour un grand nombre d'applications comme dans le rembourrage des chaises, des sièges de voiture, dans la fabrication de matelas, l'encapsulation des vitres de voiture, dans les chaussures et les textiles, dans l'isolation thermique (bâtiment, installations industrielles, réfrigérateurs, etc.), l'isolation acoustique, les adhésifs et les peintures/revêtements, etc. A titre d'exemple, la croissance annuelle estimée du marché européen pour la fabrication des sièges de voiture s'élève de 2 % à 3%, ce qui correspond à 10,000 tonnes de mousse de PU.

Le grand avantage de la mousse de PU est sa grande souplesse pour répondre aux différentes demandes et exigences, grâce à sa faible densité, son élasticité, sa durabilité et bien sûr son prix abordable.

Le PU est souvent utilisé en combinaison avec d'autres matériaux, tels que le textile, le métal, le bois et d'autres polymères, si bien qu'il n'est pas toujours visible dans les produits finis.

Leader sur les différents marchés, Recticel fabrique de la mousse de PU sous diverses formes, dont la production massive sous forme de mousse souple. Recticel produit également des mousses de polyuréthane rigides, qui sont principalement utilisées pour l'isolation thermique.

Trois matières premières de base jouent un rôle clé dans la production de mousse de PU : le polyol (polyalcools), l'isocyanate et l'eau. Des agents tels que des catalyseurs et des stabilisants sont également utilisés pour favoriser le processus chimique. Un stabilisateur assure la structure homogène et la stabilisation du réseau cellulaire dans le processus de réaction jusqu'au moment où la mousse a pris sa forme. L'agent d'expansion est le dioxyde de carbone qui est obtenu à partir de réaction entre l'isocyanate et l'eau. Ce gaz agit comme un agent de soufflage dans la production de mousse souple. De plus d'autres additifs peuvent être ajoutés à la formule afin d'obtenir des propriétés spécifiques du produit telles que : la couleur, l'ignifuge et l'effet antistatique.

Un autre gros avantage des mousses de PU est le fait que l'on peut facilement adapter leur forme en fonction de la géométrie des réacteurs utilisés pour les applications en catalyse ou photocatalyse. Cependant, ce type de mousse polymérique n'est pas stable et se décompose sous l'effet de la température. Elle change même de couleur à la lumière de jour, ce qui est un autre signe d'instabilité.

## 2.2. Propriétés et caractérisations

### 2.2.1. Effet « mélangeur statique »

L'un des principaux intérêts d'une structure de mousse alvéolaire comme support photocatalytique est d'assurer un meilleur mélangeage du flux porteur, d'augmenter le parcours dans le réacteur et ainsi d'accroître les probabilités de rencontre polluants/photocatalyseur.

Les effets d'un garnissage tridimensionnel sur le mélangeage peuvent être visualisés facilement en milieu liquide en observant et en comparant l'écoulement d'un colorant (rouge amarante) injecté doucement à l'aide d'une seringue ou d'une pompe péristaltique au centre d'un tube en verre droit, muni ou non de mousse (Fig. 3.3.).

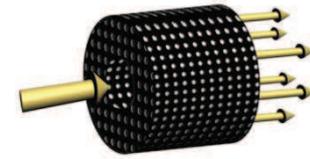
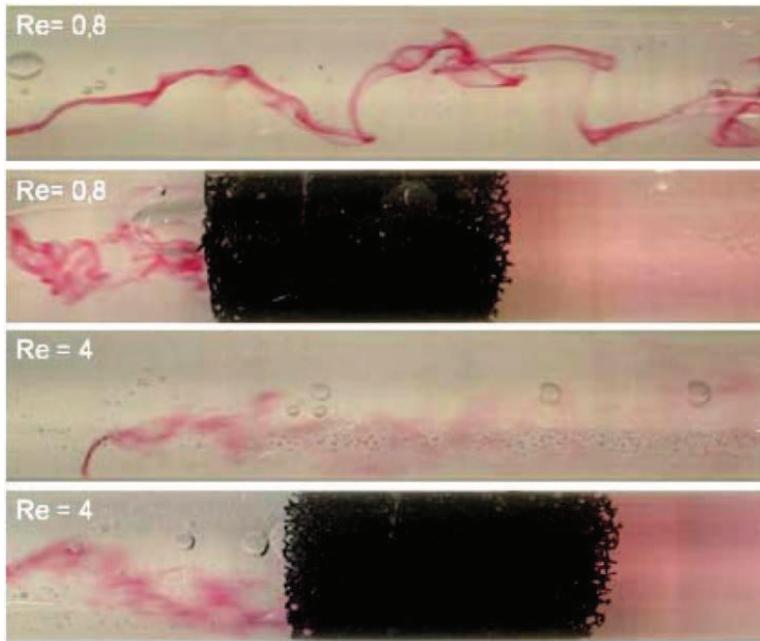
Les écoulements sont caractérisés par le nombre adimensionnel de Reynolds  $R_e$  qui caractérise le régime d'écoulement :

$$R_e = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} = \frac{v \cdot L}{\nu}$$

avec  $\rho$  ; la masse volumique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $v$  ; la vitesse linéaire de l'écoulement ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $L$  ; la longueur caractéristique de l'écoulement (dans ce cas le diamètre) (m),  $\eta$  ; la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\nu$  ; la viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Il est nécessaire de se placer en régime laminaire ( $R_e < 1000$ ) afin de pouvoir observer l'effet de mélangeur statistique de la mousse.

On observe très clairement l'apport de la mousse de PU au niveau du mélangeage par rapport à un écoulement équivalent en fût vide et ce, même après un passage à travers une faible épaisseur de mousse de PU.

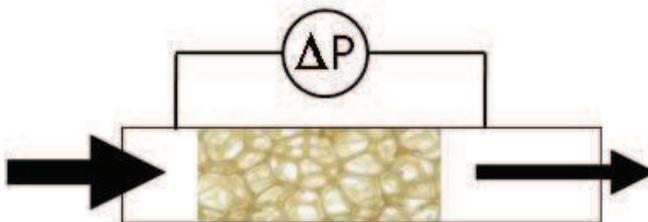


**Figure 3.3.** Exemple de la visualisation d'écoulement en régime laminaire dans une conduite de 4cm de diamètre munie ou non d'un garnissage en mousse de PU ( $>4800\mu\text{m}$ ) de 6cm de longueur. Les deux régimes laminaires visualisés correspondent à des nombres de Reynolds de 0.8 et 4

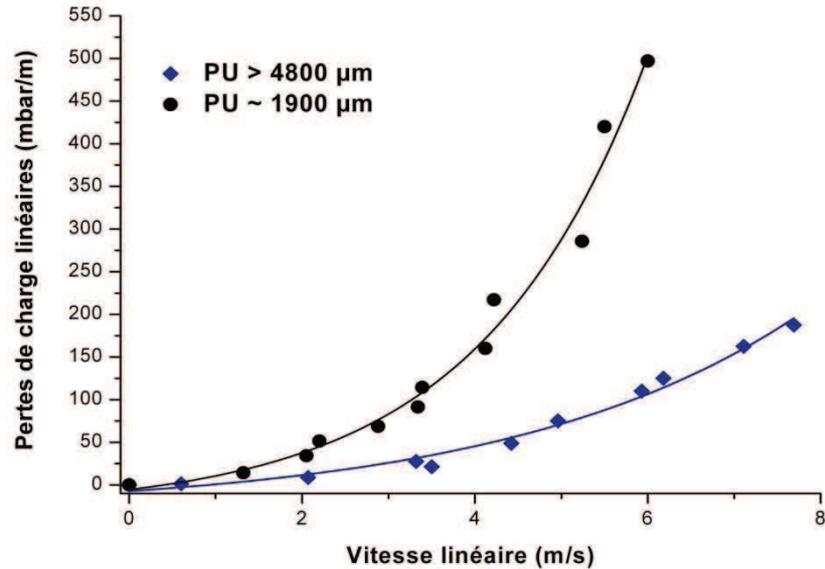
### 2.2.2. Pertes de charge

Une des contraintes majeures dans le développement d'un média dédié à des applications environnementales, surtout à forts débits, est qu'il ne doit pas provoquer de pertes de charge excessives. En effet, les coûts de fonctionnement de tels systèmes doivent impérativement rester minimales pour pouvoir s'inscrire dans une logique de dépollution.

Les mesures de perte de charge ont été faites en utilisant un instrument expérimental élaboré au laboratoire (voir chapitre II), pour différents débits et la différence de pression est mesurée entre l'amont et l'aval d'un cylindre de mousse de 2,54 cm de diamètre et 8 cm de long (figure 3.4).



**Figure 3.4.** Principe des mesures de perte de charge. Un échantillon de mousse de longueur connue est inséré dans un tube et la mesure différentielle de pression permet de caractériser les pertes à l'écoulement dues à la présence du garnissage.



**Figure 3.5.** Résultats des mesures de pertes de charge linéaires pour la mousse de PU avec des tailles d'alvéoles  $> 4800 \mu\text{m}$  et  $\approx 1900 \mu\text{m}$

La figure 3.5. présente les mesures de pertes de charges des mousses de PU avec deux différentes tailles d'alvéoles. Ces mesures montrent que pour des tailles d'alvéoles  $> 4800 \mu\text{m}$ , les pertes de charges inhérentes, même à des vitesses linéaires très importantes, restent très limitées. En effet, pour une mousse de PU avec des tailles d'alvéoles  $\geq 4800 \mu\text{m}$ , les pertes de charge à  $7,7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (soit  $14 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ou  $230 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ne sont que de  $0,19 \text{ bar} \cdot \text{m}^{-1}$ . Néanmoins pour une taille d'alvéoles  $\approx 1900 \mu\text{m}$ , les pertes de charge augmentent très vite avec une vitesse linéaire croissante, ce qui est tout à fait attendu du fait de la présence de plus de matière et donc d'un volume poreux plus faible, rendant plus difficile le chemin de passage de flux.

A titre comparatif, la figure 3.6. présente les pertes de charge créées par un filtre HVAC (filtres très couramment utilisés dans des systèmes de ventilation, composés d'un agglomérat de fibres de  $1$  à  $40 \mu\text{m}$  de diamètre), par un filtre grossier de type G4 (utilisé souvent comme pré-filtre), par un média Quartzel® (données expérimentales et données Saint-Gobain « Quartzel Photocatalytic Felt For air treatment ») et par une mousse de PU (tailles des alvéoles  $> 4800 \mu\text{m}$ ).

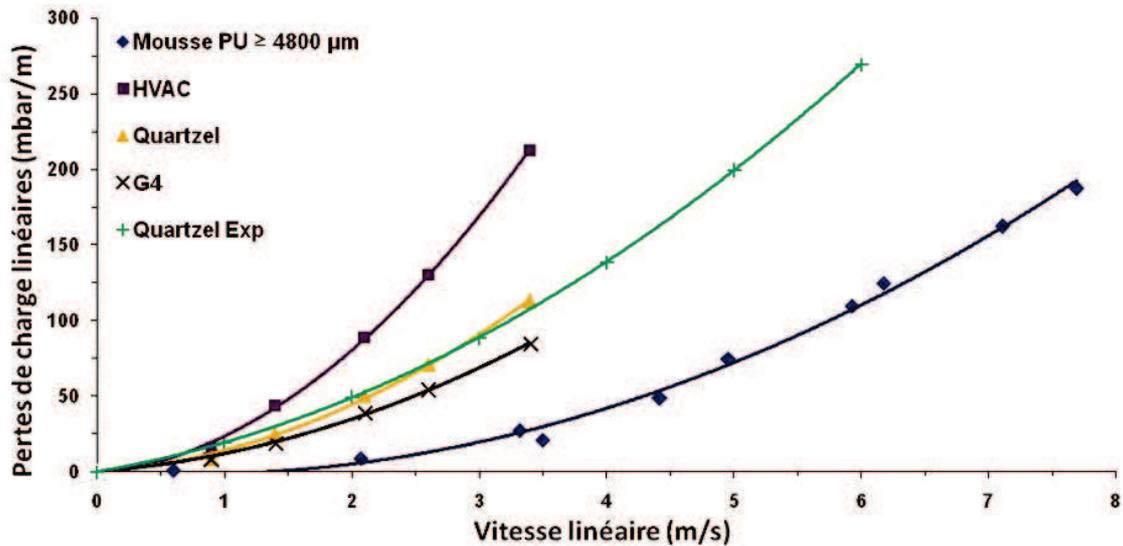


Figure 3.6. Pertes de charge linéaires créées par un filtre HVAC, un filtre grossier de type G4, du Quartzel® (données expérimentales et données de Saint-Gobain) et la mousse de PU de tailles des alvéoles > 4800 μm.

On observe que le média photocatalytique basé sur la mousse alvéolaire  $PU \geq 4800 \mu m$  est très intéressant, car il permet de travailler à des débits extrêmement élevés, sans provoquer de pertes de charges notables. Si l'on modélise les pertes de charge linéaires des différents substrats présentés précédemment avec des fonctions quadratiques, pour la mousse de PU, avec une vitesse linéaire de 3 m/s la perte de charge est 21 mbars, alors que cette valeur est atteinte dès 170 mbars pour un filtre HVAC, 89 mbars pour le Quartzel® et 69 mbars pour un préfiltre de type G4. Ainsi, on peut considérer que le média alvéolaire de PU avec une taille d'alvéoles > 4800 μm est un intermédiaire entre un média de type « filtre », c'est-à-dire possédant une grande surface active, mais limité par les pertes de charge, et un réacteur tubulaire, qui présente une faible surface géométrique, mais ne provoque pas de pertes de charge.

Enfin, précisons également que le média alvéolaire en règle générale présente l'avantage très important de ne pas pouvoir se colmater du fait de la taille très importante des alvéoles.

### 2.2.3. Transmission de la lumière

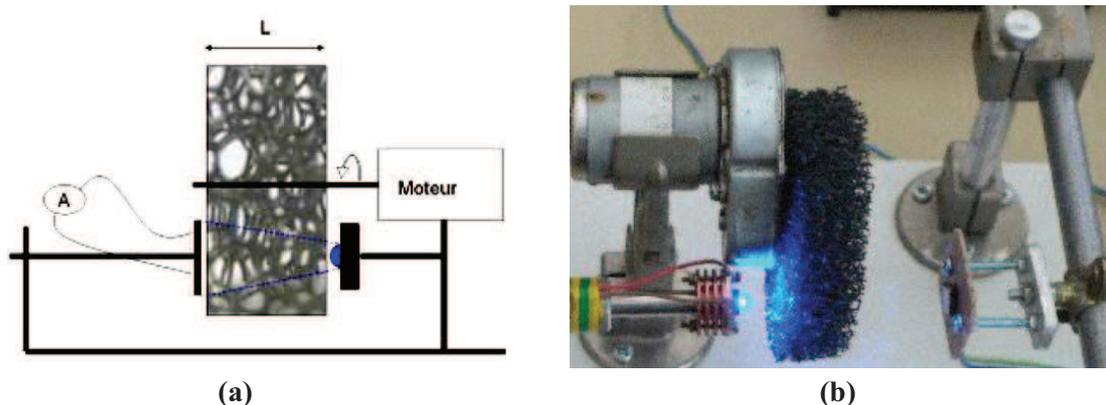
Un des désavantages de l'utilisation de supports tridimensionnels en photocatalyse est le masquage d'une partie du flux lumineux. Cette limitation peut néanmoins être surmontée en jouant sur la taille des alvéoles de la mousse. Ainsi, le succès de l'utilisation des potentialités des mousses comme médias ou garnissages photocatalytiques réside dans l'optimisation de la

taille des alvéoles, compromis entre une taille suffisamment importante pour laisser passer un maximum de lumière et une taille suffisamment petite pour créer beaucoup de turbulence et assurer un bon mélangeage afin d'améliorer le contact entre le flux contaminé et la surface active . De plus, il est nécessaire d'optimiser le diamètre du média photocatalytique : ainsi, une épaisseur de mousse trop élevée se solderait par de trop nombreuses zones sous illuminées représentant autant de passages où l'air ne serait pas décontaminé, ce qui limiterait bien évidemment l'efficacité du système. A l'inverse une trop faible épaisseur diminuerait la surface de contact et le temps de passage dans le réacteur ce qui serait préjudiciable au procédé.

Nous avons élaboré au laboratoire deux dispositifs permettent les mesures de la transmission de la lumière dans le domaine du visible et dans le domaine des UV-A, et nous avons quantifié l'irradiance transmise en fonction à la fois de la taille des alvéoles et de l'épaisseur de mousse traversée.

### - Transmission de la lumière dans le domaine du visible

La mesure a été réalisée à l'aide d'une diode et un photodétecteur qui convertit l'énergie lumineuse en intensité électrique. Les caractéristiques de la source sont les suivantes : « light emission diode-LED » (Philips Lumileds, LUXEON III) émettant dans le bleu royal (455 nm) ayant un angle solide d'illumination  $110^\circ$  et une puissance de 1W- La réponse de la photodiode dépende directement de la longueur d'onde, il a donc été nécessaire de choisir une source monochromatique. Le montage est représenté sur la figure 3.7. .



**Figure 3.7.** Schéma du banc de mesure de la transmission de la lumière d'une diode quasi monochromatique à travers une épaisseur de mousse mise en rotation à l'aide d'un moteur (a). Vue du montage avec la photodiode (b).

Les types et les tailles des alvéoles des mousses testées sont rassemblées dans le tableau 3.1. La mesure de la transmission sur chaque mousse a été effectuée de nombreuses fois puisque celle-ci dépend considérablement de la position de la mousse par rapport à la source de lumière qui est fixe. Ceci a été rendu possible en mettant en rotation rapide les disques de mousses entre la diode électroluminescente et le photodétecteur et en réalisant une moyenne dans le temps (sur 15 s) de l'intensité électrique photogénérée.

Les mesures de transmission de la lumière  $T(L)$  à travers une épaisseur  $L$  de mousse ont été réalisées pour les mousses de tailles d'alvéoles différentes. Du fait de la relation linéaire entre l'énergie lumineuse reçue par le photodétecteur et l'intensité électrique photogénérée à une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 455$  nm, photosensitivité  $K_\lambda = 0,225$  A/W), on obtient une expression de la transmission  $T(L)$  directement reliée à la mesure du courant photogénéré :

$$T(L) = \frac{I_\lambda(L)}{I_\lambda(0)}$$

sachant que :

$$I(L) = K_\lambda \times I_\lambda$$

on obtient :

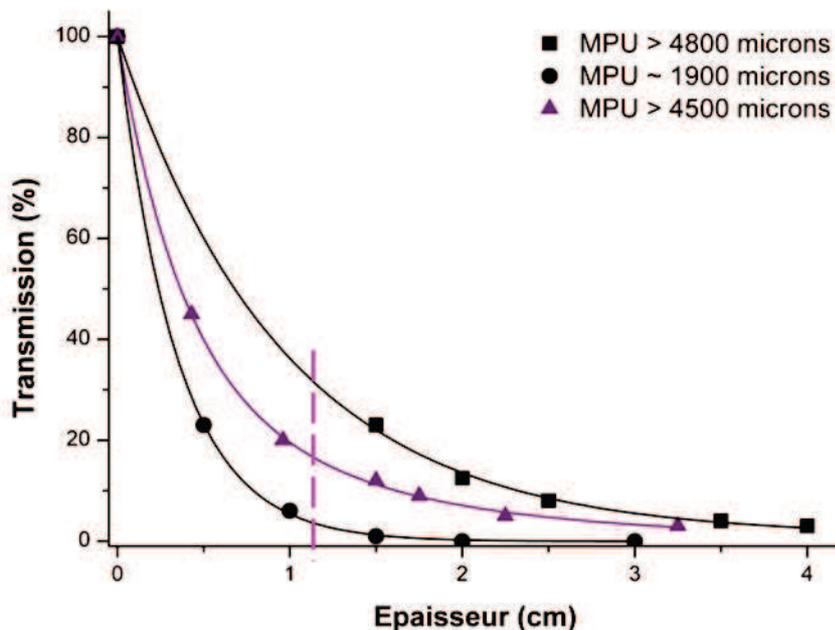
$$T(L) = \frac{I(L)}{I(0)}$$

avec  $I(\lambda)$  l'énergie lumineuse transmise après la traversée d'une épaisseur  $L$  de mousse (W) à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $I(L)$  l'intensité électrique photogénérée par la photodiode (A) après la traversée d'une épaisseur  $L$  de mousse de entre le photodétecteur et la source.

<i>Type de la mousse de PU</i>	<i>Taille des alvéoles (<math>\mu</math>)</i>	<i>Couleur</i>
<i>Bulpren S 32720</i>	<i>&gt; 4800</i>	<i>Foncé</i>
<i>Bulpren S 32520</i>	<i>&gt; 4500</i>	<i>Foncé</i>
<i>Bulpren S28190</i>	<i>1650-2150 (<math>\approx</math> 1900)</i>	<i>Foncé</i>

**Tableau 3.1.** Différents types de mousses de polyuréthane utilisées pour mesurer de la transmission de la lumière visible (Les mousses de PU ont été fournies par la manufacture Recticel)

Les trois mousses de PU avec trois tailles d'alvéoles différentes présentent des transmissions qui suivent une loi de type « exponentiel décroissante » en fonction de l'épaisseur de la mousse. (Fig. 3.8.)



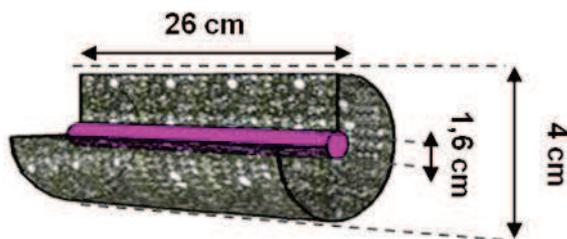
**Figure 3.8.** Transmission de la lumière visible à travers des mousses de PU avec des différentes tailles d'alvéoles en fonction de l'épaisseur de la mousse traversée

De façon logique, les mousses avec les tailles d'alvéoles plus grandes permettent une meilleure transmission de la lumière et la décroissance de la transmission de la lumière est d'autant plus marquée que l'épaisseur de la mousse est croissante.

Ainsi, le diamètre du réacteur dépendra directement de l'épaisseur de la mousse, elle-même dépendant de la taille ses alvéoles pour un taux de transmission défini.

Comme déjà expliqué dans chapitre II, le réacteur utilisé dans cette étude est un réacteur annulaire avec un diamètre de 4 cm. Le diamètre de la lampe qui est placée au centre du réacteur est de 1,6 cm (Fig. 3.9.), si bien que l'épaisseur de la mousse de chaque côté est de 1,2 cm. La transmission de la lumière mesurée, avec des tailles des alvéoles de > 4800  $\mu\text{m}$ , > 4500  $\mu\text{m}$  et  $\approx$  1900  $\mu\text{m}$  est de 30 %, 16 % et 4% respectivement.

La transmission observée dans le cas d'une taille d'alvéole de 1900  $\mu\text{m}$  est très faible (4%), celle pour une taille d'alvéole de > 4500  $\mu\text{m}$  n'est que 16%. C'est la raison pour la quelle dans la suite de cette étude, nous avons utilisée la mousse ayant des tailles d'alvéole > 4800  $\mu\text{m}$  qui transmet la lumière à hauteur de 30 % dans ces conditions expérimentales. (Fig. 3.9.).



**Figure 3.9.** Schéma du réacteur utilisé pour les études photocatalytiques, avec une épaisseur de mousse de 1,2 cm

### - Transmission de la lumière en lumière ultraviolet-A

Le tableau 3.2. rassemble les caractéristiques des différents types de mousses utilisées.

Type de la mousse de PU	Taille des alvéoles ( $\mu$ )	Couleur
Bulpren S 32720	> 4800	Claire
Bulpren S 32520	>4500	Foncé
Bulpren S 32450	3800-5200 ( $\approx$ 4500)	Foncé
Bulpren S 28280	2300-3300( $\approx$ 2800)	Claire

**Tableau 3.2.** Caractéristiques des différents types de mousse de polyuréthane utilisées pour la mesure de la transmission en lumière ultra violette (Les mousses de PU ont été fournies par la manufacture Recticel)

La lumière utilisée pour les tests photocatalytiques est la lumière ultraviolette-A (UV-A : 350-400 nm) émise par une lampe Philips TL 8W BLB (voir chapitre II). Afin de confirmer les mesures qui ont été faites en lumière visible par rapport aux conditions de travail, la transmission de la lumière UV-A à travers la mousse de PU avec différentes tailles d' alvéoles mais aussi de couleurs différentes (Fig. 3.10.) a été mesurée à l'aide d'un radiomètre (Wideband Rapid Portable Spectroradiometre – International light Technology (RPS900-W)).

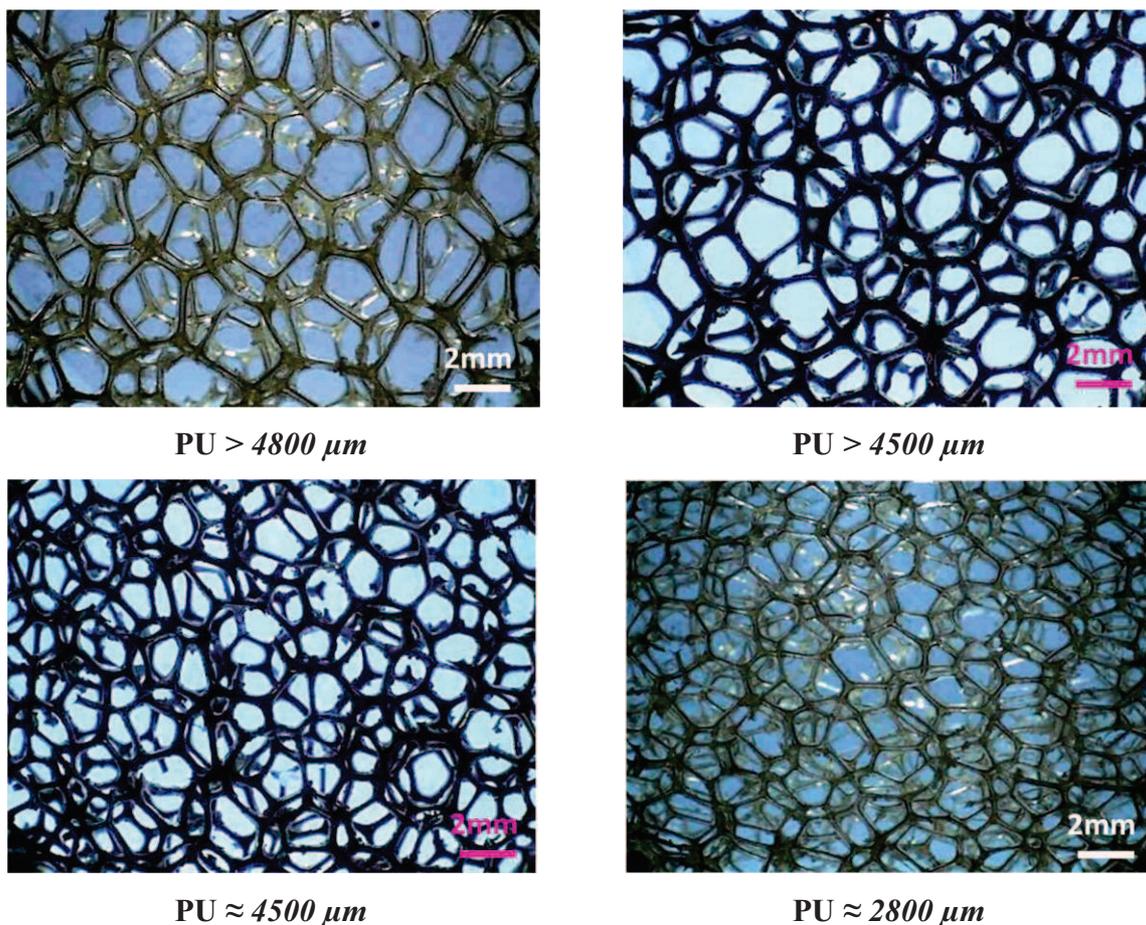


Figure 3.10. Photos des mousses de tailles d'alvéoles et de couleurs différentes

Le bâti utilisé pour les mesures en lumière UV-A est représenté sur la figure 3.11.

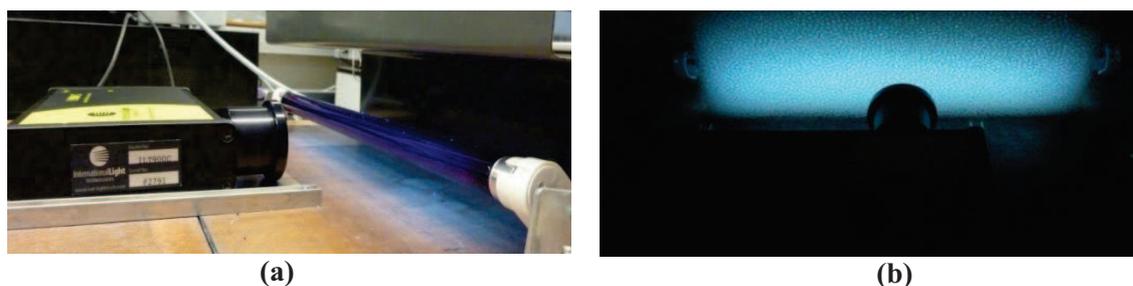
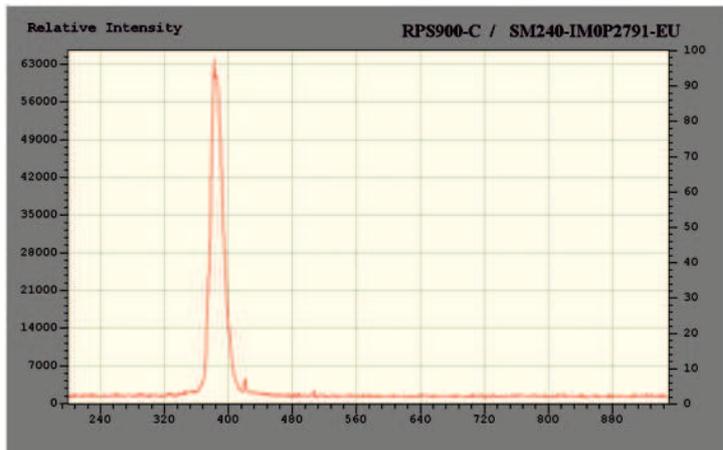


Figure 3.11. Schéma du bâti pour mesurer la transmission de la lumière en UV-A ; Vue de coté (a) ; le radiomètre détecte l'intensité de la lampe UV-A ( $I_0$ ), Vue de face (b) ; la lumière UV-A passe au travers de la mousse de PU et son intensité est détectée directement par le radiomètre ( $I$ )

Le radiomètre permet de mesurer différentes fonctions comme l'irradiance lumineuse ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ ) ou l'intensité relative de la lumière ( $I$ ), et à titre d'exemple nous avons représenté sur la figure. 3.12. le résultat de la mesure de l'intensité relative de la lumière en fonction de longueur d'onde. Avant chaque mesure, un « dark scan » et un « reference scan » ont été effectués. Il faut noter que pour chaque série de mesures il a été très important de

garder une distance constante entre le radiomètre et la lampe. Le calcul de la transmission de la lumière  $T(L)$  a été réalisé de la même manière que pour le calcul effectué pour la lumière visible : seule la longueur d'onde ( $\lambda$ ) change et est comprise entre 350 et 400 nm (longueur d'onde des UV-A). Afin de se mettre en conditions réelles, nous avons utilisé toute la bande lumineuse (typiquement 200 – 960 nm).



*Figure 3.12. Exemple d'un pic de l'intensité relative de la lampe U-A (350-400 nm) mesurée par le radiomètre*

Comme précédemment, la transmission de la lumière  $T(L)$  a été calculée par le rapport :

$$T(L) = \frac{I_{\lambda_{UV}}(L)}{I_{\lambda_{UV}}(0)}$$

avec :

$I_{\lambda_{UV}}(0)$  : énergie lumineuse initiale (W)

$I_{\lambda_{UV}}(L)$  : énergie lumineuse transmise après la traversée d'une épaisseur  $L$  de mousse (W)

Par souci de reproductibilité, chaque mesure a été répétée plusieurs fois pour chaque échantillon et les résultats sont rassemblés sur la figure 3.13.

On constate que le paramètre « couleur » de la mousse est un critère très important comme on peut le voir sur la figure 3.13. Effectivement, quelle que soit la taille des alvéoles, les mousses claires transmettent beaucoup mieux la lumière que les mousses foncées. Enfin, comme attendu, pour une couleur donnée, la transmission de la lumière est directement proportionnelle à la taille des alvéoles.

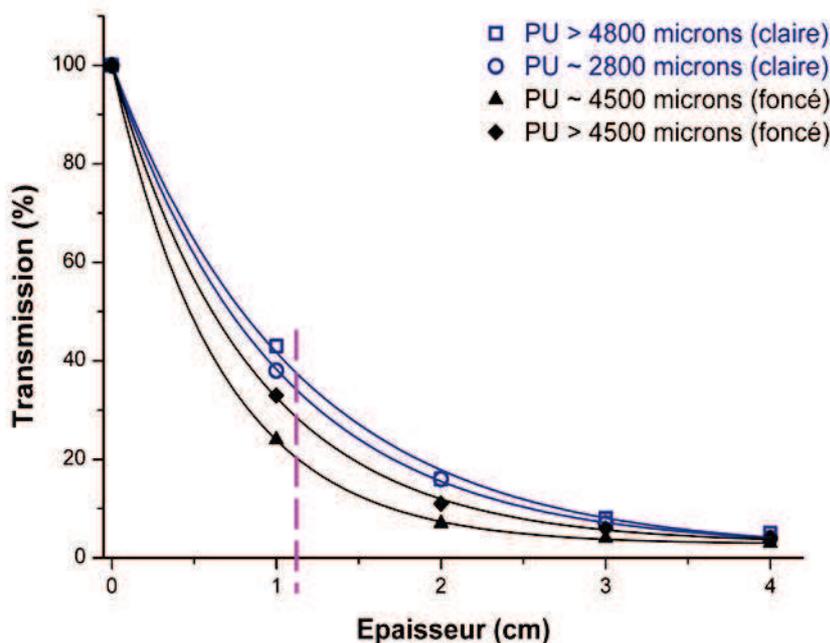


Figure 3.13. Transmission de la lumière UV-A à travers des mousses de PU de différentes tailles d'alvéoles et de différentes couleurs en fonction de l'épaisseur de la mousse traversée

### 2.2.4. Surface géométrique et taille d'alvéoles

Avant la phase de dépôt du catalyseur sur le support, ce dernier doit être imprégné par le SIVO 110<sup>TM</sup> afin d'être protégé de la lumière (comme nous le verrons dans le chapitre suivant).

Taille des alvéoles ( $\mu\text{m}$ )	Couleur	M PU (g)	M PU + 1SIVO (g)	M PU + 2 SIVO (g)
$\geq 4800$	Clair	$0,546 \pm 0,006$	$0,749 \pm 0,019$	$0,979 \pm 0,038$
$\geq 4500$	Foncé	$0,549 \pm 0,006$	$0,707 \pm 0,013$	$0,905 \pm 0,041$
3800-5200 ( $\approx 4500$ )	Foncé	$0,570 \pm 0,01$	$0,752 \pm 0,075$	$1,160 \pm 0,331$
2300-3300( $\approx 2800$ )	Clair	$0,468 \pm 0,004$	$0,679 \pm 0,068$	$1,247 \pm 0,643$

Tableau 3.3. Masses des mousses de PU avant et après imprégnation successives avec du SIVO 110<sup>TM</sup>

La quantité de SIVO 110<sup>TM</sup> déposée va donc dépendre directement de la surface géométrique du support qui est d'autant plus élevée que la taille des alvéoles est petite. On peut cependant observer dans le tableau 3.3. que la densité apparente des mousses de PU est très proche à l'exception de celle de la mousse de PU présentant des alvéoles de petite taille qui est

nettement inférieure. Cette observation s'explique par le fait que l'épaisseur des ponts est plus faible. D'autre part, plus la surface géométrique est élevée, et plus on doit s'attendre à déposer des quantités croissantes de SIVO 110<sup>TM</sup>, ce que l'on observe dans le tableau 3.3. et sur la figure 3.14.: ainsi après deux imprégnations successives, la mousse présentant la plus grande surface géométrique (présentant donc la taille d'alvéole la plus petite) est bien celle dont la masse est la plus grande.

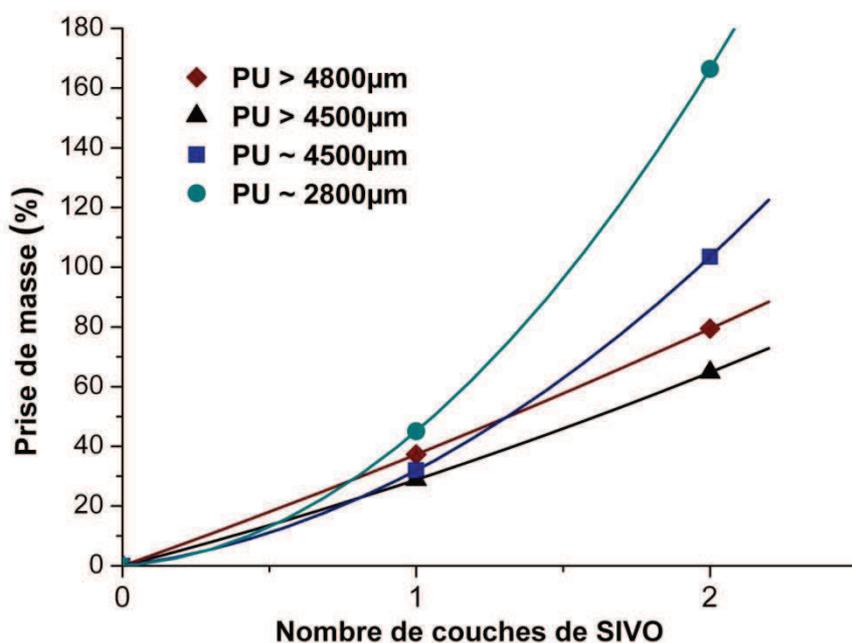


Figure 3.14. Prise de masse des mousses de PU en fonction du nombre d'imprégnations avec le SIVO 110<sup>TM</sup>

### 3. Mousses alvéolaires de carbone

Les mousses de carbone ont vu leur premier développement à la fin des années 60 dans des travaux effectués par Walter Ford<sup>7</sup>, mousses constituées par du carbone vitreux réticulé. Depuis, elles ont connu un essor de plus en plus important. Elles ont été élaborées par la pyrolyse d'une mousse de polymère thermodurcissable permettant ainsi d'obtenir un « squelette carboné ». Le nombre d'applications de ce matériau est maintenant très important, et on les retrouve dans des domaines très variés allant de l'aérospatiale à leur utilisation dans l'isolation thermique, voire leur utilisation en tant que support de catalyseur ou de filtres (gaz, liquide,...). Ces types de mousse de carbone sont thermiquement stables<sup>8</sup>, ont une densité relativement faible, sont chimiquement pures, présentent une basse expansion thermique et possèdent de bonnes propriétés mécaniques ; malheureusement, leur coût reste encore à ce jour relativement élevé.

Par ailleurs, les mousses de carbone vitreux réticulé sont également largement utilisées comme structurant « template » pour préparer des mousses métalliques ou céramiques<sup>9</sup>. Parmi les autres applications, on peut également citer leur utilisation en tant qu'électrodes poreuses ou encore dans les batteries rechargeables<sup>10</sup>.

#### 3.1. Procédés de synthèse de mousses de carbones

Depuis les années 1990, de nouveaux procédés de synthèse sont apparus. Ainsi les techniques utilisant les polymères, les brais ou le charbon<sup>11</sup> comme précurseurs sont concurrencées par des nouvelles techniques utilisant les voies xérogel<sup>12</sup> et aérogels par exemple<sup>13</sup>.

Des chercheurs américains («US Air Force Materials») ont développé un autre procédé (commercialisé par la société «MER corporation»<sup>14</sup>) pour la production de mousses de carbone en utilisant des techniques de soufflage (blowing) à partir de mésophases issues de bitumes. Dans leur protocole, la mousse est tout d'abord stabilisée par oxydation avant d'être carbonisée puis graphitisée. Ce type de mousse a été développé essentiellement afin de

<sup>7</sup> W.Ford. *US Patent 3121050, 1964*

<sup>8</sup> N.C. Gallego, W.K. James, *Carbon* **41**, 2003, P1466

<sup>9</sup> *Ultramet Advanced Materilas Solutions. 12173 Montague Street, Pacoima, CA 97331, USA. Ultramet foams datasheet.*

<sup>10</sup> *ERG Materials and Aerospace Corporation* : <http://www.ergaerospace.com>

<sup>11</sup> C. Chen, E.B. Kennel, A.H. Stiller, *Carbon*,**2006**, **44**, P.1535

<sup>12</sup> J. Job, R. Pirard, J.Marien, J.P. Pirard, *Carbon*, **2004**, **42**, P.619

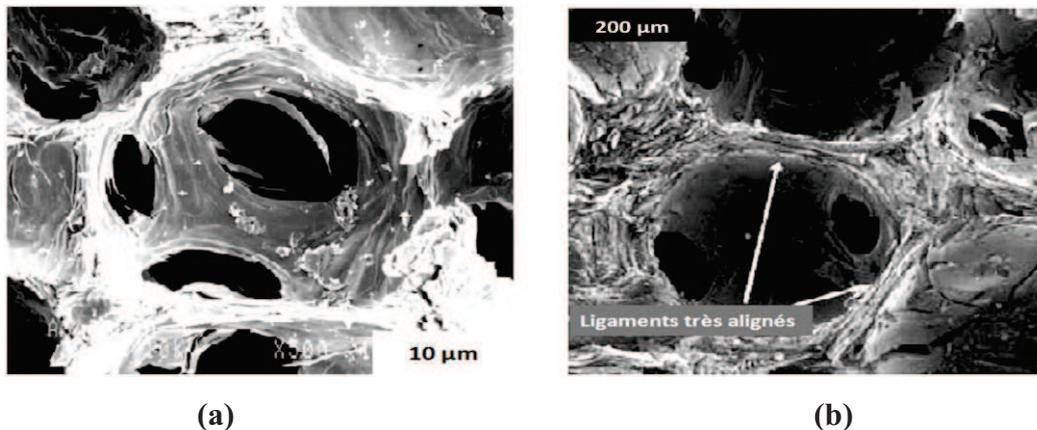
<sup>13</sup> G. Biesman, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier, J. Philippou, *J. Non Cryst. Solids*, **1998**, **225**, P.64

<sup>14</sup> *Materials and Electrochemical Research Corporation* ; <http://www.mercorp.com/>

remplacer les fibres tissées 3D dont le prix de revient est encore plus élevé. Un autre groupe de chercheurs de l'université de Virginia a développé une méthode utilisant le charbon comme précurseur avec pour but de produire des mousses à faible coût : les produits obtenus présentent de bonnes propriétés mécaniques et sont très efficaces en terme d'isolation thermique<sup>15</sup>. Ce procédé a été développé par le groupe de recherche localisé à Touchstone<sup>16</sup>.

Plus récemment, un procédé nécessitant pas les étapes de soufflage et de stabilisation a été développé au laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL)<sup>17</sup>. Les mousses obtenues avec ce procédé ont des propriétés proches de celles du graphite et sont très conductrices thermiquement (conductivité allant jusqu'à 180 W/m.K)<sup>18</sup>. C'est la première mousse de carbone présentant une conductivité thermique supérieure à 50 W/ m.K : elle est actuellement commercialisée sous le nom de « Pocofoam » par la société « Poco Graphite »<sup>19</sup>.

La figure ci-dessous (Fig. 3.16.) compare la structure de la mousse produite par le procédé classique de soufflage et la mousse de carbone graphitique développée par l'ORNL. Cette dernière est constituée de « ligaments graphitiques » très alignés, responsables de sa haute conductivité thermique.



**Figure 3.16.** : Mousse de carbone produite par le procédé de soufflage (a), Mousse de carbone à base de bitume produit à l'ORNL (b)

<sup>15</sup> A. H. Stiller, P. G. Stansberry, J. W. Zondlo, *Method of making a carbon foam material and resultant product. US patent 5888469, 1999.*

<sup>16</sup> *Touchstone Research Laboratory* ; <http://www.trl.com/>

<sup>17</sup> *Oak Ridge National Laboratory* ; <http://www.ornl.gov/>

<sup>18</sup> J.W. Klett, *Process for making carbon foam. US patent 6033506, 2000.*

<sup>19</sup> *Poco Graphite* ; <http://www.poco.com/>

### 3.1.1. Synthèse de mousses de carbone méso-poreuses

La synthèse de monolithe de carbone avec une structure méso-poreuse a fait l'objet de nombreux travaux<sup>20,21,22</sup>. Ce type de mousse de carbone est notamment utilisé dans des domaines tels que la purification de l'eau et de l'air, la filtration, la catalyse et le stockage d'énergie.

La synthèse s'effectue généralement en plusieurs étapes :

- i) la préparation et la calcination d'une silice méso-poreuse.
- ii) le remplissage du volume poreux avec un précurseur de carbone (par exemple du saccharose ou une résine phénolique)
- iii) la carbonisation
- iiii) la dissolution de la silice dans l'acide fluorhydrique.

Han et al.<sup>20</sup> ont synthétisé un carbone monolithique nano-poreux en utilisant une méthode beaucoup plus rapide dans laquelle la cyclodextrine est à la fois le structurant (template) mais aussi la source de carbone au cours l'étape de carbonisation. Le traitement à l'HF demeure cependant indispensable pour éliminer la silice.

### 3.1.2. Synthèse de mousses en carbone vitreux

Comme décrit précédemment, ce type de synthèse est le premier à avoir été utilisé et peut se différencier par une grande variété de précurseurs. Signalons juste les travaux de Klett et al.<sup>23</sup> qui ont préparé une mousse de carbone à partir de mésophase de carbone avec pour conséquence une orientation préférentielle de cristallites de grande taille dans les parois et une conductivité thermique assez exceptionnelle. Afin d'augmenter les propriétés mécaniques de ces structures, Piquero et al.<sup>24</sup> ont quant à eux eu l'idée et l'originalité de les renforcer par un dépôt par CVD de carbure d'hafnium ou de pyrocarbone.

---

<sup>20</sup> B. H. Han, W. Zhou, A. Sayari, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, P. 3444

<sup>21</sup> H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, **2002**, P. 2842

<sup>22</sup> Z-G. Shi, Y-Q. Feng, L. Xu, S-L. Da, Y-Y. Ren, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, P. 55

<sup>23</sup> J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walles, T. Burchell, *Carbon*, **2000**, *38*, P. 953

<sup>24</sup> P. Sourdiaucount, A. Derre, A. Cosculluela, P. Delhaes, P. David, T. Piquero, *Proceedings of Carbon'03, Ovideo, Spain, 2003*

### 3.1.3. Synthèse des mousses à partir de polymères

Dans cette synthèse, le polymère « structurant » utilisé est souvent une mousse de polyuréthane (qui va servir de « template ») auquel on ajoute une source de carbone par imprégnation de précurseurs divers comme le polyimide par exemple qui est thermostable (Inagaki et al.<sup>25</sup>) : après chauffage à 200°C on obtient un matériau très rigide (imidisation) qui va donner la mousse de carbone après carbonisation à 800 °C. Les auteurs ont utilisé cette mousse de carbone comme déshumidificateur mais aussi comme substrat pour le dioxyde de titane pour des réactions photocatalytiques.

Le problème de cette synthèse est que la majorité des alvéoles de la mousse est fermée suite à un phénomène de forte rétraction au cours de la carbonisation (Fig. 3.18.).

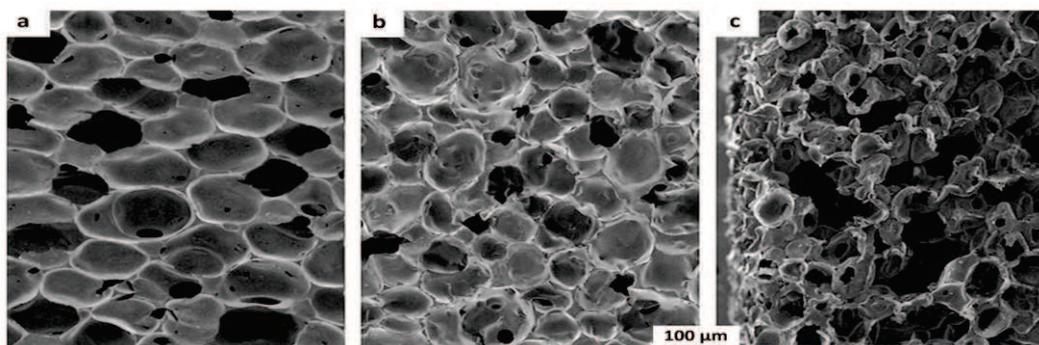


Figure 3.18. Images MEB ; mousse de PU originale (a), mousse de polyimide (b), mousse de carbone (c)<sup>25</sup>

Chen et al.<sup>26</sup> et de nombreux autres auteurs ont depuis développé et amélioré cette synthèse en utilisant diverses sources de carbone comme les goudrons, et divers types de résines<sup>27,28,29</sup> en veillant à faire en sorte que la majorité des alvéoles soit ouverte. Comme nous allons le voir plus en détail dans la suite de ce chapitre, c'est cette technique que nous avons utilisée pour la synthèse des supports employés au cours de cette étude.

<sup>25</sup> M. Inagaki, T. Morishita, A. Kuno, T. Kito, M. Hirano, T. Suwa, K. Kusakawa, *Carbon* 2004, 42, P. 497

<sup>26</sup> Y. Chen, B. Z. Chen, X. C. Shi, H. Xu, Y. J. Hu, Y. Yuan, N. B. Shen, *Carbon*, 2007,45, P. 2126

<sup>27</sup> K.P. Gadkaree, M. Jaroniec, *Carbon*, 2000, 38, P. 983

<sup>28</sup> E. Garcia- Bordejé, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon*, 2002, 40, P. 1079

<sup>29</sup> <http://www.ultramet.com/refractoryopencells.html>

## 3.2. Synthèse et caractérisation

### 3.2.1. Partie expérimentale

#### - Imprégnation

La technique utilisée est plus communément désignée par la « synthèse à mémoire de forme ». Cette synthèse permet de synthétiser un matériau en utilisant un structurant, le polyuréthane dans notre cas. Un des gros avantages de ce structurant est sa souplesse qui le rend facilement malléable et adaptable quel que soit le réacteur considéré.

Le choix de la taille des alvéoles de la mousse de polyuréthane va dépendre principalement de l'application visée. Ainsi, pour les applications en photocatalyse, la taille des alvéoles doit être relativement grande afin de pouvoir transmettre le maximum de lumière à travers la mousse, tout en permettant un mélangeage correct des flux à traiter. Cependant, il faut tenir compte que plus la taille des alvéoles sera grande et moins on aura de nœuds, ce qui d'un point de vue mécanique fragilisera l'édifice.

La mousse de carbone est obtenue en quatre étapes :

- Imprégnation de la mousse de polyuréthane avec une résine polyphénolique thermodurcissable (produite par la société Huettenes-Albertus<sup>30</sup>)
- Séchage à l'air ambiant pendant 12 heures de la mousse de PU imprégnée
- Polymérisation à 150 °C pendant deux heures sous air
- Pyrolyse à 700 °C sous Ar (vitesse de montée en température = 2 °C/min)

Pour adapter la mousse à notre réacteur photocatalytique tubulaire qui est éclairé en son centre par une lampe, la mousse est percée en son milieu grâce à un emporte pièce de sorte à former un anneau dont l'épaisseur est typiquement 13 mm (Fig. 3.19.). Comme on peut le voir sur la figure, les dimensions macroscopiques du matériau varient considérablement selon l'étape en cours : ainsi, l'étape d'imprégnation – polymérisation provoque une dilatation assez marquée de la mousse alors que la pyrolyse provoque tout l'inverse, rétractation attendue suite au départ de nombreux volatiles.

---

<sup>30</sup> <http://www.huettene-albertus.fr>

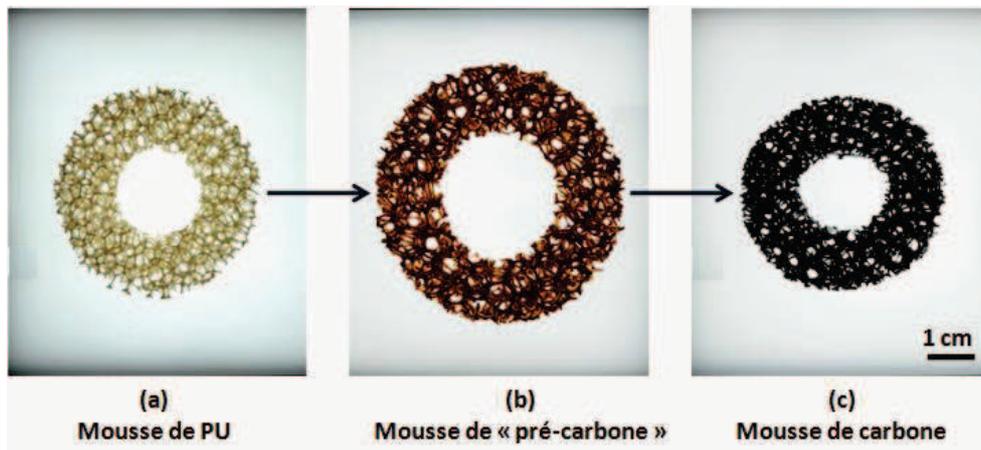


Figure 3.19. Etapes principales de la synthèse de la mousse de carbone (a) Mousse de PU blanche, (b) mousse de pré-carbone (Mousse de PU Imprégnée /polymérisée) et (c) mousse de carbone

La résine utilisée est de type polyphénolique, aussi appelée résine phénol-formaldéhyde (ou Phénoplaste). Ce type de résine inclut tous les types de résines synthétiques thermodurcissables synthétisées à partir de la condensation des phénols ou des dérivés phénoliques avec les aldéhydes comme le formaldéhyde et le furfural (Fig. 3.20.). Ce type de résine présente également la caractéristique d’obtenir des rendements après pyrolyse relativement importants (entre 60 et 70% selon les conditions de pyrolyse).

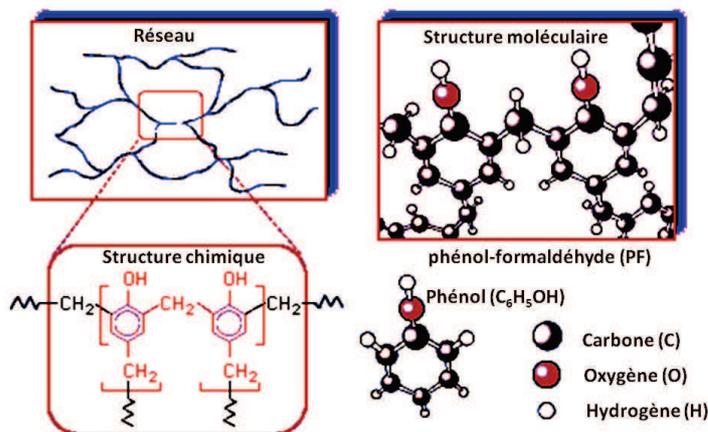
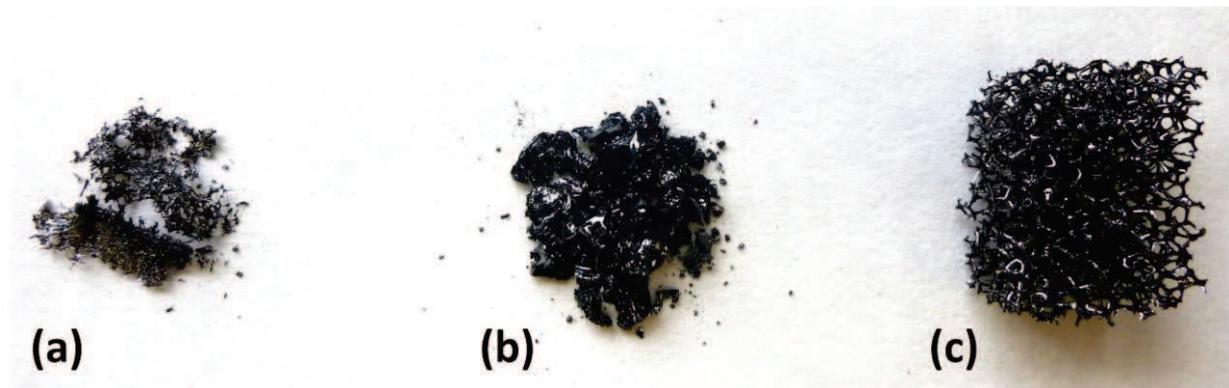


Figure 3.20. Réseau, structure chimique et moléculaire de la résine polyphénolique

L’étape d’imprégnation est primordiale car elle va influencer sur le nombre de cellules bouchées. C’est la raison pour laquelle cette imprégnation qui se fait par immersion de la mousse de PU est automatiquement suivie d’une ou plusieurs compressions et décompressions de la mousse, permettant de bien répartir la résine sur toute la surface du PU. La prise de masse après imprégnation et polymérisation est typiquement de l’ordre de 150%.

Nous avons représenté sur la figure 3.21. une photographie après pyrolyse de la mousse de polyuréthane seul, de la résine et enfin de la mousse de PU après imprégnation. On constate

que la mousse de polyuréthane s'est totalement effondrée (a) - ce qui est attendu, le rendement en carbone n'étant que de quelques pourcents - , que la résine seule permet d'obtenir un coke de carbone (b) avec un rendement compris entre 60 et 70% (67 % avec une vitesse de montée en température de 3 °C/minute et une température finale de 800 °C) et enfin une mousse bien rigide provenant de la mousse de PU après imprégnation (c) : dans ce dernier cas, le rendement en carbone est de l'ordre de 40%, en parfait accord avec le proportion des deux précurseurs de départ. Comme nous le verrons par la suite, les alvéoles sont très peu remplies, ce qui doit être tout à fait favorable au passage de la lumière.



*Figure 3.21. Photographie après pyrolyse de la mousse de polyuréthane seule (a), de la résine (b) et enfin de la mousse de PU après imprégnation avec la résine (c).*

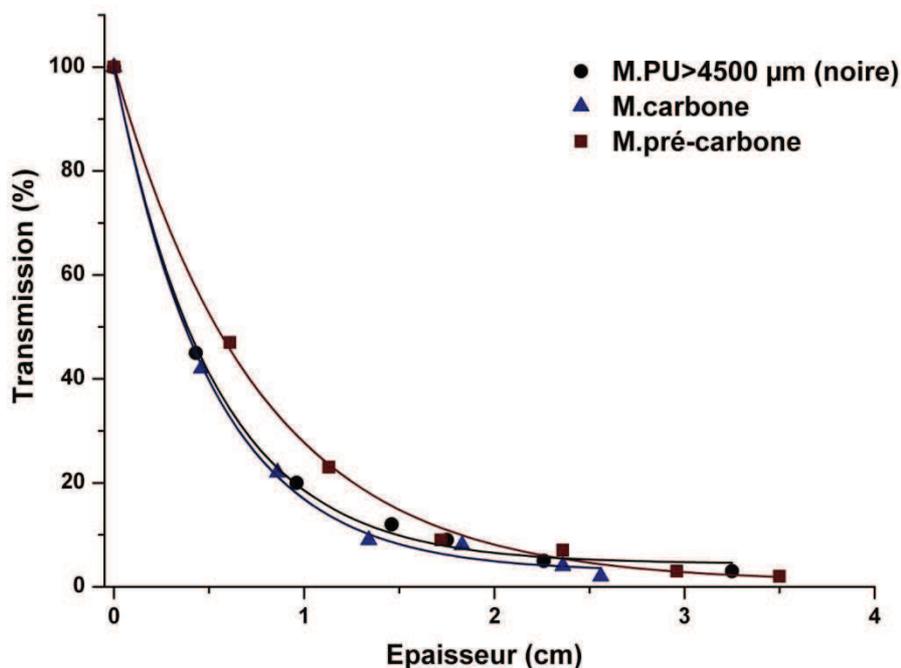
### - Température de pyrolyse

Comme déjà mentionné, un des désavantages des mousses de carbone concerne leur stabilité en atmosphère oxydante à température partiellement élevée (> 450 °C). Or, il est bien connu dans la littérature que plus la température de pyrolyse d'un matériau carboné sera élevée, et plus la stabilité thermique en atmosphère oxydante du résidu obtenu sera élevée pour atteindre un maximum dans le cas du graphite qui est généralement obtenu à des températures de l'ordre de 2500 °C. Cette amélioration de stabilité est en fait due aux réarrangements structuraux aux cours de cette étape de graphitisation. Ne disposant pas de fours permettant d'atteindre de telles températures, les mousses de carbone utilisées dans cette étude ont été pyrolysées à 700 °C (avec un palier final de 2h) puis à 1000 °C (palier de 2 et 5 heures). Un léger rétrécissement de la mousse est observé après traitement de la mousse à 1000 °C (environ 5%), ce qui est tout à fait en accord avec la réorganisation structurale précitée. La masse quand à elle n'évolue quasiment pas, seuls de faibles quantités d'hydrogène (voire de légers hydrocarbures) se dégagent entre 700 et 1000 °C.

### 3.2.2. Caractérisations

#### - Transmission de la lumière

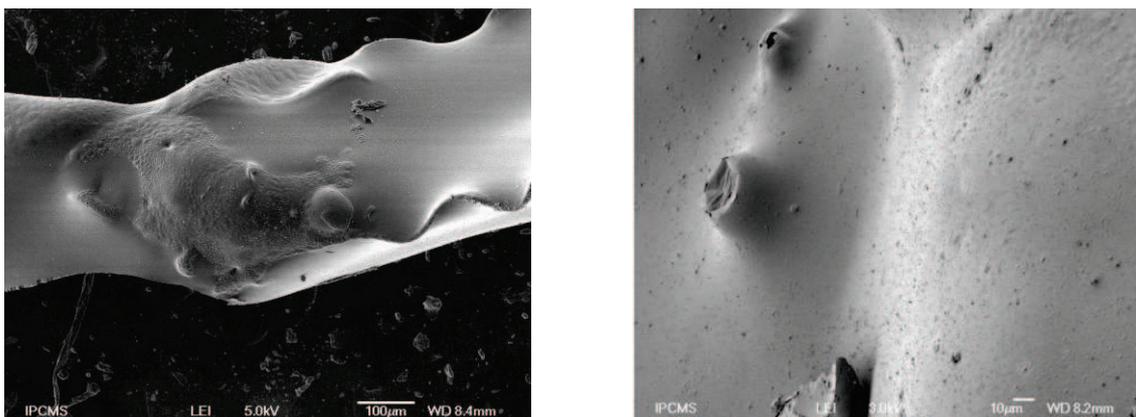
La transmission de la lumière a été étudiée dans le domaine du visible avec la mousse de PU noire (tailles des alvéoles  $> 4500 \mu\text{m}$ ), une mousse de pré-carbone (même mousse de PU + imprégnation suivie d'une polymérisation d'une résine phénolique) et enfin une mousse de carbone résultant de la pyrolyse de la mousse de pré-carbone. La figure 3.22. compare les courbes de la transmission de la lumière pour ces trois différentes mousses alvéolaires, et est en accord avec les observations vues sur la figure 3.19. . En effet, le gonflement observé après imprégnation et polymérisation de la résine sur la mousse de PU se traduit par une augmentation de la taille des alvéoles avec pour conséquence une augmentation de la transmission de la lumière. Après pyrolyse de la mousse « pré-carbone », le rétrécissement observé permet de quasiment retrouver les dimensions de la mousse de PU initiale, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 3.22. où on peut voir que la transmission de la lumière est quasiment identique pour ces deux mousses.



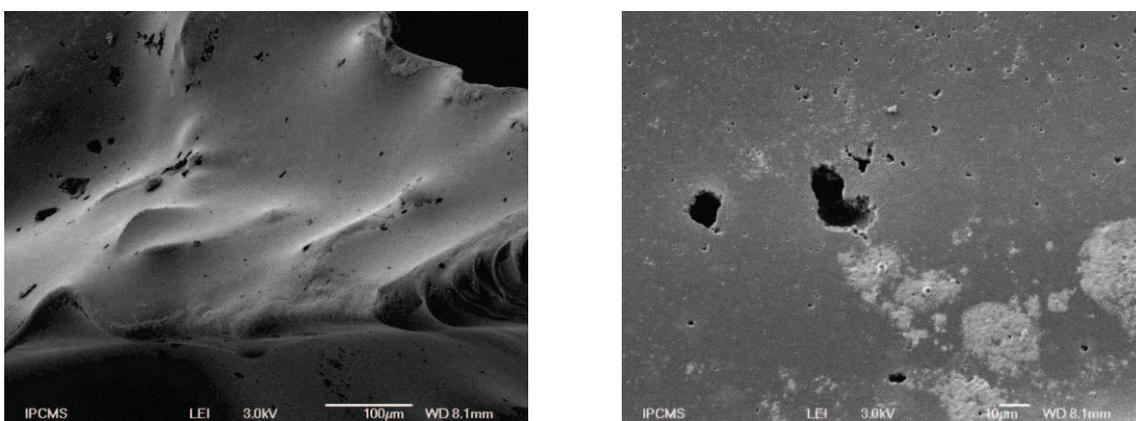
**Figure 3.22.** Transmission de la lumière visible à travers de la mousse de PU avant et après imprégnation (pré-carbone) et après pyrolyse (M. carbone)

### - Microscopie optique à balayage (MEB)

Bien que généralement le MEB ne soit pas toujours une technique adaptée pour caractériser la microstructure de matériaux carbonés, on peut voir une légère différence si l'on compare la mousse de carbone chauffée à 700 °C (Fig. 3.23) à celle chauffée à 1000 °C pendant 5 heures (Fig. 3.24.). En effet, même si l'allure générale est une surface relativement lisse, l'apparition de trous apparaît après chauffage à 1000 °C.



*Figure 3.23. Images MEB de la mousse de carbone pyrolysée à 700 °C ; la surface lisse de la mousse de carbone est observée sur ces deux images avec deux agrandissements différents*



*Figure 3.24. Images MEB de la mousse de carbone pyrolysée à 1000 °C ; l'apparition des trous sur la surface lisse de la mousse de carbone est observée sur ces deux images avec deux agrandissements différents*

### - Mesures d'oxydation à température programmée (OTP)

La figure 3.25. présente les courbes des mesures d'OTP pour les 3 échantillons pyrolysés à 700 °C pendant 2 heures puis à 1000 °C pendant 2 et 5 heures avec une vitesse de montée en température de 3 °C/min.

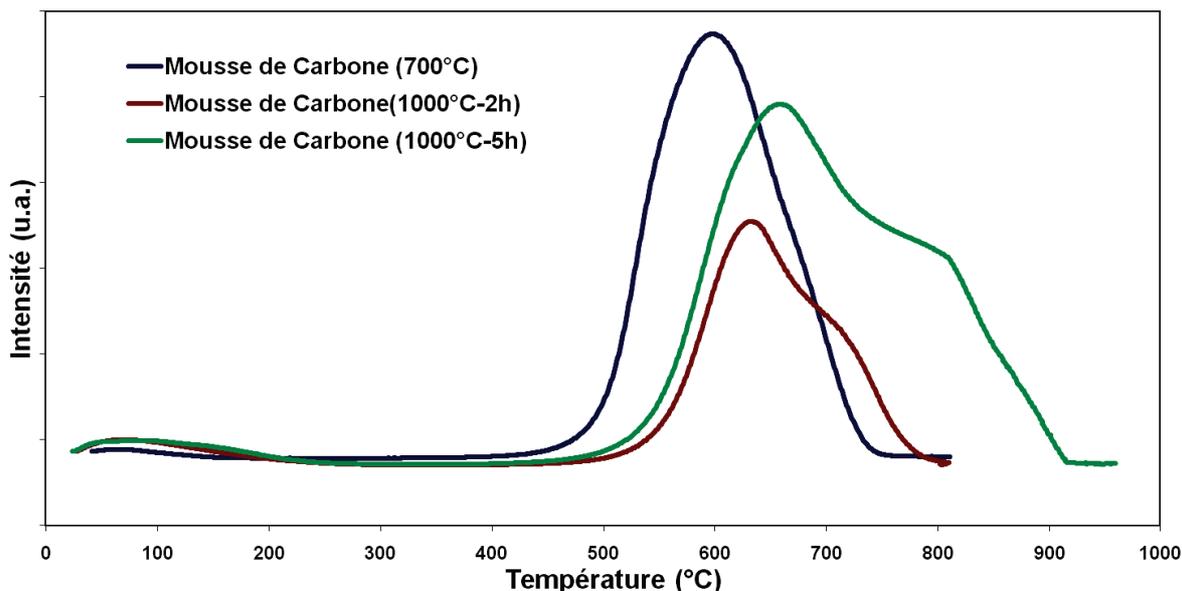


Figure 3.25. Courbes d'OTP pour les mousses de carbone pyrolysées à 700 °C et 1000 °C pendant 2h et 5h

Les courbes montrent que l'augmentation de la température de pyrolyse de 700 °C à 1000 °C améliore très nettement la stabilité thermique de la mousse de carbone. La mousse de carbone pyrolysée à 700 °C pendant 2 h commence à être oxydée à partir de 450 °C et la température d'oxydation maximale est de 600 °C (courbe bleue). La mousse de carbone pyrolysée à 1000 °C pendant 2 h commence à être oxydée à partir de 540 °C et la température d'oxydation maximum est de 640 °C (courbe rouge). La courbe verte montre qu'un traitement à 1000°C pendant 5 h augmente encore la stabilité de la mousse (température d'oxydation maximale de 660 °C) attestant d'un degré de graphitisation encore supérieur.

### - Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin d'analyser la surface de la mousse de carbone, et l'influence de la température de pyrolyse, les mousses de carbone pyrolysées à 700 °C et 1000 °C pendant 5 h ont été étudiées par XPS.

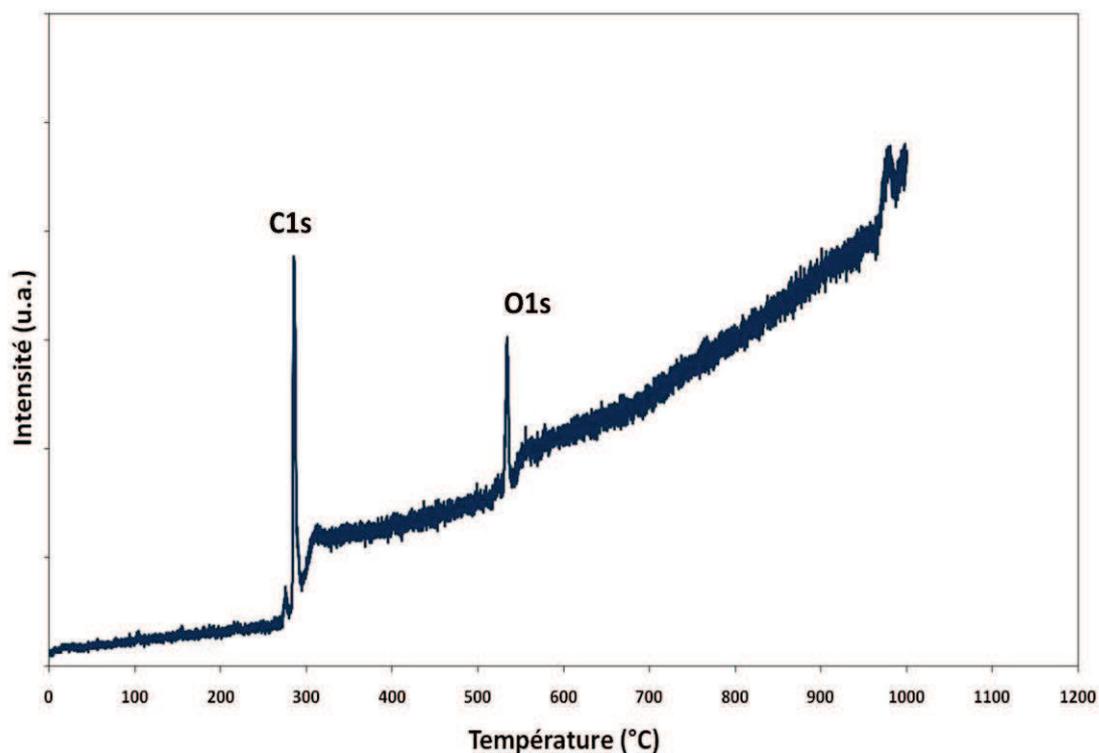


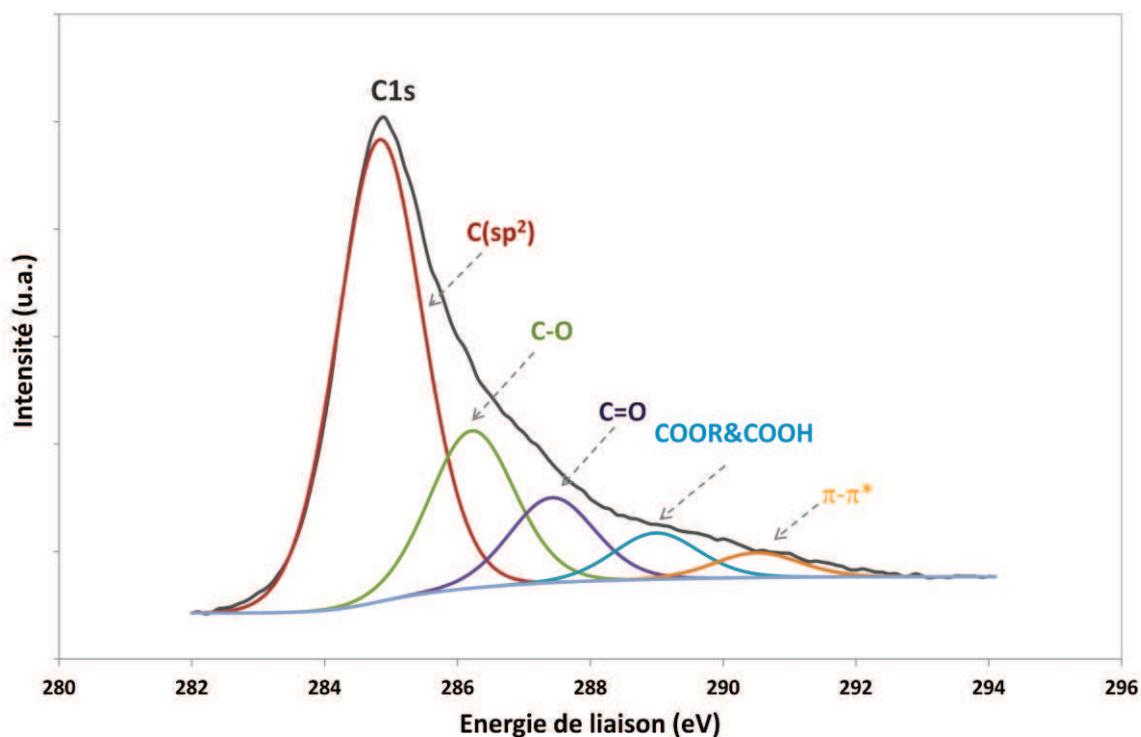
Figure 3.26. Spectre de XPS de mousse de carbone synthétisée par la méthode à mémoire de forme

La figure 3.26. montre le spectre d'analyse XPS de la mousse de carbone pyrolysée 700 °C (très semblable à celui de la mousse traitée à 1000 °C) où n'apparaissent que les contributions dues au carbone ( $C_{1s}$ ) et à l'oxygène ( $O_{1s}$ ).

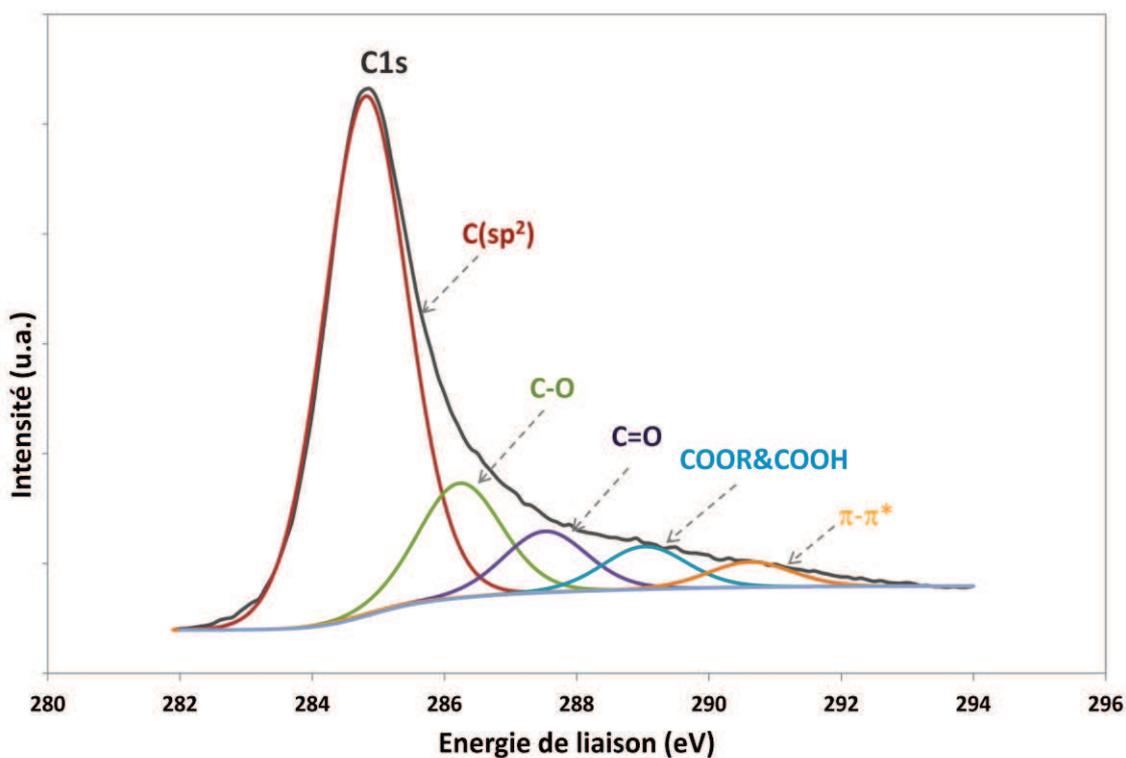
Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au pic correspondant à l'enveloppe  $C_{1s}$  que nous avons déconvolué dans le cas de la mousse de carbone pyrolysée à 700 °C (Fig.3.27. (a)) et à 1000 °C pendant 5 h (Fig.3.27. (b)) en tenant compte de 5 contributions qui sont détaillées dans le tableau 3.4.<sup>31,32</sup>. Le tableau 3.5. quant à lui rassemble les proportions de ces différentes contributions, celle du carbone « graphite » (non indiquée) étant bien sur majoritaire. On peut constater que les deux températures de pyrolyse n'ont quasiment aucune influence sur l'état de surface de la mousse de carbone (elles sont certainement trop proches pour avoir une incidence significative), la contribution essentielle étant bien sur à associer au « carbone graphite ». Dans les deux cas, le calcul du ratio O/C donne une valeur comprise entre 6 et 7 % (atomique).

<sup>31</sup> R.I.R. Blyth, H. Buqa, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, J.O. Besenhard, P. Golbo, M. Winter, *Applied Surface Science*, 2000, 167, P. 99

<sup>32</sup> I. Crassous, H. Groult, F. Lantelme, D. Devilliers, A. Tressaud, C. Labrugère, M. Dubois, C. Belhomme, A. Colisson, B. Morel, *Journal of Fluorine Chemistry* 2009, 130, P. 1080



(a)



(b)

Figure 3.27. Déconvolution du pic de carbone du spectre de XPS des mousses de carbone pyrolysées à 700 °C pendant 2h (a) et à 1000 °C pendant 5h (b)

<i>Composés carbonés</i>	<i>Signe</i>	<i>Energie de liaison (eV)</i>
<i>Graphite</i>	<i>C (SP<sup>2</sup>)</i>	<i>284,3-28,4</i>
<i>Alcool, Ether</i>	<i>C-O</i>	<i>286,1-286,3</i>
<i>Carbonyle</i>	<i>C=O</i>	<i>287,6-287,7</i>
<i>Ester &amp; Carboxyle</i>	<i>COOR&amp;COOH</i>	<i>288,6-289,1</i>
<i>Satellite</i>	<i>π-π*</i>	<i>290,5-291,0</i>

**Tableau 3.4.** Energie de liaisons des 5 contributions de l'enveloppe (C<sub>1s</sub>)

<i>Espèces oxygénés de carbone</i>	<i>Pourcentages</i>	
	<i>MC pyrolysée à 700 °C</i>	<i>MC pyrolysée à 1000 °C</i>
<i>Alcool, Ether (C-O)</i>	<i>16,3</i>	<i>15,4</i>
<i>Carbonyle (C=O)</i>	<i>7,7</i>	<i>7,4</i>
<i>Ester &amp; Carboxyle (COO)</i>	<i>5,8</i>	<i>5,5</i>

**Tableau 3.5.** Pourcentages des espèces oxygénées

Les mousses de carbone que nous avons ainsi caractérisées semblent potentiellement être de bons candidats en tant que support dans les réactions photocatalytiques dans le sens où nous avons pu optimiser les tailles d'alvéoles afin que l'adsorption de la lumière ne soit pas trop importante, et nous avons également vu que leur stabilité en termes d'oxydation peut être améliorée par un simple traitement thermique. De plus la présence de fonctions oxygénées à leur surface ne peut être que favorable à une meilleure adhérence lors du dépôt du photocatalyseur. Cependant, comme dans le cas des mousses de polyuréthane, le facteur limitant reste la surface spécifique qui est très faible (voire non significative) et correspond juste à la surface des ponts, ce qui limitera la quantité de TiO<sub>2</sub> déposée et surtout son ancrage. Afin de pallier à cette problématique, nous avons réalisé plusieurs réactions d'activation sous vapeur d'eau afin, comme dans le cas des charbons actifs, de développer de la microporosité. Nous ne présentons pas les résultats dans ce mémoire, car il s'est avéré que pour atteindre des valeurs de surface spécifique significatives, nous étions contraints d'appliquer des taux d'usure (% de carbone consommé au cours de l'étape d'activation) d'au moins 30%, avec comme conséquence une fragilité de la mousse encore accrue et une friabilité trop importante rendant son utilisation difficile. C'est une des raisons pour laquelle nous nous sommes ensuite orientés vers une mousse aux propriétés mécaniques incomparables et possédant une surface spécifique non négligeable, à savoir les mousses en carbure de silicium.

## 4. Mousses alvéolaires de $\beta$ -SiC

Le carbure de silicium est depuis longtemps reconnu et utilisé pour des applications en catalyse réalisées dans des conditions particulièrement extrêmes où souvent une importante rigidité, une robustesse, une résistance à l'oxydation, une conductivité thermique non négligeable mais également un faible coefficient d'expansion thermique sont des paramètres recommandés voire exigés<sup>33</sup>. Le carbure de silicium apparaît donc comme un excellent candidat de par ses nombreuses caractéristiques physiques particulièrement intéressantes pour l'utiliser en tant support de catalyseur. Différentes méthodes existent sur le marché pour obtenir des mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC. L'une d'entre elles a fait l'objet d'études préalables au laboratoire, il y a quelques années et est actuellement développée à l'échelle industrielle.

### 4.1. Synthèse des mousses alvéolaires de $\beta$ -SiC

Les mousses alvéolaires à base de carbure de silicium sont commercialisées depuis de nombreuses années. Ainsi, à titre d'exemple, Ultramet, Recemat ou encore ERG aerospace proposent différentes formes de SiC (mousses alvéolaires, extrudés, poudre) pour des applications principalement autres que la catalyse<sup>34,35</sup>. Dans la partie suivante nous allons développer rapidement les différentes synthèses utilisées pour la fabrication de ces mousses alvéolaires avec leurs avantages et leurs inconvénients.

#### 4.1.1. Synthèses industrielles

Il existe différentes procédures de synthèse du SiC et parmi les plus utilisées, on peut citer la méthode de dépôt par phase vapeur (chemical vapour deposition – CVD). Ce procédé permet d'obtenir du SiC de haute pureté sous forme de film ou de monolithe. La réaction se produit à des températures comprises typiquement entre 1400 et 1800 °C : on génère alors du SiO gazeux, issu d'une poudre de SiO ou d'un mélange composé de SiO<sub>2</sub>/Si, qui réagit sur une plaque de film de carbone traitée<sup>36,37,38</sup>, le tout dans une atmosphère remplie d'argon. Ce procédé est communément appelé « silicification de carbone » et le rendement en SiC est

<sup>33</sup> C. Pham-Huu, N. Keller, M. Ledoux, *L'Actualité Chimique*, 2002, 257, P. 8

<sup>34</sup> <http://www.ergaerospace.com/foamproperties/sicproperties.htm>

<sup>35</sup> [http://www.ultramet.com/refractoryopencells\\_ceramic.html](http://www.ultramet.com/refractoryopencells_ceramic.html)

<sup>36</sup> H. Sano, H. Karasuyama, G.B. Zheng, Y. Uchiyama, *Materials Science Forum*, 2006, 510-511, P. 930

<sup>37</sup> Y. Uchiyama, N. Urase, T. Higuchi, H. Sano, *Key Engineering Materials*, 2003, 247, P. 141

<sup>38</sup> S. Ohsaki, D.H. Cho, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, *Key Engineering Materials*, 1999, 159-160, P. 89

directement en fonction de la texture et de la structure de la source de carbone utilisée. Les sources de carbone à haute cristallinité (donc présentant un taux de graphitisation important) ont une faible réactivité avec le SiO du fait de leur faible réactivité. Cependant, compte tenu de la haute température utilisée dans ce type de synthèse, le matériau final ne possède qu'une très faible surface spécifique, facteur important dans les applications en catalyse où la surface spécifique joue un rôle important pour disperser et pour ancrer les particules de la phase active.

Dans le cas des mousses de SiC, on procède généralement par répliquât de mousses polymériques. La société Ultramet procède tout d'abord par une pyrolyse de la mousse polymérique pour former un squelette carboné qui est ensuite recouvert par un autre matériau (comme les oxydes, les carbides, les siliciures du métal, etc.) déposé soit par CVD (Chemical Vapor Deposition), soit par CVI (Chemical Vapor Infiltration) pour obtenir une mousse composite métallique ou céramique<sup>35</sup>. L'inconvénient majeur réside dans le fait que l'épaisseur du dépôt est faible et est plus ou moins contrôlée, rendant ainsi fragile le composite. De plus, et comme précédemment, la surface spécifique de ce type de mousse est faible et donc difficilement utilisable dans les domaines de la catalyse.

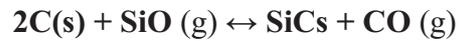
#### 4.1.2. Synthèse à Mémoire de Forme (SMS)

Le LMSPC a développé depuis plus de deux décennies une synthèse de carbure de silicium (appelée synthèse à mémoire de forme - SMS) permettant d'obtenir du SiC, cristallisé dans un réseau cubique à face centrée appelé  $\beta$ -SiC présentant une surface spécifique non négligeable ( $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et tout en gardant la morphologie du précurseur carboné initial. Ce procédé est passé de l'échelle laboratoire à celle du pilote industriel (société SICAT créée en 2002-[www.sicatcatalyst.com](http://www.sicatcatalyst.com)) permettant une production contrôlée de ce matériau sous diverses formes macroscopiques (poudre, grains, extrudés, nids d'abeille, mousses alvéolaires, tubes, plaques, etc.). Par rapport à la forme  $\alpha$ , structure généralement obtenue sous forme de poudre nécessitant ainsi la présence de liants pour une mise en forme macroscopique finale, le  $\beta$ -SiC synthétisé par le procédé décrit ci-dessous est obtenu sous diverses formes macroscopiques directement après synthèse.

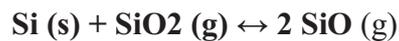
##### - Synthèse à l'échelle laboratoire

La synthèse dite à mémoire de forme est une réaction de type gaz-solide qui a l'avantage de former du SiC ayant des surfaces spécifiques non négligeables<sup>33</sup>. Cette synthèse est basée sur

la réactivité du monoxyde de silicium (SiO) qui va attaquer un noyau carboné pour le transformer en SiC vers 1250-1350 °C selon la réaction suivante :



Les vapeurs de SiO sont générées dans un premier temps in situ par réaction entre du silicium et de la silice (mélange équimolaire) selon la réaction suivante :



Le CO formé pendant la réaction est alors pompé hors de la zone réactionnelle pouvant ainsi déplacer l'équilibre vers la formation du SiC. Lors de la synthèse, une partie du CO formé pourrait à son tour réagir avec les vapeurs de SiO selon le mécanisme Vapour-Liquid-Solid (VLS) pour former du  $\beta$ -SiC<sup>39</sup>. Généralement, ce type de réaction donne naissance à des aiguilles de  $\beta$ -SiC donc la taille varie sur une gamme relativement large (entre quelques dixièmes et quelques centaines de nanomètres. Dans le produit final, il demeure souvent une fraction de carbone n'ayant pas réagi. Ce carbone peut soit être éliminé par combustion (oxydation sous air à 700-750 °C) ou conservé selon l'utilisation désirée du support ainsi élaboré.

### - Synthèse à l'échelle industrielle

Le principe est d'imprégner des structures de polyuréthane avec un mélange de silicium micronisé et de résine phénolique, thermodurcissable qui contient la quantité requise d'oxygène et de carbone. La résine est ensuite polymérisée à 150-200 °C puis carbonisée sous gaz inerte à 750 °C.

Ensuite, on « siliciure » la mousse de carbone ainsi formée par augmentation de la température jusqu'à 1400 °C sous vapeurs de monoxyde de silicium qui sont formées à une température comprise entre 1100 et 1300 °C. Ces vapeurs vont ensuite attaquer le cœur carboné pour former du  $\beta$ -SiC. Finalement, on élimine le carbone résiduel par oxydation sous air à 700-750 °C.

Ce type de synthèse peut également être étendu à n'importe quel type de métal dont on veut obtenir le carbure. De plus, les mousses peuvent être fabriquées avec des tailles d'alvéoles

---

<sup>39</sup> L. Hu, Y.X. Li, X.X. Ding, C. Tang, S.R. Qi, *Chemical Physics Letters*, 2004, 397, P.271

différentes pouvant varier entre 900 et 3600  $\mu\text{m}$ . Le matériau obtenu est alors facilement manipulable et adaptable à tous types de réacteurs.

Les mousses utilisées dans ce travail nous ont été fournies par la société SICAT<sup>40</sup> et ont été élaborées par SMS.

## 4.2. Caractéristiques de la mousse de $\beta$ -SiC

### 4.2.1. Paramètres physiques

Le monolithe ou mousse à base de  $\beta$ -SiC apparaît comme un bon candidat pour de nombreuses applications catalytiques. Ses caractéristiques physiques, dont les principales sont regroupées dans le Tableau 3.6. , montrent clairement son potentiel prometteur dans des réactions exigeant du support un contrôle de la température, une inertie chimique et une bonne surface spécifique. De plus, le  $\beta$ -SiC présente une bonne conductibilité thermique qui permet de diminuer les inhomogénéités de température au sein du catalyseur lors de réactions exothermiques ou endothermiques réduisant ainsi les risques d’emballement lors du démarrage (réactions exothermiques) ou de perte d’activité (réactions endothermiques). Il est doté également d’une forte résistance à l’oxydation et peut alors être utilisé dans des milieux agressifs. Cette bonne stabilité, même sous atmosphère oxydante, est en partie attribuée à la formation d’une couche de silice à sa surface, qui joue le rôle de couche de passivation. Enfin, il présente un fort module de Young qui fait de lui un matériau rigide, ne se déformant pas ou peu.

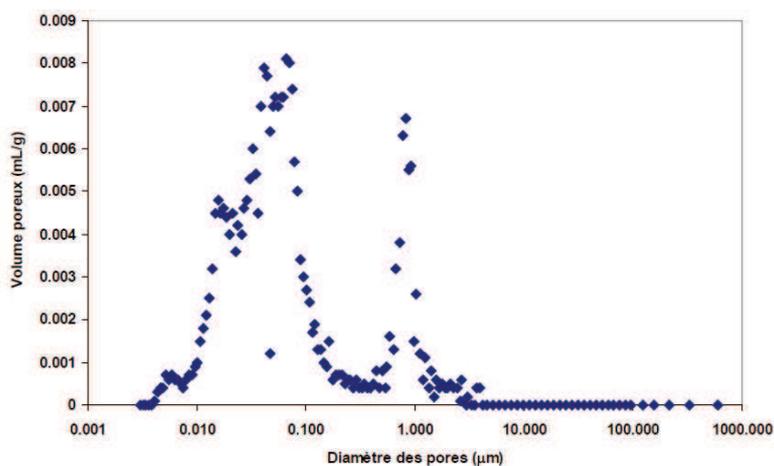
<i>Caractéristiques physique de carbure de silicium</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Module de Young (GPa)</i>	450
<i>Surface spécifique (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</i>	20-45
<i>Point de fusion (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	2700
<i>Chaleur spécifique (<math>\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math>)</i>	600
<i>Conductibilité thermique (<math>\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math>)</i>	150
<i>Densité</i>	3,2

**Tableau. 3.6.** : Principales caractéristiques physiques du carbure de silicium

<sup>40</sup> <http://www.sicatcatalyst.com/en/Why-beta-sic/beta-sic.php>

#### 4.2.2. Surface spécifique et porosité

En général, la surface spécifique du  $\beta$ -SiC est comprise entre 20 et 45 m<sup>2</sup>/g. La porosité est essentiellement constituée par des mésopores (2-50 nm) et des macropores (> 50 nm) alors que la présence de micropores (< 2 nm) est quasiment nulle. La distribution poreuse (obtenue par une mesure avec un porosimètre à mercure) du  $\beta$ -SiC synthétisé selon la méthode SMS (Synthèse à Mémoire de Forme) est présentée sur la Figure 3.28. On peut constater que la distribution est essentiellement bi-modale avec deux pics principaux à 80 et 800 nm.

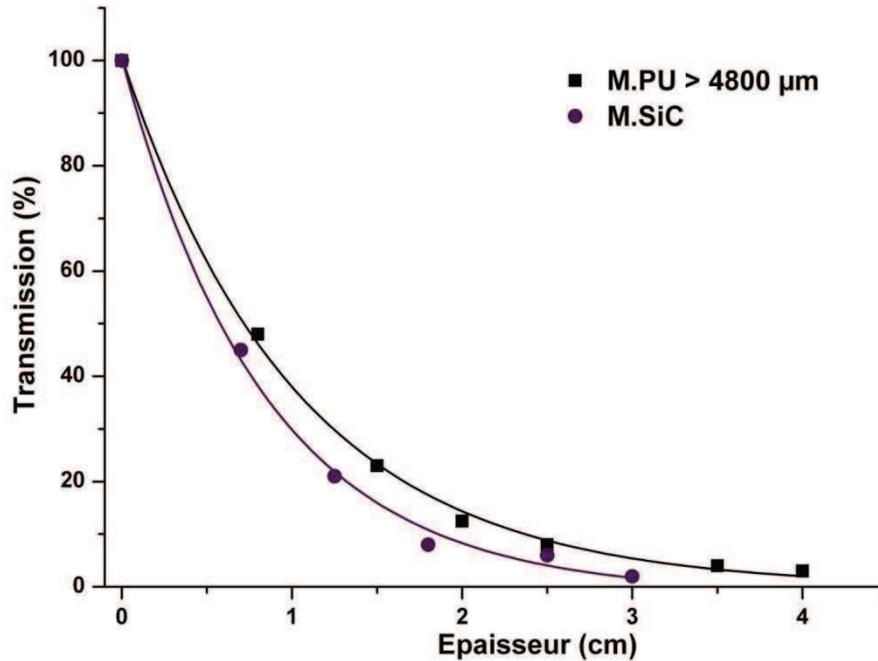


**Figure 3.28.** Distribution poreuse (mésopores et macropores obtenue par porosimétrie au mercure) du  $\beta$ -SiC synthétisé selon la méthode de Synthèse à Mémoire de Forme

Enfin, le  $\beta$ -SiC est inerte chimiquement ce qui permet d'éviter les réactions parasites entre le support et les réactifs et entre les réactifs et les produits de réaction à l'inverse de l'alumine et de la silice. L'inertie chimique du  $\beta$ -SiC permet également de récupérer la phase active à la fin de la vie du catalyseur et de recycler en même temps le support par des traitements thermiques appropriés.

#### 4.2.3. Transmission de la lumière

Nous avons représenté sur la figure 3.29. la transmission de la lumière en fonction de son épaisseur d'une mousse de  $\beta$ -SiC synthétisée par la société SICAT et d'une mousse de PU (taille d'alvéoles > 4800  $\mu$ m) qui a servi de précurseur lors de synthèse de la mousse de  $\beta$ -SiC par la méthode SMS.

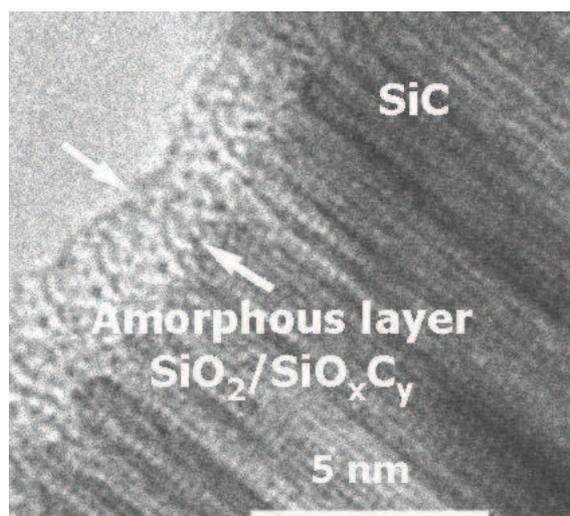


**Figure 3.29.** : Transmission de la lumière visible à travers la mousse de  $\beta$ -SiC (société de SICAT) et la mousse de PU>4800 $\mu$ m ayant servi de précurseur à la mousse de  $\beta$ -SiC

Il s'avère que la transmission de la lumière diminue sensiblement lorsque l'on passe de la mousse de PU à la mousse de  $\beta$ -SiC, diminution qui est essentiellement liée aux tailles d'alvéoles. En effet, la taille des alvéoles dans le cas du  $\beta$ -SiC est plus petite, d'une part à cause de la contraction du réseau au cours de la pyrolyse, et d'autre part à cause de l'ajout de résine au cours de la synthèse qui pour conséquence une augmentation de la taille des ponts : cette diminution de la taille des alvéoles a donc pour conséquence une diminution de la transmission de la lumière comme décrit précédemment (Fig.3.8., page 11).

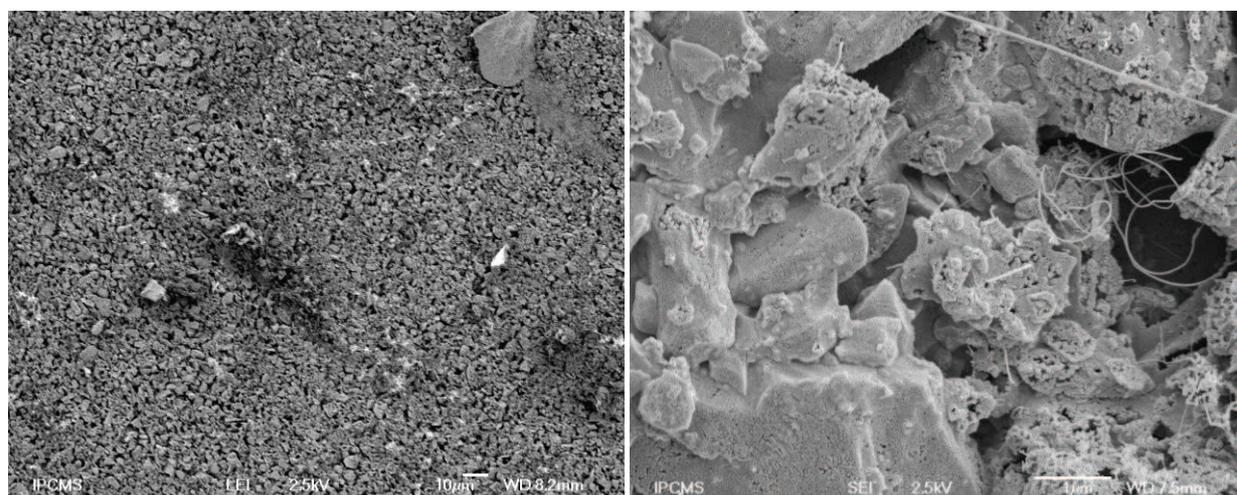
#### 4.2.4. Etude de la surface de la mousse de carbure de silicium

La surface de la mousse de  $\beta$ -SiC est recouverte par une fine couche de  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$  formée essentiellement lors du traitement de décarbonisation du matériau. La couche d'oxyde est d'une épaisseur relativement homogène, entre 2 et 4 nm, et est intimement liée à la structure céramique qui la sous-tend (Fig. 3.30. : image MET). L'avantage de cette couche naturelle est qu'elle est fortement ancrée sur la structure du support car ayant été formée lors du processus d'oxydation et non par un dépôt post-synthèse. La faible épaisseur de cette couche permet de réduire au maximum les modifications de la structure céramique par rapport à une couche plus épaisse où des problèmes de transfert thermique pourraient avoir lieu.



**Figure 3.30.** Image obtenue par Microscopie Electronique à Transmission de la surface d'une mousse de  $\beta$ -SiC montrant la présence d'une couche d'oxydes mixtes  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$  formée lors de l'étape de décarbonisation.

Les photos ci-dessous (fig. 3.31.) sont des images obtenues par MEB, avec deux agrandissements différents, de la surface de la mousse de  $\beta$ -SiC synthétisée par la méthode SMS. Les images montrent des particules de  $\beta$ -SiC de taille variable, mais aussi la présence d'aiguilles de  $\beta$ -SiC comme précédemment décrit.



**Figure 3.31.** Images de MEB de la surface de la mousse de  $\beta$ -SiC synthétisée par la méthode à mémoire de forme

Ensuite, les données fournies par l'XPS nous ont permis de confirmer l'état d'oxydation de la surface du SiC. La figure 3.32. représente le spectre général XPS de la mousse de  $\beta$ -SiC

utilisée pour notre étude où l'on peut observer les principaux pics qui représentent les contributions dues au silicium ( $\text{Si}_{1s}$  et  $\text{Si}_{2p}$ ), au carbone ( $\text{C}_{1s}$ ) et à l'oxygène ( $\text{O}_{1s}$ ).

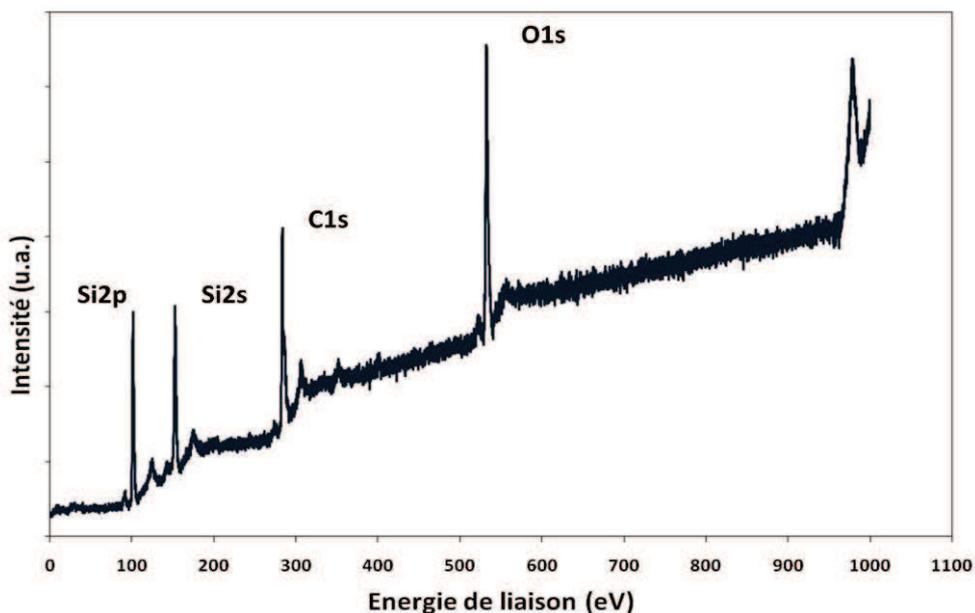


Figure 3.32. Spectre de XPS de mousse du carbure de silicium beta

Le rapport de Si/C est à peu près égal à 1 (50,27:49,73). Le rapport de Si/O pour la mousse de  $\beta$ -SiC utilisée durant cette étude indique à peu près 2 fois plus de Si que d'oxygène (62,54:37,46).

Nous avons déconvolué les différents pics afin d'analyser les contributions respectives des enveloppes  $\text{Si}2p^{3/2}$  (Fig. 3.33. (a)) et  $\text{C}1s$  (Fig. 3.33. (b)) : il apparaît comme attendu que la contribution majoritaire est à attribuer à la liaison SiC. La présence de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  et surtout  $\text{SiO}_2$  est également observée comme déjà décrit dans la littérature<sup>41,42,43</sup> avec une concentration non négligeable de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  mais pas majoritaire du fait de la faible épaisseur de la couche de passivation (quelques nm comme précédemment décrit) ; les concentrations correspondantes sont rassemblées dans le tableau 3.7. avec 67% de SiC, 24% de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  et 9% de  $\text{SiO}_2$ .

<sup>41</sup> Y.Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa, S. Yoshida, *Applied Surface Science*, 2001, 184, P. 161

<sup>42</sup> Z. Ryu, J.Zheng, M. Wang, B. Zhang, *Carbon*, 2002, 40, P.715

<sup>43</sup> A. Deneuve, I. Florea, O. Ersan, P.Nguyen, Ch. Pham, D. Bégin, D. Edouard, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385, P. 52

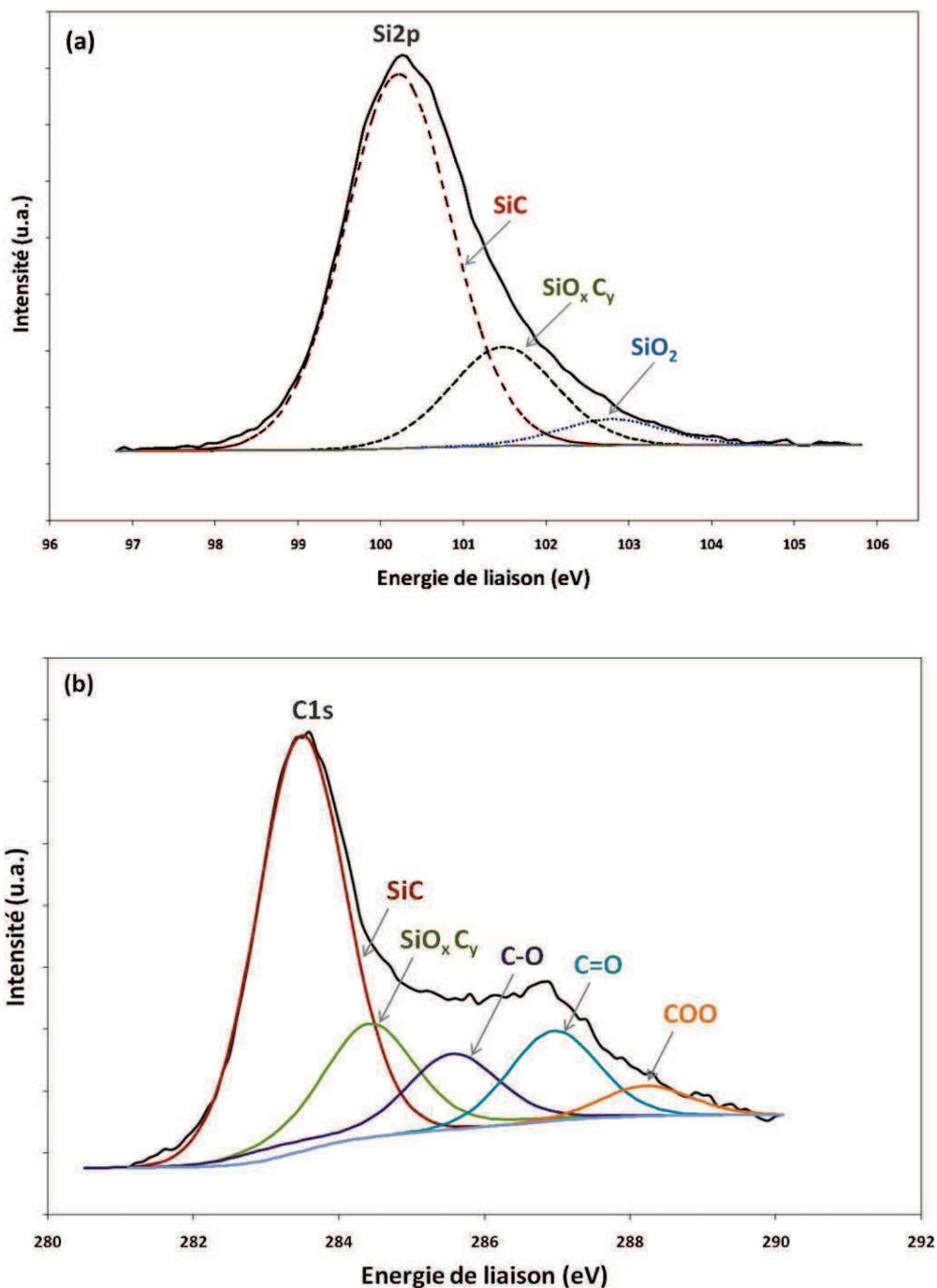


Figure 3.33. Déconvolution du pic de silicium ( $Si2p^{3/2}$ ) (a) et de carbone ( $C1s$ ) (b)

De même, nous avons déconvolué le pic correspondant à l'enveloppe  $C1s$  (Fig. 3.33. (b)) et rassemblé les pourcentages des différentes liaisons dans l'enveloppe  $C1s$  dans le tableau 3.7., valeurs en accord avec celles généralement données dans la littérature. Comme attendu, la phase majoritaire correspond au carbure de silicium, et la contribution du  $SiO_xC_y$  est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'enveloppe  $Si2p^{3/2}$  41,42.

Signe	Pourcentages	
	Si2p <sup>3/2</sup>	C1s
SiC	67,42	54
SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	24,11	16,37
SiO <sub>2</sub>	8,84	-
C-O, C=O, COO	-	29,63

Tableau 3. 7. Pourcentages des différentes liaisons dans les pics correspondant aux enveloppes Si2p<sup>3/2</sup> et C1s

Cette partie consacrée aux mousses de carbure de silicium montre qu'à priori les deux principaux « handicaps » rencontrés dans le cas des mousses de carbones semblent surmontés, à savoir l'obtention d'une mousse présentant des propriétés mécaniques très intéressantes et surtout développant une porosité non négligeable. De plus, la présence d'une quantité importante d'oxyde (SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) pourrait également s'avérer très positif pour l'ancrage des particules de TiO<sub>2</sub>.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la structure des mousses alvéolaires tridimensionnelles. Ces mousses sont construites de cellules ouvertes interconnectées l'une à l'autre par l'intermédiaire de nœuds. Elles sont principalement caractérisées par la taille des cellules, la taille des fenêtres et l'épaisseur des ponts.

Les mousses alvéolaires tridimensionnelles sont des supports assez nouveaux mais très prometteurs dans la photocatalyse.

Trois mousses de nature différente, le polyuréthane, le carbone et le carbure de silicium, ont été choisies pour être étudiées comme support de photocatalyseur (ici le TiO<sub>2</sub>) et nous avons dans un premier temps démontré l'effet « mélangeur statique » de ce type de mousses alvéolaires tridimensionnelles.

Les mesures de perte de charge ont montré que les mousses alvéolaires tridimensionnelles sont un intermédiaire entre un média de type « filtre » (possédant une grande surface active mais limité par les pertes de charge) et un réacteur tubulaire (présentant une faible surface géométrique mais ne présentant pas –ou peu- de pertes de charge). La mesure des pertes de

charge en fonction des différentes tailles d'alvéoles a montré, comme attendu, qu'en diminuant la taille des alvéoles la perte de charge augmente.

De même, les résultats obtenus pour la mesure de la transmission de la lumière ont montré que la transmission de la lumière à travers ces mousses est d'autant plus importante que la taille des alvéoles est élevée.

Le choix de la mousse de PU peut se justifier par son prix peu élevé et sa facilité de mise en œuvre. Néanmoins cette mousse n'est pas stable et se décompose sous l'effet de la température, elle change même de couleur à la lumière du jour, ce qui est un autre signe d'instabilité.

Les mousses de carbone que nous avons ainsi caractérisées semblent potentiellement être de bons candidats comme support dans les réactions photocatalytiques, dans le sens où nous avons pu optimiser les tailles d'alvéoles afin que l'adsorption de la lumière ne soit pas trop importante. Nous avons également vu que leur stabilité en terme d'oxydation peut être améliorée par un simple traitement thermique. De plus la présence de fonctions oxygénées à leur surface ne peut être que favorable à une meilleure adhérence lors du dépôt du photocatalyseur. Cependant, comme dans le cas des mousses de polyuréthane, le facteur limitant reste la surface spécifique qui est très faible (voire non significative) et correspond juste à la surface des ponts, ce qui limitera la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée et surtout son ancrage. Afin de pallier cette problématique, nous avons réalisé plusieurs réactions d'activation sous vapeur d'eau afin de développer de la microporosité, comme dans le cas des charbons actifs,. Nous ne présentons pas les résultats dans ce mémoire, car il s'est avéré que pour atteindre des valeurs de surface spécifique significatives, nous étions contraints d'appliquer des taux d'usure (% de carbone consommé au cours de l'étape d'activation) d'au moins 30%, avec comme conséquence une fragilité de la mousse encore accrue et une friabilité trop importante rendant son utilisation difficile. C'est une des raisons pour laquelle nous nous sommes ensuite orientés vers une mousse aux propriétés mécaniques incomparables et possédant une surface spécifique non négligeable, à savoir les mousses en carbure de silicium.

La partie consacrée aux mousses de carbure de silicium montre qu'à priori les deux principaux « handicaps » rencontrés dans le cas des mousses de carbones semblent surmontés, à savoir l'obtention d'une mousse présentant des propriétés mécaniques très intéressantes et surtout développant une porosité non négligeable. De plus, la présence d'une quantité importante d'oxyde ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) pourrait également s'avérer très positive pour l'ancrage des particules de  $\text{TiO}_2$ .

# Chapitre IV.

## Dépôt du photocatalyseur sur les supports tridimensionnels

*Different methods of TiO<sub>2</sub> deposition on each of the tridimensional alveolar foams (Polyurethane, Carbon and Beta Silicon Carbide) will be studied.*

*The methods will be adapted to the surface character of each of these foams in order to obtain an optimized TiO<sub>2</sub> coating.*

*Finally, the TiO<sub>2</sub>/foam materials will be characterized by Light Transmission, scanning electron microscopy (SEM), specific surface area and X-ray diffraction (XRD) in order to determine their structure and the TiO<sub>2</sub> coating efficiency.*

## 1. Introduction

La réaction photocatalytique est réalisée sur un média tridimensionnel à base de mousse alvéolaire (Chapitre III) recouverte par une couche de photocatalyseur qui est constituée par du TiO<sub>2</sub>. L'ancrage d'une couche de photocatalyseur homogène et stable sur la surface du média tridimensionnel est un paramètre important pour le procédé car il permet de maintenir une activité photocatalytique stable en fonction du temps.

Le dioxyde de titane utilisé pour faire le dépôt de la couche photocatalytique est le TiO<sub>2</sub>-P25<sup>1</sup> (fourni par la société Degussa). Le TiO<sub>2</sub>-P25 est composé de 80% d'anatase et de 20% de rutile avec les tailles moyennes des particules de 85 nm pour l'anatase et 25 nm pour le rutile et une surface spécifique moyenne de 56 m<sup>2</sup>/g<sup>2,3</sup>. Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes méthodes de dépôts utilisées pour recouvrir la surface des médias tridimensionnels par une couche homogène de TiO<sub>2</sub>-P25. Trois types de mousse alvéolaire ont été utilisés dans cette étude : des mousses de polyuréthane (PU), de carbone et de carbure de silicium beta (β-SiC).

## 2. Dépôt sur mousse de polyuréthane (PU)

L'utilisation de la mousse de PU en photocatalyse comme support du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) a été faite pour la première fois dans notre laboratoire. L'application du polyuréthane en photocatalyse a été brevetée en 2010<sup>4</sup>. La première publication utilisant le polyuréthane comme support de TiO<sub>2</sub> dans un réacteur photocatalytique a été faite dans notre équipe de recherche par Josset et al.<sup>5</sup>

### 2.1. Protection de la mousse de polyuréthane contre l'UV-A

Le PU étant un polymère organique (formé par la polycondensation de diols et de diisocyanates comme précédemment décrit), il est potentiellement sensible au rayonnement UV

---

<sup>1</sup> T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis*, 2001,203, P.82

<sup>2</sup> T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of catalysis*, 2001, 203, P. 82

<sup>3</sup> K. J-A-Raj, B. Viswanathan, *Indian Journal of chemistry*, 2009, 48A, P. 1378

<sup>4</sup> C. PHAM HUU, N. KELLER, M.J. LEDOUX MARC, V. KELLER, D. BEGIN, P. BERNHARDT, S. JOSSET, Sh. HAJESMAILI ,T. ROMERO, N. WURTZ, N. DOSS, *Université de Strasbourg, France, FR2935909*

<sup>5</sup> S. Josset, S. Hajiesmaili, D. Begin, D; Edouard, Cuong Pham-HUU, M.C. Lett, N.Keller, V.Keller, *Journal of hazardous Materials*, 2010, 175, P372

avec comme conséquence une dégradation lente de la mousse en fonction du temps sous l'action des UV. En conséquence, il semble inapproprié de l'utiliser tel quel comme substrat photocatalytique et il est nécessaire de créer une barrière de protection entre le TiO<sub>2</sub> (couche photocatalytique) et la mousse de PU. Le choix s'est tourné vers le « SIVO »<sup>TM</sup> (Dynasytan, Evonik, voir annexe 1 pour ses propriétés physico-chimiques) qui forme, après polymérisation, un film de polysiloxane sur la surface de la mousse de PU. Ce type de composé a été récemment utilisé pour d'autres applications photocatalytiques<sup>6,7</sup>.

Le SIVO 110<sup>TM</sup> est composé de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> en suspension dans une solution colloïdale de composés comportant des fonctions silanols (Si-OH), qui le rendent particulièrement stable en phase aqueuse<sup>8</sup>, et des fonctions époxy dont la nature n'est pas mentionnée par le fabricant.

La couche protectrice est déposée en trempant la mousse de PU dans la solution de SIVO 110<sup>TM</sup>, suivi par une polymérisation des fonctions silanols présentes dans le SIVO 110<sup>TM</sup> par chauffage sous air à 150 °C pendant 20 minutes (Fig. 4.1.).

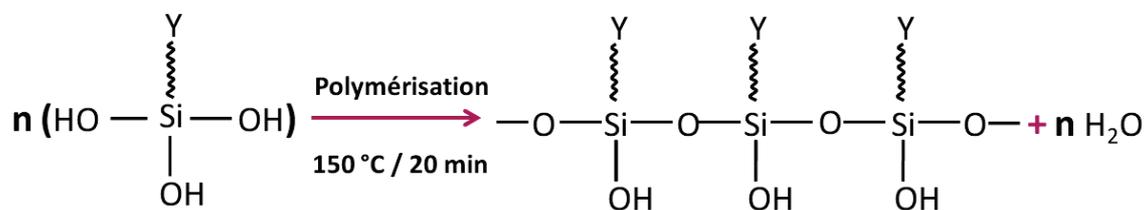


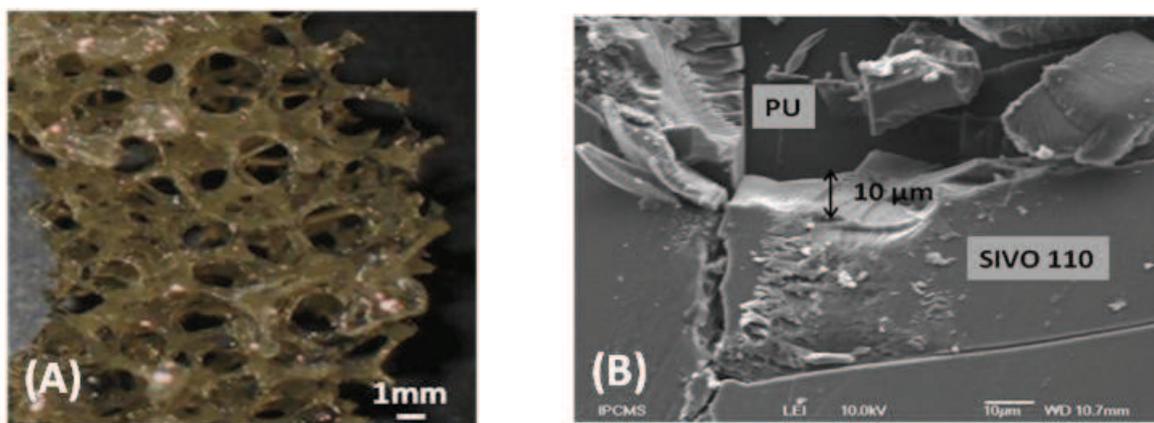
Figure 4.1. Polymérisation du SIVO 110<sup>TM</sup>

La figure 4.1. illustre le processus de polymérisation des fonctions silanols présentes dans le SIVO 110<sup>TM</sup> sous l'action de la température. Le groupe époxy est représenté par le signe Y dans la formule. Notons que la polymérisation permet de former un film dense et homogène de polysiloxane sur l'ensemble de la surface de la mousse de PU comme représenté sur la figure 4.2.

<sup>6</sup> M. P. Paschoalino, J. Kiwi, W. F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 68, P. 68

<sup>7</sup> P. Novotná, J. Zita, J. Krýsa, V. Kalousek, J. Rathouský, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 79, P. 179

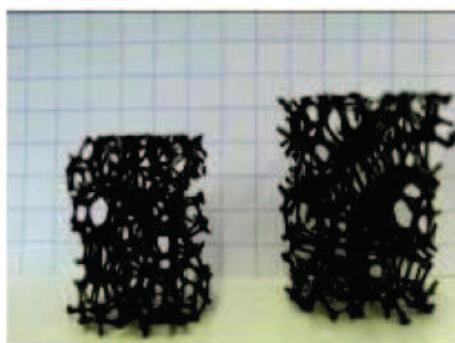
<sup>8</sup> J. D. Birchall, J. G. Carey, J. Howard, *Nature*, 1977, 266, P. 154



**Figure 4.2.** Image de microscopie optique d'une mousse de PU recouverte par une couche homogène de SIVO 110<sup>TM</sup> après polymérisation (A). Image MEB montrant la morphologie d'un film de SIVO 110<sup>TM</sup> polymérisé sur la surface d'une mousse de PU (épaisseur de la couche  $\approx 10 \mu\text{m}$ ) (B).

Il est à noter que la polymérisation complète se traduit par un net durcissement, rendant la mousse de PU beaucoup plus rigide. Afin d'obtenir une couche de passivation la plus homogène et imperméable possible nous avons eu recours à des dépôts-polymérisations successifs.

Afin de mesurer l'efficacité de la barrière diffusionnelle créée par la couche de polysiloxane, nous avons utilisé le tétrahydrofurane (THF) qui a la particularité de dilater le PU<sup>9</sup> (Fig. 4.3.). Ainsi, en suivant l'évolution de la taille d'échantillons de PU plongés dans du THF au cours du temps, on peut estimer l'efficacité de la protection apportée, ceci en fonction du nombre de couches de protection.



**Fig. 4.3.** Echantillon de mousse de PU (noire) sans la couche de protection, avant et après trempage dans une solution de THF pendant 2 minutes. On note une augmentation de 15% de la taille de l'échantillon après évaporation du solvant

Pour ce test, quatre échantillons de mousse de PU de dimension identique ont été préparés (dimension initiale : 17 mm de diamètre  $\times$  20 mm de hauteur) sur lesquelles 0, 1, 2 et 3 couches de protection de SIVO 110<sup>TM</sup> ont été déposées. Les échantillons sont immergés

<sup>9</sup> R. Janardhan, K. Ramamurthy, J.S. Anand, *Polymer Testing*, 1994, 13, P. 397

ensuite dans du THF et une mesure de la taille de chaque échantillon a été réalisée toutes les 10 minutes.

Afin de comparer plus aisément les tailles des différents échantillons, on introduit la variable adimensionnelle  $\theta_i(t)$  avec  $T_{i, max}$  et  $T_{i, min}$ , correspondant respectivement à la taille maximale et à la taille minimale de l'échantillon  $i$  :

$$\theta_i(t) = 100 \times \frac{T_{i,max} - T_i(t)}{T_{i,max} - T_{i,min}}$$

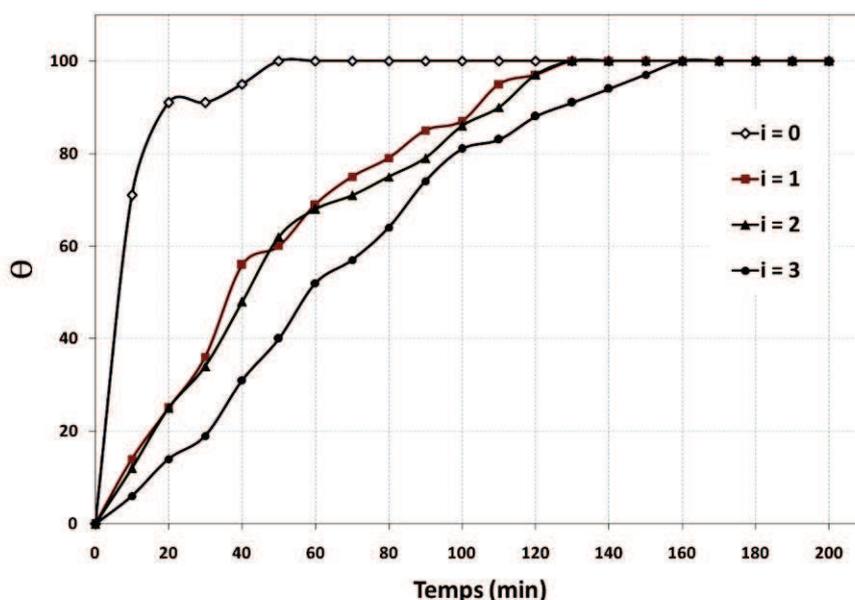
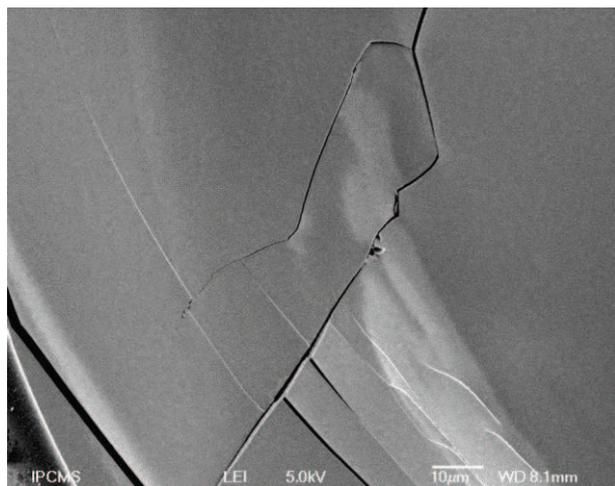


Figure 4.4. Taille  $\theta_i(t)$  de chaque échantillon plongé dans du THF en fonction du temps ( $i$  : nombres de couches protectrices de SIVO 110<sup>TM</sup>).

On constate que le film de SIVO 110<sup>TM</sup> crée une barrière diffusionnelle très efficace au THF (Fig. 4.4.). En effet, sans protection, la mousse de PU atteint 50% de son expansion maximale en seulement 5 min, alors qu'une couche unique de protection permet de retarder ce délai de plus d'une demi-heure. Pour trois couches de protection, ce temps est même supérieur à une heure.

La dilatation exponentielle observée pour une seule couche de protection peut s'expliquer par le fait qu'une couche de SIVO 110<sup>TM</sup> présente inévitablement des « craquelures » (Fig. 4.5.) imputables à l'étape de polymérisation, puisque le support plastique a tendance à se dilater avant de se rétracter lors de la phase de refroidissement, créant ainsi des tensions sur le film de polysiloxane fortement lié à la mousse de PU. Le THF diffuse alors lentement vers le PU à travers ces irrégularités, jusqu'à ce que la tension interne soit telle qu'elle brise le film rigide

de polysiloxane, provoquant alors une diffusion massive du solvant jusqu'au polymère organique, accélérant ainsi le phénomène de gonflement. L'ajout de couches de passivation supplémentaires permet en fait de « colmater » ces fissures, ce qui explique le retardement dans l'augmentation de la taille de la mousse de PU avec un nombre de couche de protection croissant. Au cours de notre étude nous avons utilisé des mousses couvertes de 3 couches de SIVO110<sup>TM</sup> afin d'avoir les mousses les plus étanches.



*Figure 4.5. Image MEB de la mousse de PU couverte par une couche de SIVO 110<sup>TM</sup>. On observe nettement de fines craquelures dans le film permettant au THF d'atteindre le PU.*

## 2.2. Méthode de dépôt du dioxyde de titane sur le PU

Plusieurs méthodes de dépôt de TiO<sub>2</sub> ont été testées afin d'obtenir un bon accrochage de la couche photocatalytique sur la mousse de PU couverte de SIVO110<sup>TM</sup>.

### 2.2.1. Suspension de dioxyde de titane en milieu éthanol ou eau/éthanol

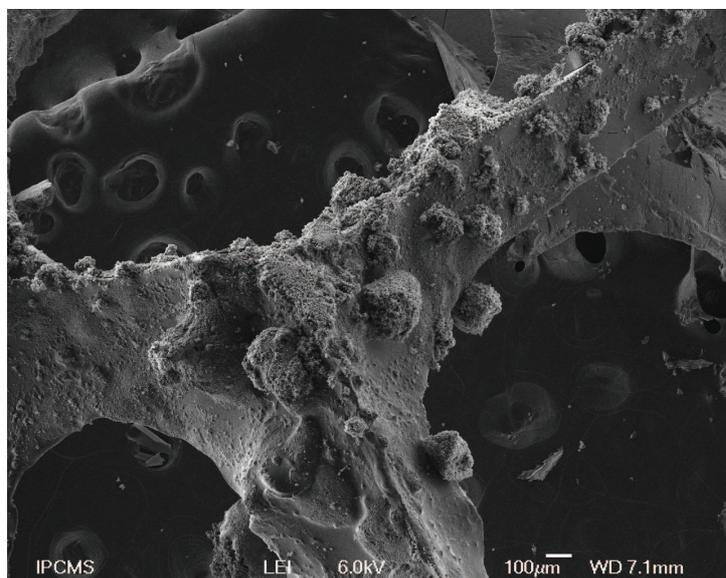
Cette technique est classiquement utilisée dans notre laboratoire pour déposer une couche de dioxyde de titane dans des réacteurs tubulaires en verre.

La suspension a été préparée en ajoutant la quantité souhaitée de TiO<sub>2</sub> dans l'éthanol, cette suspension est ensuite agitée pendant 12 heures avant le dépôt.

Le dépôt est réalisé par trempage de la mousse de PU dans cette suspension suivi d'un séchage à l'air ambiant pendant 12 heures.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une suspension de TiO<sub>2</sub> dans l'éthanol, et nous nous sommes aperçus après séchage que la couche de TiO<sub>2</sub> était fortement craquelée, phénomène certainement dû à une évaporation trop rapide de l'éthanol. Afin de remédier à ce

problème la solution d'éthanol a été remplacée par de l'eau ou par un mélange eau/éthanol. Cependant, il est à noter que la dispersion du  $\text{TiO}_2$  n'est pas homogène sur la surface de la mousse de PU (Fig. 4.6.) avec la formation d'agrégats.

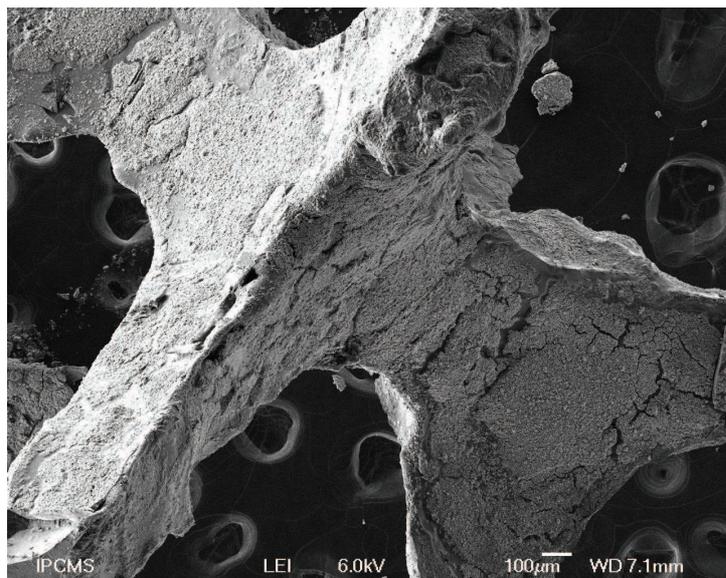


*Figure 4.6. Image MEB de la couche de  $\text{TiO}_2$ -P25 -préparée dans une suspension eau/ éthanol déposée sur la mousse de PU > 4800 $\mu\text{m}$*

Une des raisons de cette non homogénéité peut être expliquée par le caractère hydrophobe de la couche de SIVO 110<sup>TM</sup>, et c'est la raison pour laquelle nous avons décidé par la suite de préparer les suspensions de  $\text{TiO}_2$  dans des solvants ayant une plus forte affinité avec des surfaces hydrophobes.

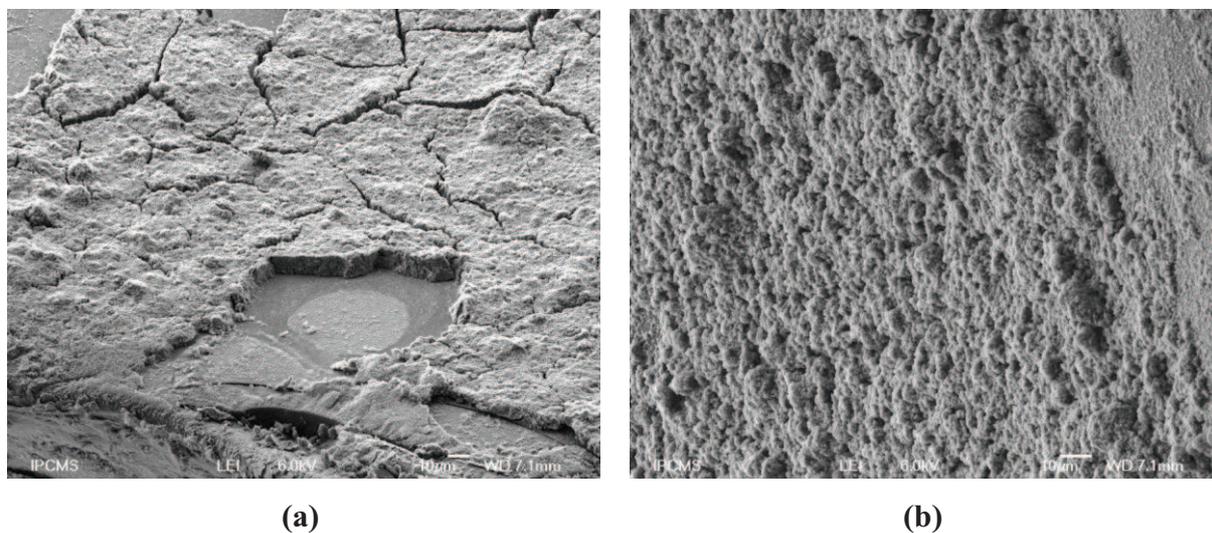
### 2.2.2. Suspension de dioxyde de titane en milieu acétone

Nous avons en suite utilisé l'acétone comme liquide porteur dans une suspension isotherme (refroidie à une température allant de 0 à 4 °C). Les premiers résultats obtenus après séchage à température ambiante semblent montrer un dépôt assez homogène (Fig. 4.7.). Cependant, la présence de nombreuses craquelures est visible (Fig. 4.8. (a)) à cause de l'évaporation trop rapide de l'acétone.



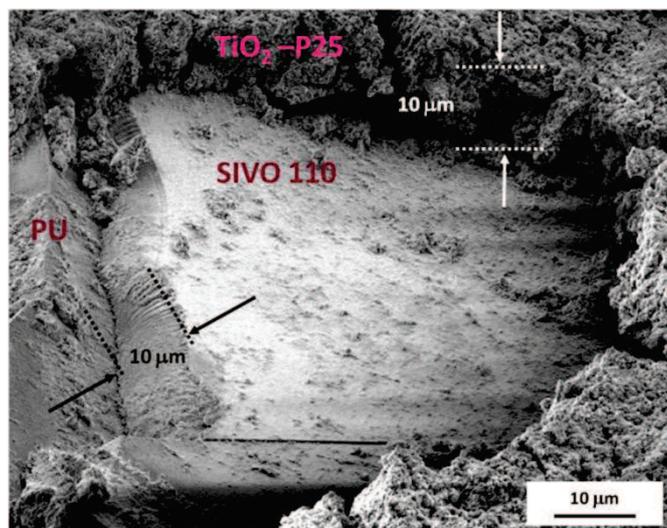
**Figure 4.7.** Image MEB de la couche de  $TiO_2$ -P25 -préparée dans une suspension d'acétone déposée sur la mousse de PU >4800 $\mu m$

Afin de pallier à ce problème d'évaporation du solvant, l'étape de dépôt est réalisée avec une suspension de  $TiO_2$  dans une solution d'acétone isotherme (comme précédemment) mais l'étape de séchage est réalisée à une température également compris entre 0 à 4 °C pendant 30 minutes. Il en résulte un dépôt homogène comme le montre la figure 4.8. (b) et la présence de craquelures semble avoir disparue.



**Figure 4.8.** Image MEB de la couche de  $TiO_2$ -P25 déposée sur la mousse de PU : méthode de dépôt dans l'acétone suivi d'un séchage à température ambiante (a) et dans l'acétone suivi par un séchage à une température comprise entre 0 et 4°C (b). (Suspension 100 g/l ; teneur en  $TiO_2$  : 10%)

La figure 4.9. (à plus fort grossissement) indique que le dépôt n'est malgré tout pas complètement homogène et quelques craquelures demeurent dans la couche de  $TiO_2$ . L'image MEB permet également d'apprécier l'épaisseur des couches de SIVO 110<sup>TM</sup> (de l'ordre de 10  $\mu m$ ) et de  $TiO_2$  (10  $\mu m$  également) sur la surface de la mousse de PU.



**Figure 4.9.** Image de MEB de la mousse de PU, couverte par le polysiloxane (SIVO-110) et de TiO<sub>2</sub>-P2, les trois couches sont distinguables sur la photo. (Suspension 100 g/l ; teneur en TiO<sub>2</sub> : 10%)

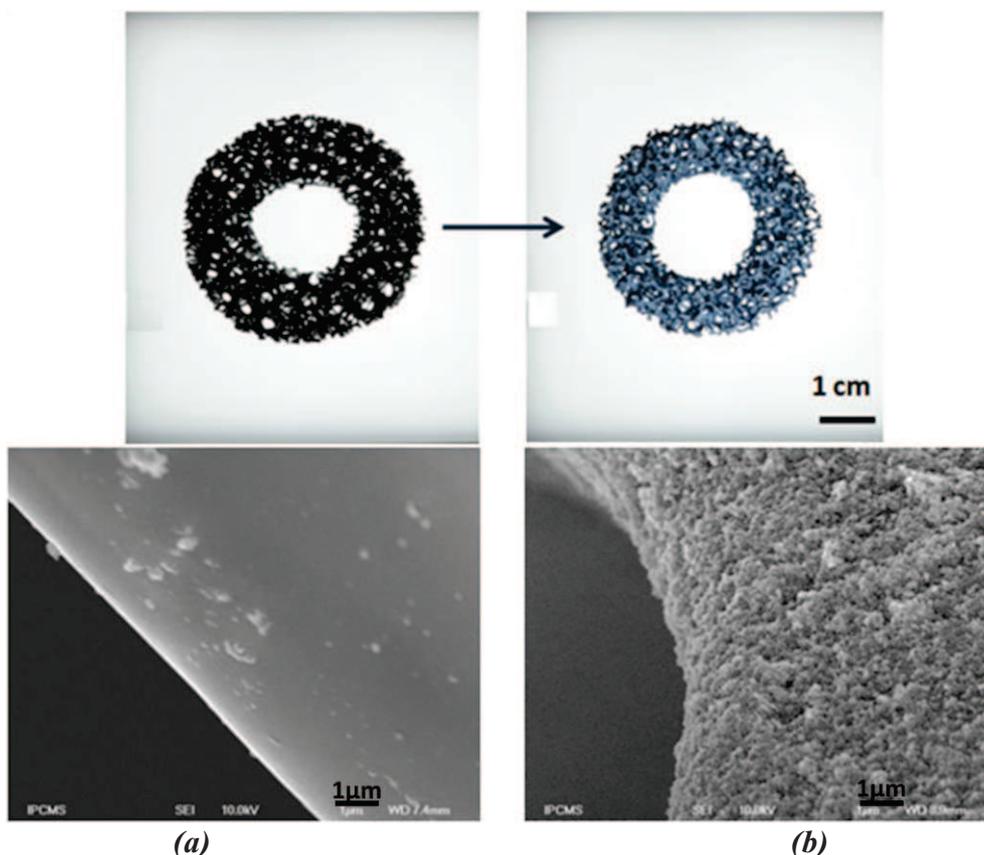
### 3. Dépôt sur mousse de carbone

L'utilisation de mousse alvéolaire de carbone comme support pour le TiO<sub>2</sub> a été récemment brevetée<sup>10</sup> et publiée<sup>11</sup> au laboratoire. La technique de dépôt est la même que précédemment, à savoir en milieu éthanol ou eau/ éthanol. Le problème lié à l'hydrophobicité du support est moins sensible sur une mousse de carbone que sur celle de PU, recouverte d'une couche de polysiloxane, compte tenu du fait de la présence de nombreuses fonctions oxygénées sur la surface de la mousse de carbone comme décrit dans le chapitre précédent. L'utilisation de l'éthanol comme liquide porteur semble plus judicieux dans le sens où, comme nous l'avons détaillé dans l'annexe 2, la taille des particules de TiO<sub>2</sub> en suspension est nettement plus faible et plus apte à former des dépôts homogènes, cependant comme dans le cas des mousses de PU, l'évaporation rapide de l'éthanol entraîne la formation de craquelures.

L'utilisation d'un mélange équimolaires eau/ éthanol comme liquide porteur s'est, quant à lui, révélé très performant pour le dépôt de TiO<sub>2</sub> comme le montre la figure 4.10. ; le dépôt est dans ce cas très homogène et surtout ne présente quasiment aucune craquelure. Comme dans le cas précédent, l'épaisseur du dépôt est typiquement de l'ordre de 10 μm.

<sup>10</sup> C. PHAM HUU, N. KELLER, M.J. LEDOUX MARC, V. KELLER, D. BEGIN, M. GRANDCOLAS, I. JANOWSKA, Sh. HAJESMAILI, *Université de Strasbourg, France, FR2935908, en cours d'extension PCT.*

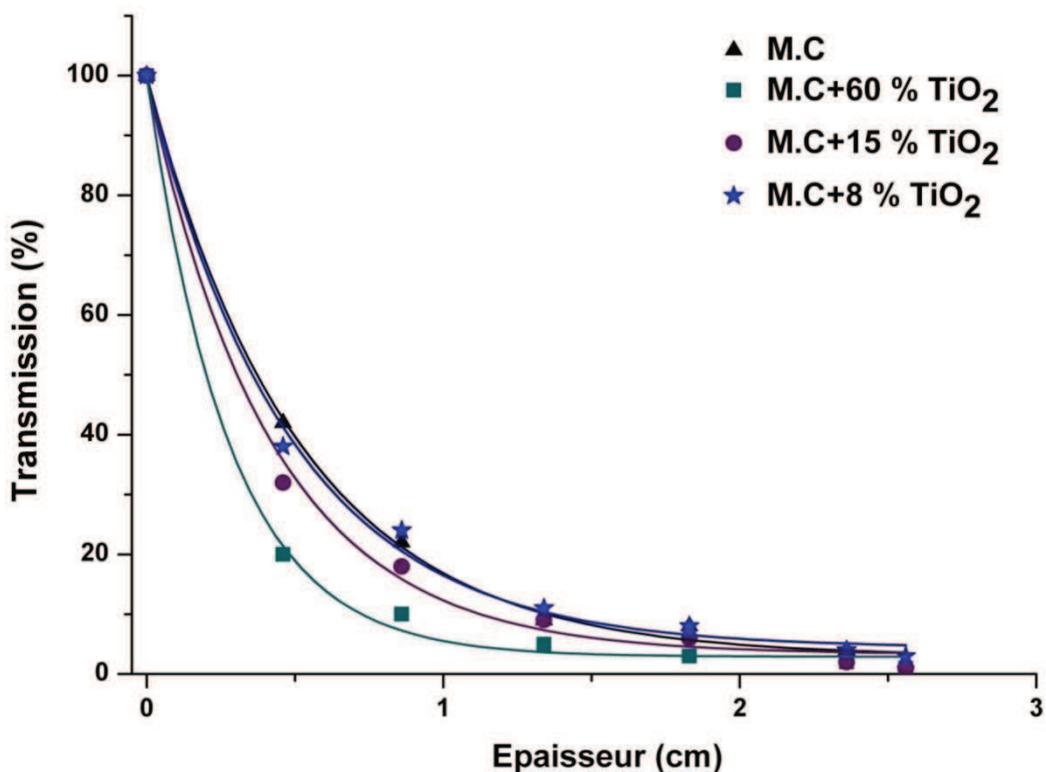
<sup>11</sup> Sh. Hajiesmaili, S. Josset, D. Bégin, C. Pham-Huu, N. Keller, V. Keller, *Applied Catalysis A: General, 2010, 382, P. 122*



**Figure 4.10.** Photos et Images MEB de la mousse de carbone (a) et la mousse de carbone après dépôt de  $\text{TiO}_2$  (b) (Suspension 140 g/l ; teneur en  $\text{TiO}_2$  : 15%)

### 3.1. Transmission de la lumière

Nous avons utilisé le même dispositif expérimental que dans le chapitre III pour évaluer le rôle du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur la transmission de la lumière. Pour des dépôts avec de faibles quantités de  $\text{TiO}_2$  (8% en masse), l'influence du dépôt est négligeable comme le montre la figure 4.11.: on peut facilement imaginer que l'épaississement des ponts de la mousse suite au dépôt du  $\text{TiO}_2$  est facilement compensé par le fait que la couleur noire initiale de la mousse de carbone s'éclaircit nettement après le dépôt (Fig. 4.11.), ce qui est favorable à la transmission de la lumière. Néanmoins en augmentant la quantité de  $\text{TiO}_2$  (15%) l'épaisseur de dépôt commence à influencer sur la transmission de la lumière et entraîne une diminution de cette dernière, diminution encore plus marquée avec un taux de  $\text{TiO}_2$  de 60%. Pour de tels taux, le dépôt n'est pas toujours homogène, et on assiste parfois à des phénomènes de bouchage d'alvéoles, d'où une nette diminution de la transmission de la lumière.



**Figure 4.11.** Transmission de la lumière à travers la mousse de carbone et la mousse de carbone recouverte de différents teneurs de TiO<sub>2</sub>-P25 (8%, 15%, 60%)

### 3.2. Diffraction des rayons X (XRD)

Les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la mousse de carbone initiale et celles recouvertes avec différentes quantités de TiO<sub>2</sub> sont présentés sur la figure. 4.12.

En absence de TiO<sub>2</sub>, le diagramme de diffraction des rayons X est typique de celui d'un carbone amorphe avec deux larges pics de diffraction situés vers 22 et 44 degrés. Les pics de diffraction liés à la présence du TiO<sub>2</sub> sont bien mis en évidence à partir des taux de TiO<sub>2</sub> déposé supérieurs à 17% (massique), et plus clairement identifiés pour le taux de 66%.

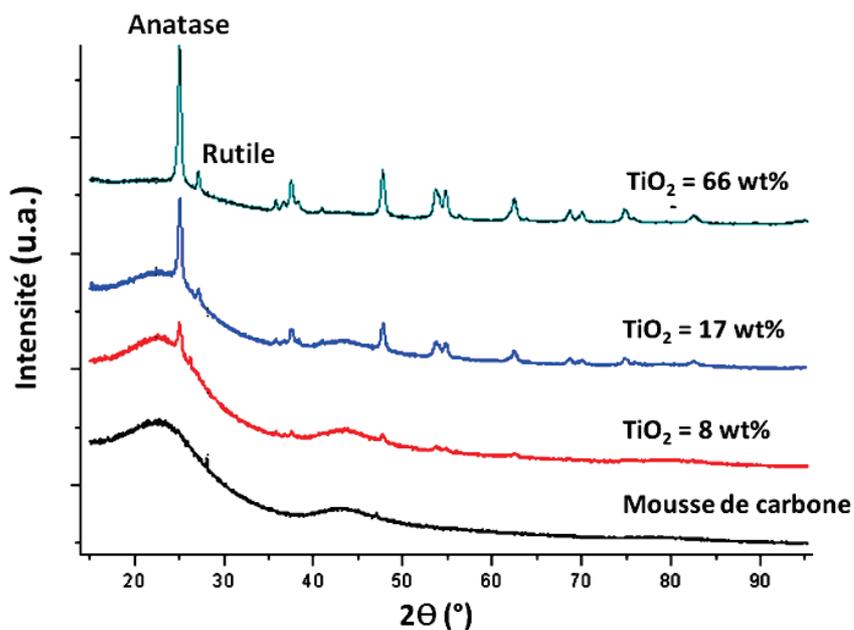


Figure 4.12. Diffraction des rayons X pour les différentes teneurs de  $\text{TiO}_2$  sur la mousse de carbone

### 3.3. Mesure de surface spécifique

La mesure de la surface spécifique a été effectuée sur les échantillons ayant trois concentrations différentes en  $\text{TiO}_2$  (Tableau 4.1.). Comme attendu, la mousse de carbone ne présente pas de surface spécifique mesurable et la surface spécifique du composite augmente avec la concentration de  $\text{TiO}_2$  dans le composite. Ce résultat est en parfait accord avec la surface de  $\text{TiO}_2$  de départ ( $56 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Teneur en $\text{TiO}_2$ -P25 (%)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0	Non mesurable
8	10
17	18
66	37

Tableau 4.1. Surface spécifique mesurée par le BET pour les différentes teneurs de  $\text{TiO}_2$ -P25 déposées sur la mousse de Carbone

## 4. Dépôt sur mousse de $\beta$ -SiC

L'utilisation de la mousse de  $\beta$ -SiC comme support de photocatalyseur a déjà été étudiée dans les travaux de Rodriguez et al.<sup>12</sup> et Kouamé et al.<sup>13</sup>

Dans le travail présenté par Rodriguez, trois suspensions différentes en  $\text{TiO}_2$ -P25 dans l'eau, avec et sans structurant, aux différents pH ont été préparées et caractérisées. Puis ces suspensions ont été déposées sur trois supports différents: un nid d'abeille en cordiérite, une plaque en acier inoxydable et une mousse de  $\beta$ -SiC. Les résultats ont montré que les suspensions ayant des structurants sont plus stables mais leurs dépôts s'accrochent moins bien sur les supports par rapport à celui sans structurant. Les résultats de l'oxydation photocatalytique de nitrate en milieu aqueux ont montré que le dépôt de  $\text{TiO}_2$ -P25 préparé par une suspension aqueuse sans structurant et sans traitement thermique est plus active que les autres dépôts pour la dégradation de nitrate.

Le but du travail de Kouamé et al. a été d'optimiser le dépôt du  $\text{TiO}_2$  sur la surface de  $\beta$ -SiC pour pouvoir être ensuite utilisé comme photocatalyseur pour les traitements de dépollution en milieu aqueux. Le test photocatalytique choisi a été la dégradation de Diuron (herbicide). Dans cette étude la méthode de synthèse de  $\text{TiO}_2$  par voie sol gel a été choisie pour synthétiser directement le  $\text{TiO}_2$  sur la surface de  $\beta$ -SiC. Afin d'optimiser l'adhérence du dépôt, plusieurs paramètres comme le ratio entre l'acide acétique et le  $\text{TiO}_2$  et la température de calcination ont été modifiés. La dégradation photocatalytique du Diuron en milieu aqueux a donné le meilleur résultat pour un ratio acide acétique /  $\text{TiO}_2$  de 18,5 (rapport volumique) et une température de calcination de 450 °C.

Les disques de mousse de  $\beta$ -SiC fournis par la société SICAT<sup>14</sup> étant pleins, il a fallu dans un premier temps creuser mécaniquement en leur milieu un trou de 18 cm, afin de pouvoir faire passer la lampe UV-A au cours de l'étape suivante.

Les résultats obtenus dans le Chapitre III ont indiqué que la surface du SiC est recouverte par une fine couche amorphe constituée par le SiC, le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ . Comme dans le cas des mousses de carbone, la présence de fonctions de surface oxygénées va rendre quelque peu hydrophile un matériau (SiC) habituellement hydrophobe.

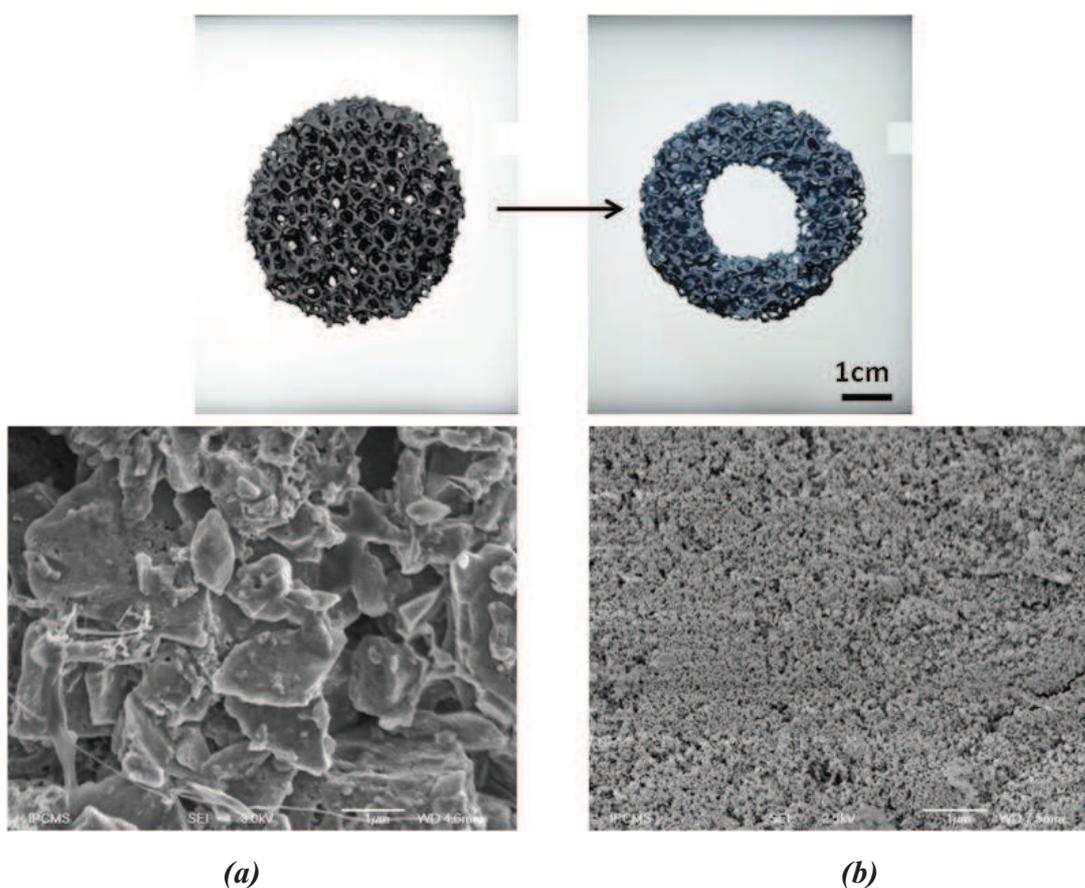
---

<sup>12</sup> P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, M.A. Al Sawad, *Applied catalysis A*, 2009, 360, P. 154

<sup>13</sup> N. Kouamé, D.Robert, V.Keller, N. Keller, C.Pham, P.Nguyen, *Catalysis today* 2011, 161, P. 3

<sup>14</sup> <http://www.sicatcatalyst.com/>

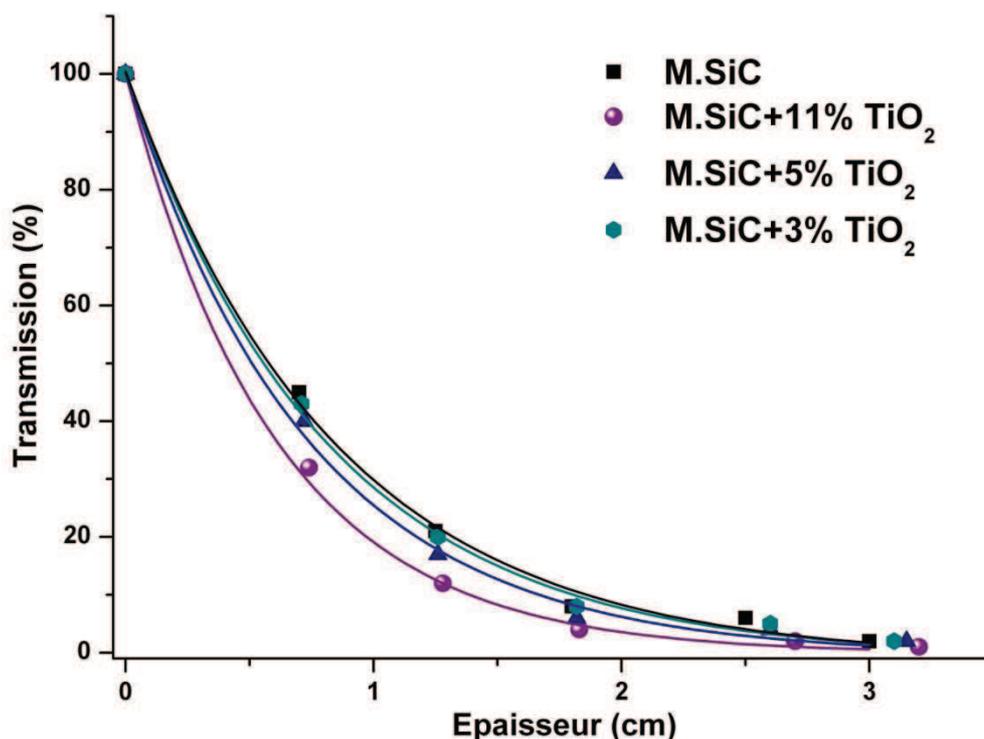
Compte tenu de ces caractéristiques de surface du support, le dépôt de la couche photocatalytique a été effectué avec une solution binaire (eau/éthanol en volume équivalent). L'image ci-dessous (Fig. 4.13.) représente les photos de la mousse de  $\beta$ -SiC (Fig. 4.14. a) et la même mousse avec un dépôt du  $\text{TiO}_2$ -P25 (Fig. 4.14. b). Le dépôt du  $\text{TiO}_2$ -P25 sur la mousse  $\beta$ -SiC observé dans l'image a été fait à partir d'une suspension de 200 g/l de  $\text{TiO}_2$ . Cette quantité de  $\text{TiO}_2$  est une quantité optimale qui donne un dépôt assez homogène et une bonne accroche de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la mousse de  $\beta$ -SiC comme le montre l'image MEB. De plus, la rugosité de surface du carbure de silicium qui rappelle le a une surface spécifique comprise entre 20 et 45  $\text{m}^2/\text{g}$  permet certainement un meilleur accrochage du photocatalyseur.



**Figure 4.13.** Photos et images de MEB de la mousse de SiC (a) et la mousse de SiC après dépôt du  $\text{TiO}_2$  (b) (Suspension 200 g/l ; teneur en  $\text{TiO}_2$  5%)

## 4.1. Transmission de la lumière

La Figure 4.14. représente la transmission de la lumière mesurée pour la mousse de  $\beta$ -SiC et la même mousse recouverte avec différents teneurs de  $\text{TiO}_2$  (3%, 5% et 11%). Comme précédemment avec la mousse de carbone, les faibles teneurs de  $\text{TiO}_2$  n'ont quasiment aucune influence sur la transmission de la lumière. D'une part, le dioxyde de titane remplit la porosité (macroporosité) du carbure de silicium et d'autre part le contraste entre la couleur du carbure de silicium et celle du dioxyde de titane est beaucoup moins marqué qu'avec la mousse de carbone vue précédemment. Enfin, pour un taux de  $\text{TiO}_2$  de 11% on commence à observer une plus nette diminution de la transmission de la lumière. Il faut néanmoins tenir compte de la densité du carbure de silicium ( $3,2 \text{ g/cm}^3$ ) qui est nettement supérieure à celle du carbone ( $2,2 \text{ g/cm}^3$  dans le cas du graphite, et donc beaucoup plus faible dans le cas d'une mousse de carbone qui est constituée de carbone amorphe).



**Figure 4.14.** Transmission de la lumière à travers la mousse de  $\beta$ -SiC et la mousse de  $\beta$ -SiC recouverte de différents teneurs de  $\text{TiO}_2$ -P25 (3%, 5%, 11%)

## 4.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur la mousse de  $\beta$ -SiC et les mousses de  $\beta$ -SiC recouvertes de différentes quantités de  $\text{TiO}_2$  sont présentés sur la figure 4.15. .

En absence de  $\text{TiO}_2$ , le diagramme est typique d'une mousse de  $\beta$ -SiC avec un pic principal situé vers 36 degrés, on commence ensuite à voir le pic de l'anatase pour des taux de  $\text{TiO}_2$  supérieurs à 6% (massique). Le pic du rutile reste quant à lui très faible, mais il faut rappeler que le taux de rutile dans le  $\text{TiO}_2$ -P25 n'est que de 20%.

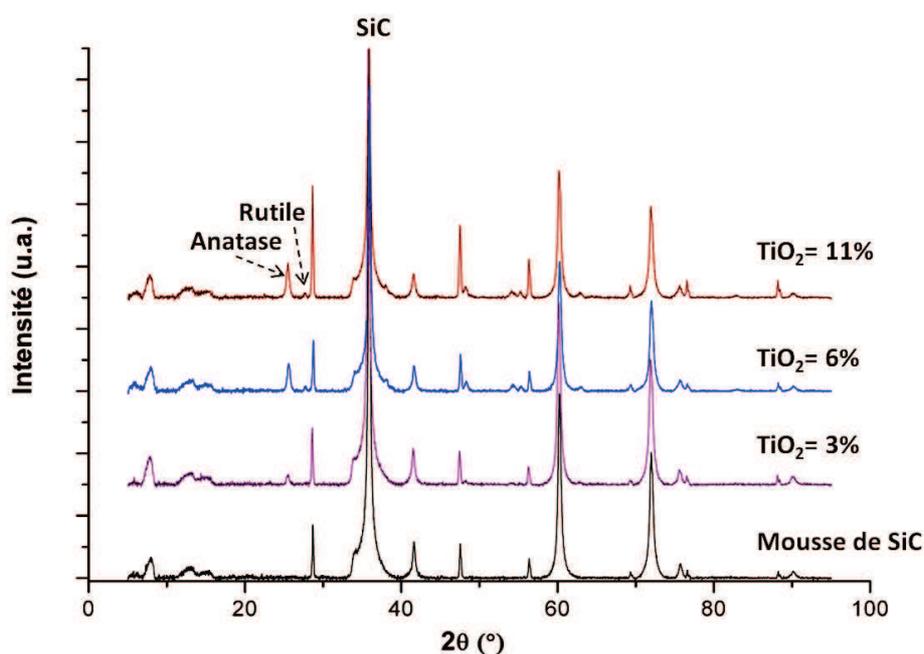


Figure 4.15. Diffraction des rayons X pour les différents teneurs de  $\text{TiO}_2$  sur la mousse de  $\beta$ -SiC

## 4.3. Mesure de surfaces spécifiques

Les valeurs de surface spécifique des différents composites sont présentées dans le Tableau 4.2. La surface spécifique mesurée pour la mousse de  $\beta$ -SiC de SICAT est de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ . Par contre, la surface spécifique de la même mousse couverte avec 2,7 % de  $\text{TiO}_2$ -P25 est réduite à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette diminution vient de l'obturation des porosités de la mousse de  $\beta$ -SiC par les particules de  $\text{TiO}_2$ -P25. La surface spécifique du composite augmente ensuite pour des composites ayant une charge de  $\text{TiO}_2$  plus élevée.

Teneur en $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (%)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0	20
2,7	10
4,9	24
10	25
30	33

**Tableau 4.2.** Surface spécifique mesurée par le BET pour les différentes teneurs de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  déposé sur la mousse de SiC

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre la couche photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur les trois mousses alvéolaires tridimensionnelles. La couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur chaque mousse en la trempant dans une suspension de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Cette méthode a été optimisée pour chaque mousse en prenant en compte les propriétés de leurs surfaces des mousses.

Avant de faire le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur la mousse de polyuréthane, une étape de protection contre la lumière UV-A a été effectuée, en déposant 3 couches d'un film dense et homogène de polysiloxane. Ensuite les suspensions de  $\text{TiO}_2$  avec différents liquides porteurs comme l'éthanol, un mélange eau/éthanol et l'acétone ont été testées pour faire le dépôt. Finalement l'acétone a été choisie pour préparer la suspension de  $\text{TiO}_2$ . Le choix d'acétone est dû à son affinité avec des surfaces hydrophobes comme la surface de polysiloxane. Le meilleur dépôt de  $\text{TiO}_2$  a été obtenu en utilisant cette suspension préparée à froid et aussi le séchage du dépôt à froid.

Pour déposer la couche de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sur la mousse de carbone, la suspension de  $\text{TiO}_2$  préparée avec un mélange eau/éthanol a été choisie, du fait du caractère moins hydrophobe de la mousse de carbone. Les mesures de la transmission de la lumière sur la mousse de carbone recouverte par le  $\text{TiO}_2$  ont montré que pour les teneurs faibles de  $\text{TiO}_2$ , il n'y a pas le changement sur la transmission de la lumière. Cependant en augmentant la teneur du  $\text{TiO}_2$ , l'épaisseur du dépôt influence la transmission de la lumière et entraîne une diminution de cette dernière. Finalement les analyses de diffraction des rayons X et de surface spécifique ont été effectuées sur la mousse de carbone sans et avec différentes teneurs de  $\text{TiO}_2$ .

Dans le cas de la mousse de  $\beta$ -SiC, la suspension choisie pour faire le dépôt est identique à celle utilisée pour la mousse de carbone. Ici aussi, les éléments hydrophiles comme  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  présents sur la surface de la mousse ont permis l'utilisation du mélange eau/éthanol. Les mesures de la transmission de la lumière, comme dans le cas des mousses de carbone varient peu en fonction du faible taux de  $\text{TiO}_2$  et globalement moins dans le cas du SiC ce qui est certainement à attribuer à sa surface spécifique nettement plus élevée et au fait que la mousse initiale ( $\beta$ -SiC) est beaucoup moins foncée que la mousse de carbone.

# Chapitre V.

## Dégradation photocatalytique du méthanol en phase gazeuse

*This chapter discusses the gas phase photocatalytic degradation of methanol using the photocatalytic reactors. The main goal is to evaluate the influence of the nature of tridimensional alveolar foams, as support of TiO<sub>2</sub>, on the photocatalytic gas phase reactions like methanol degradation.*

*The performance, for the above mentioned reaction, of reactor filled with the foams (Polyurethane, Carbon and Beta Silicon Carbide) will be compared to the classical tubular “wall-coated” reactor and the one filled with commercial photocatalytic media.*

*Most of the photocatalytic tests are carried out as a function of the TiO<sub>2</sub> amount and occasionally as a function of the total flow rate (residence time and linear velocity) or the methanol concentration. The work conditions including the length of the reactor, the flow rate or the concentration of methanol, varies depending on the reactor specificity and the goal of the test.*

## 1. Introduction

Les industries qui utilisent le bois comme matière première fabriquent en grande quantité des produits à base de cellulose de bois qui seront ensuite convertis en « produits finis » comme le papier et divers produits chimiques par exemple. Lors de la conversion du bois en pâte de cellulose des composés organiques naturellement présents dans le bois ou produits lors du processus de conversion comme le méthanol<sup>1</sup>, sont relâchés dans l'air et l'eau<sup>2</sup>. En 1998, l'« US Environmental Protection Agency » (US EPA) fut à l'origine d'une réglementation sur la production de tous les produits issus du bois, appelée « cluster rule »<sup>3</sup>. Cette initiative avait pour but de réduire assez drastiquement le rejet de ces composés organiques appelés aussi « hazardous air pollutants » (HAPs), produits dangereux pour la santé et l'environnement. Dans cette réglementation, le méthanol est le composé organique volatil à traiter en priorité : ce sont ainsi plus de 44000 tonnes de méthanol qui sont relâchées chaque année dans l'air, ce qui représente plus de 70% des HAPs produits dans ce type d'industrie<sup>4</sup>. Parmi les risques encourus sur la santé en présence de méthanol, on peut citer par exemple des dommages au système nerveux, des irritations d'origine respiratoire ou le cancer<sup>5</sup>. Afin d'éviter l'impact potentiel du méthanol sur l'environnement et sur la santé, le « cluster rule » préconise la mise en œuvre de tous les moyens technologiques disponibles pour contrôler et traiter un volume élevé de méthanol (4,7-14 normal mètre cube par seconde (Nm<sup>3</sup>/s)) avec une concentration faible (normalement moins de 20% inférieure à la limite d'explosion d'un mélange de gaz ou moins de 12,000 ppmv du méthanol) (HVLC).

Le méthanol est aussi un des principaux polluants de l'air intérieur<sup>6</sup> à l'instar du formaldéhyde (dont la composition chimique est très proche) qui est aussi un des polluants majeurs de l'air intérieur<sup>7</sup>. Le formaldéhyde est difficile à quantifier car sa calibration (dans une chromatographie en phase gazeuse tout comme par spectrométrie de masse) est une étape assez complexe comme déjà expliqué dans le chapitre II et c'est une des raisons pour laquelle

---

<sup>1</sup> C. W. Babbitt, A. Pacheco, A. S. Lindner, *Bioresource Technology*, 2009, 100, P.6207

<sup>2</sup> A. Someshwar, J. Pinkerton, *Wood processing industry. In: Air Pollution Engineering Manual. Air and Waste Management Association, New York, 1992*. P. 835

<sup>3</sup> <http://water.epa.gov/scitech/wastetech/guide/pulppaper/cluster.cfm>

<sup>4</sup> US Environmental Protection Agency (US EPA), 2004. Toxics Release Inventory (TRI). [www.epa.gov/tri](http://www.epa.gov/tri) (accessed 10.07.04)

<sup>5</sup> *US Environmental Protection Agency (US EPA), 1998*. 40 CFR Part 63: National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Category: Pulp and Paper Production; Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards: Pulp, Paper, and Paperboard Category, vol.63, no. 72. Federal Register, April 15, 1998.

<sup>6</sup> R. J. Nelson, Ch. L. Flakker, D. S. Muggli, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 69, P.189

<sup>7</sup> DK Sari, S. Kuwahara, Y. Tsukamoto, *Brain research*, 2004, 1013, P 107

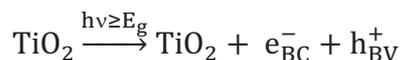
nous avons choisi d'étudier la dégradation photocatalytique du méthanol. De plus, la réaction de dégradation photocatalytique du méthanol passe partiellement par un réactif intermédiaire qui n'est autre que le "formaldéhyde" avant la minéralisation totale en CO<sub>2</sub> : il est donc clair que si la dégradation totale du méthanol est possible, celle du formaldéhyde le sera au moins tout autant.

La dégradation du méthanol est à l'heure actuelle étudiée par de nombreuses et différentes approches dont la photocatalyse<sup>6,8,9,10</sup>, et dans ce chapitre nous étudierons plus particulièrement l'influence de la nature mais aussi de la morphologie des mousses tridimensionnelles alvéolaires (recouvertes avec le TiO<sub>2</sub>-P25) sur la dégradation photocatalytique du méthanol en phase gazeuse. En plus de la partie « matériaux », l'optimisation des conditions expérimentales sera également abordée, à savoir la longueur du réacteur, le débit du flux réactionnel, et la concentration du méthanol à traiter dans le mélange initial.

## 1.2. Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du méthanol

Le mécanisme de dégradation du méthanol (en dioxyde de carbone et eau) suit deux différentes voies selon la présence ou non d'humidité. Les différents procédés de la dégradation du méthanol (selon la présence ou non d'eau), ses intermédiaires et ses sous produits de la dégradation sont détaillés dans les deux paragraphes suivant et ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches<sup>11,12,13,14</sup>.

Rappelons auparavant que sous irradiation le TiO<sub>2</sub> permet la création d'une paire d'électrons-trous selon le schéma ci-dessous :



<sup>8</sup> R. M. Alberici, W.F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 14, P. 55

<sup>9</sup> S. B. Kim, H. T. Hwang, S. C. Hong, *Chemosphere*, 2002, 48, P. 437

<sup>10</sup> D. S. Muggli, M. J. Odland, L. R. Schmidt, *Journal of Catalysis*, 2001, 203, P. 51

<sup>11</sup> T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, K. Hashimoto, *Environmental Science & Technology*, 1998, 32, P. 3831

<sup>12</sup> R. Gao, J. Stark, d.W. Bahnemann, J. Rabini, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148, P. 387

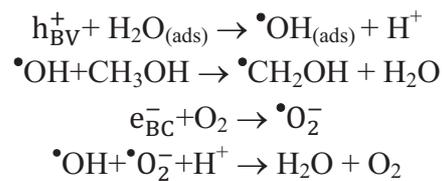
<sup>13</sup> S. Goldstein, D. Behar, J. Rabini, *J. phys. chem. C*, 2008, 112, P. 15134

<sup>14</sup> K. Ubolchonlakate, L. Sikong, T. Tontai, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10, P. 7522

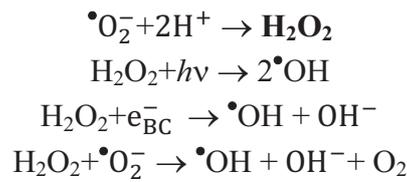
avec formation de radicaux libres tels que  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$  ou  $\bullet\text{O}_2$  etc.

### 1.2.1. Mécanismes de dégradation du méthanol en présence d'humidité

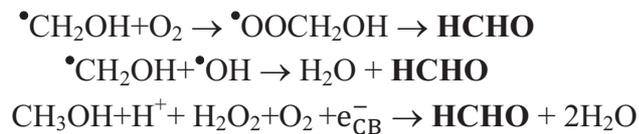
En présence d'humidité, la transformation du méthanol en produit final ( $\text{CO}_2$ ) se décompose en plusieurs étapes qui sont résumées ci-dessous :



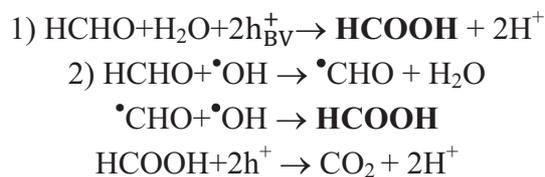
simultanément, il y a production et disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



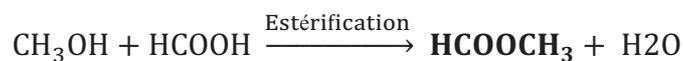
et également production du formaldéhyde :



avec production et dégradation de l'acide formique :

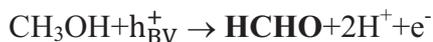


Enfin on obtient également la formation d'un sous produit, le méthyle formate :

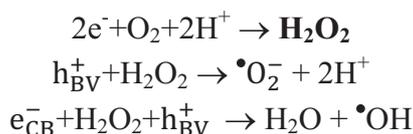


### 1.2.2. Mécanismes de dégradation du méthanol en absence d'humidité

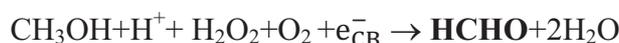
Ici l'interaction du trou se fait directement avec le méthanol avec production du formaldéhyde :



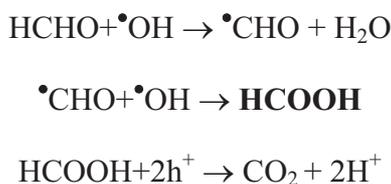
comme précédemment, il y a production et disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



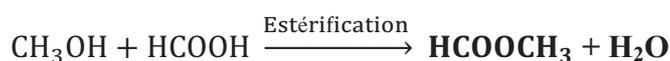
avec comme deuxième possibilité la production du formaldéhyde :



suivie de la production et de la dégradation de l'acide formique :



enfin, formation le méthyle formate comme sous produit :



La présence de l'eau diminue le taux de dégradation du méthanol. Cette diminution est due à une compétition d'adsorption entre l'eau et des alcools (comme le méthanol) sur le  $\text{TiO}_2$ . Ceci diminue l'accessibilité des molécules de méthanol aux sites d'adsorption du  $\text{TiO}_2$  et influe sur le taux de la dégradation, comme déjà confirmé dans le cas de l'éthanol<sup>15</sup>, d'où notre choix de travail en milieu sec.

<sup>15</sup> E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J.Peral, *Catalysis Today*, 2002, 76, P. 259

## 2. Résultats

La dégradation photocatalytique du méthanol en phase gazeuse a été effectuée dans un pilote fonctionnant en mode mono-passage, et en utilisant des réacteurs tubulaires de diamètre 4 cm garnis avec différentes mousses tridimensionnelles alvéolaires recouvertes de TiO<sub>2</sub>-P25. La comparaison a été faite entre ces réacteurs « garnis » et les réacteurs tubulaires de même configuration "wall-coated" et parfois avec les réacteurs garnis avec des médias photocatalytiques commerciaux comme le Quartzel® et l'Ahlstrom™.

Les conditions de travail comme la longueur du réacteur, le débit (donc le temps de résidence et la vitesse linéaire) et la concentration du méthanol à traiter ont notamment été étudiées.

### 2.1. Mousse de Polyuréthane (PU)

La dégradation photocatalytique du méthanol en phase gazeuse a été effectuée afin d'évaluer l'efficacité des réacteurs garnis avec la mousse de PU >4500 µm (recouverte de TiO<sub>2</sub>) de longueur 26 cm et de diamètre 4 cm.

La surface géométrique de ce réacteur garni avec la mousse de PU a été calculée en utilisant la valeur obtenue par rapport au premier calcul approximatif déjà effectué dans notre laboratoire par Josset et al.<sup>16</sup>. Dans ce travail, la valeur obtenue pour 1 cm<sup>3</sup> de mousse de PU est de 3,1 ± 0,1 cm<sup>2</sup> ce qui donne une surface effective de 310 m<sup>-1</sup> (exprimé en m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>). En prenant en compte le volume de notre réacteur qui est de 274,3 cm<sup>3</sup>, la surface géométrique sera de 850,3 cm<sup>2</sup>.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en fonction de la quantité de TiO<sub>2</sub> déposée sur la mousse de PU. Parallèlement, une comparaison a été faite en utilisant un réacteur tubulaire de même configuration "wall-coated" ayant une surface géométrique de 326,6 cm<sup>2</sup> (également en fonction de la quantité de TiO<sub>2</sub>).

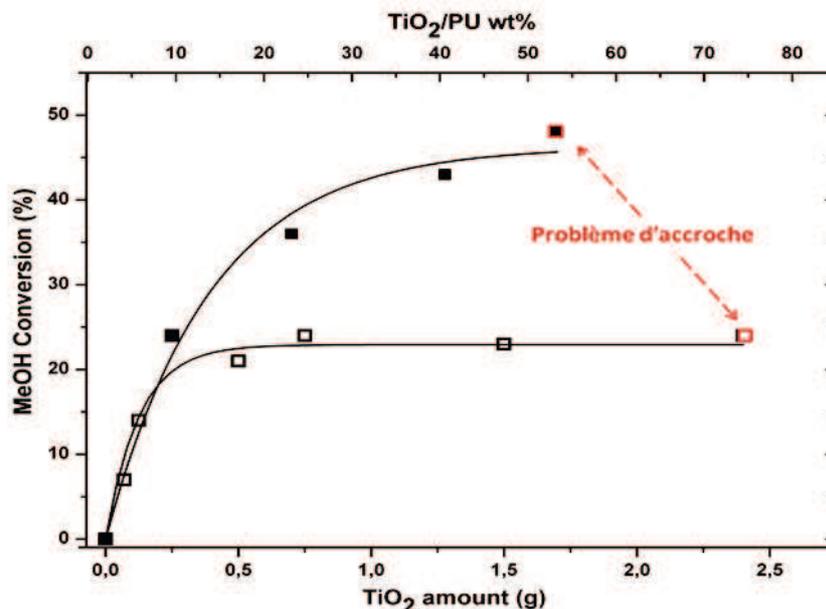
Pour ces tests, le débit total est de 4,3 L/min (correspondant à une vitesse linéaire (v) de 7 cm/s et à un temps de contact (τ) de 4 s) et la concentration en méthanol est de 1200 ppm. Le protocole général des tests photocatalytiques est beaucoup plus détaillé dans le chapitre II.

Avant les premières mesures, des tests « blancs » ont été réalisés sur les deux supports sans TiO<sub>2</sub> afin de s'affranchir des potentielles activités photocatalytiques de la mousse de PU seule

---

<sup>16</sup> S. Josset, Sh. Hajiesmaili, D. Begin, D. Edouard, C. Pham-Huu, M.C. Lett, N. Keller, V. Keller, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175, P. 372

ou en présence de SIVO 110<sup>TM</sup> et de la paroi du réacteur. Il s'avère qu'aucune activité n'a été observée ni avec le support de la mousse de polyuréthane, ni avec le réacteur tubulaire seul.



**Figure 5.1.** Dégradation photocatalytique du méthanol en fonction de la quantité de TiO<sub>2</sub> pour un réacteur tubulaire "wall-coated" (□) de longueur 26 cm et de diamètre 4 cm et pour le réacteur (de même configuration) garni avec la mousse de PU (■)

La figure 5.1. représente la courbe des résultats de la dégradation photocatalytique du méthanol pour les deux différents types de réacteurs en fonction de la masse de TiO<sub>2</sub>. Dans le cas d'un réacteur tubulaire " wall-coated", le flux contenant des vapeurs de méthanol doit effleurer la paroi du réacteur afin d'être en contact avec la couche de TiO<sub>2</sub>. Ce type de réacteur fonctionne en mode "lit léché".

La dégradation du méthanol en fonction de la masse de TiO<sub>2</sub> pour le réacteur tubulaire "wall-coated" est en accord avec le diagramme déjà mentionné dans la littérature<sup>17</sup>. Au début, l'activité photocatalytique augmente linéairement avec une masse croissante de TiO<sub>2</sub> avant de se stabiliser. La conversion maximale de méthanol correspond à une valeur de 24% est atteinte pour une quantité de 0,75g de TiO<sub>2</sub> (soit 2,29 mg/cm<sup>2</sup>). Cette quantité est la quantité critique pour laquelle un maximum de particules de TiO<sub>2</sub> sont illuminées par les UV-A (pour un flux et une concentration donnée de méthanol). Pour les quantités supérieures, un effet d'écran se produit : une partie des particules de TiO<sub>2</sub> se trouvant en profondeur de la couche de TiO<sub>2</sub> est masquée par les particules situées au dessus, et deviennent donc inutiles. Par

<sup>17</sup> J.M. Herrmann, *Topic in Catalysis*, 2005, 34, P. 49

conséquent, l'augmentation de la quantité de  $\text{TiO}_2$  n'a plus d'influence sur la conversion de méthanol et la courbe de la dégradation atteint un plateau.

En plus au delà de 2,4 g ( $7\text{mg/cm}^2$ ) de  $\text{TiO}_2$  (le dernier point sur la courbe), la couche de  $\text{TiO}_2$  ne tient plus sur la paroi intérieure du réacteur tubulaire "wall-coated" en pyrex. A ce stade, la couche de  $\text{TiO}_2$  commence alors à se décrocher et tomber parfois au milieu du réacteur ou sur la lampe. Ce problème engendre des erreurs sur les résultats des tests photocatalytiques car les particules de  $\text{TiO}_2$  qui sont directement en contact avec la lampe deviennent très actives et faussent par conséquent les résultats.

Dans le cas du réacteur garni avec la mousse de PU, la courbe se superpose avec la précédente jusqu'à une valeur du taux de conversion de l'ordre de 20% (valeur proche de la valeur maximale obtenue dans le cas du réacteur tubulaire " wall-coated"). A ce stade, la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée sur la mousse est de 0,25 g soit  $0,88\text{ mg/cm}^2$  si l'on tient compte de la surface géométrique de la mousse de PU introduite dans le réacteur ( $850,3\text{ cm}^2$  soit 3 fois plus que celle du réacteur tubulaire "wall-coated",  $326,6\text{ cm}^2$ ). A ce stade il est clair que le taux de recouvrement n'est pas optimal, en témoigne l'augmentation croissante du taux de conversion du méthanol qui atteint un maximum de 50% pour une masse de  $\text{TiO}_2$  de 1,7g (soit  $2,24\text{ mg/cm}^2$ ) : malheureusement, le problème d'accrochage (malgré la présence du SIVO 110<sup>TM</sup>) apparaît beaucoup plus tôt que dans le cas du réacteur en pyrex (pour une densité de surface de  $2,24\text{ mg/cm}^2$  contre  $7\text{ mg/cm}^2$  respectivement) et introduire une masse supplémentaire n'aurait plus aucun sens sur l'homogénéité du dépôt et sur les résultats comme expliqué dans le paragraphe précédent.

Ces résultats nous démontrent néanmoins que grâce à la structure alvéolaire tridimensionnelle de la mousse de PU, le réacteur joue le rôle d'un mélangeur statique (le réacteur fonctionne en mode de "flux traversant") et la surface de contact entre le  $\text{TiO}_2$  et le flux à traiter augmente nettement par comparaison avec un réacteur tubulaire "wall-coated" : il en résulte un taux de conversion du méthanol plus que doublé démontrant les performances plus qu'encourageantes obtenues ce type de mousse. Le facteur « limitant » semble être les problèmes d'accrochage du  $\text{TiO}_2$  avec ce type de support en PU et nous verrons dans la suite de ce chapitre si l'utilisation de mousses de carbone ou de carbure de silicium beta peuvent y palier. C'est la raison pour laquelle nous avons d'abord décidé de tester les autres supports avant d'approfondir cette association PU/ $\text{TiO}_2$ .

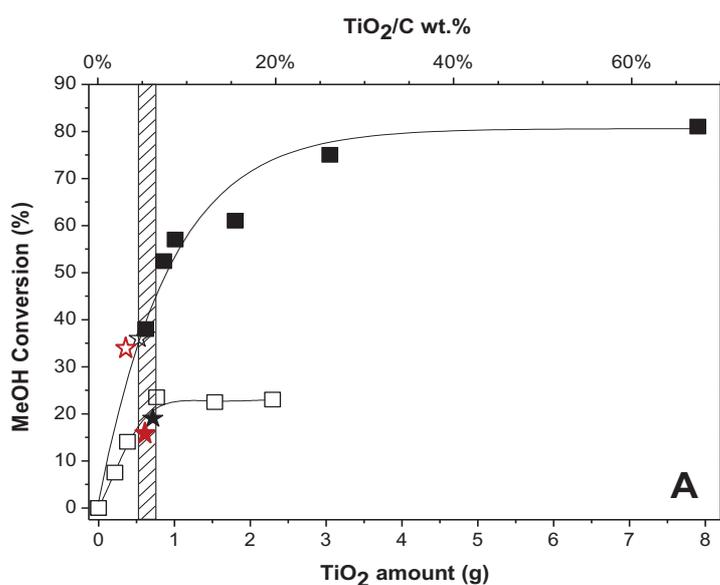
## 2.2. Mousse de carbone

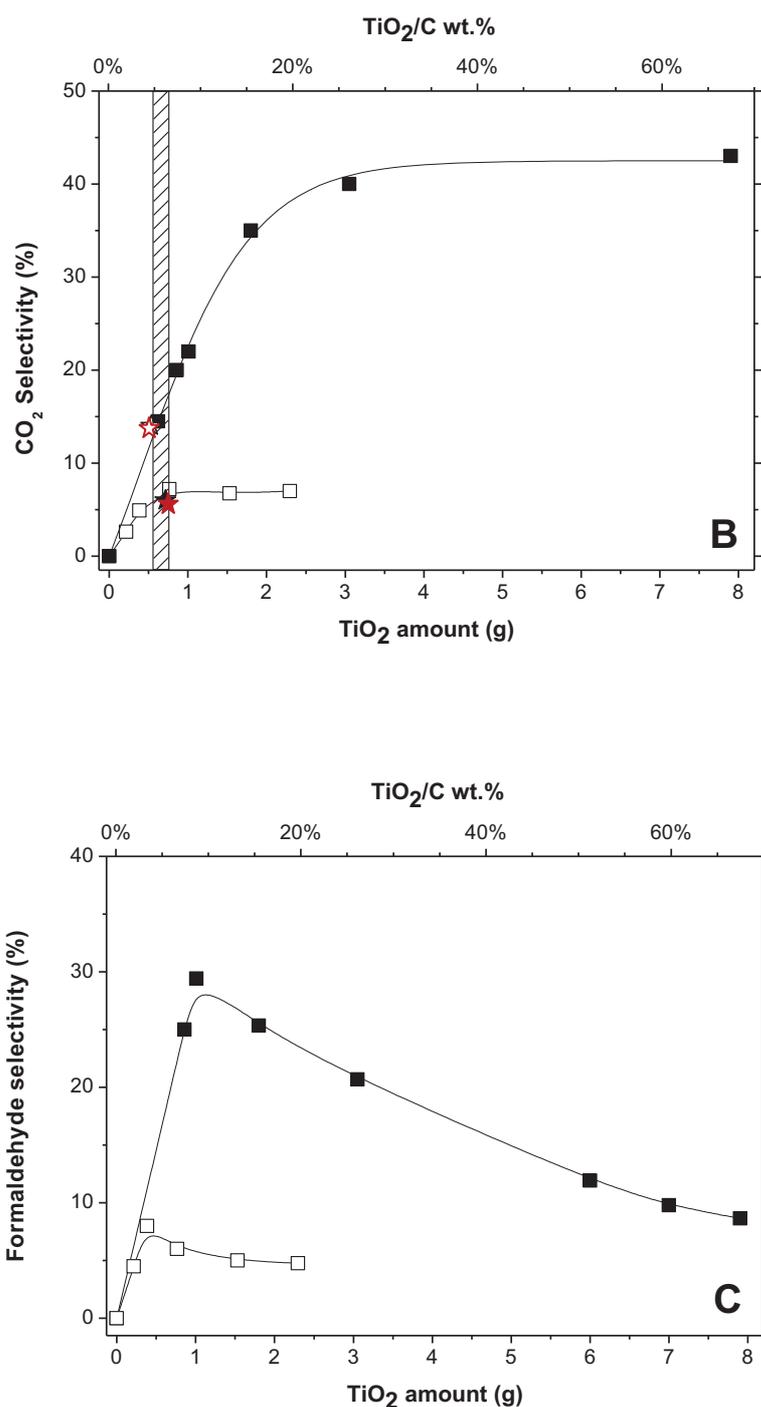
### 2.2.1. Mousse de carbone pyrolysée à 700 °C

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que précédemment, à savoir que le débit total est de 4,3 L/min (correspondant à une vitesse linéaire ( $v$ ) de 7 cm/s et à un temps de contact ( $\tau$ ) de 4 s) et la concentration en méthanol est de 1200 ppm. La longueur du réacteur est toujours de 26 cm pour un diamètre de 4cm.

Comme précédemment, avant les premières mesures, des tests « blancs » ont été réalisés sur les deux supports sans  $\text{TiO}_2$  afin de s'affranchir des potentielles activités photocatalytiques de la mousse de carbone. Il s'avère qu'aucune activité n'a été observée.

La figure 5.2. représente la dégradation photocatalytique du méthanol en fonction de la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée sur la mousse de carbone (exprimée aussi en pourcentage massique sur l'axe des x supérieurs) soit sur les parois du réacteur tubulaire "wall-coated" - même courbe que le paragraphe précédent - (Fig. 5.2. A) ainsi que la sélectivité en  $\text{CO}_2$  (Fig. 5.2. B) et la sélectivité en formaldéhyde (Fig. 5.2. C) obtenue toujours avec les deux configurations de réacteur. Une comparaison est également faite avec deux substrats commerciaux : le media Ahlstrom (papier photocatalytique) et un feutre commercial à base de fibres de silice (Quartzel).





**Figure 5.2.** Conversion du méthanol(A), sélectivité en CO<sub>2</sub> (B) et sélectivité en formaldéhyde (C) en fonction de la masse de TiO<sub>2</sub> déposé soit sur la mousse (■) soit sur les parois du réacteur tubulaire "wall-coated" (□). Le symbole (★) correspond au media Ahlstrom (papier photocatalytique) et (☆) à un feutre commercial à base de fibres de silice.

Nous pouvons constater une importante augmentation de la conversion du méthanol en fonction de la quantité de TiO<sub>2</sub> qui atteint 57% pour 1g de TiO<sub>2</sub> (9,7 % en masse), valeur déjà

nettement supérieure au maximum obtenu dans le cas de la mousse de PU, ce qui montre une bien meilleure aptitude de ce support, notamment au niveau de l'accrochage du photocatalyseur. Finalement le plateau atteint une valeur maximale de 81% de taux de conversion pour des quantités en  $\text{TiO}_2$  supérieures à 6 g (plus de 50% en masse). Cette fois, si l'on compare le réacteur rempli de mousse et le réacteur tubulaire « wall-coated », la nette augmentation du taux de conversion en méthanol peut d'une part s'expliquer par l'aspect purement géométrique (surface de contact entre le photocatalyseur et le méthanol environ trois fois plus grande dans le cas de la mousse), mais aussi par l'effet « turbulence » permettant une meilleure dispersion au niveau du flux gazeux.

Comme typiquement observé dans la littérature, la sélectivité en  $\text{CO}_2$  suit un comportement similaire en fonction du taux de  $\text{TiO}_2$  pour atteindre des valeurs maximales de l'ordre de 45% (Fig. 5.2. B). En plus de la formation de  $\text{CO}_2$  comme produit final de minéralisation, la présence d'un composé intermédiaire (le formaldéhyde) est également observée : en tant qu'intermédiaire, on constate que sa production est non négligeable aux faibles taux de conversion du méthanol, puis diminue sensiblement lorsque le taux augmente (Figure 5.2. C). Il est à noter que de très faibles quantités d'eau sont également formées (résultant de l'oxydation du méthanol) et que ne sont détectés ni le monoxyde de carbone, ni l'acide formique. Il est cependant reporté pour ce dernier qu'il correspond à une réaction d'oxydation très rapide par rapport à celles du méthanol ou du formaldéhyde. Enfin, signalons que les courbes de sélectivité en formaldéhyde et en  $\text{CO}_2$  dans le cas du réacteur tubulaire « wall-coated » présentent une allure similaire avec des taux de sélectivité plus faibles, ce qui est normal compte tenu du moindre taux de conversion du méthanol par rapport à la mousse de carbone.

L'utilisation du média papier photocatalytique : Ahlstrom<sup>TM</sup> (qui est chargé avec 0,714 g de  $\text{TiO}_2$ ) conduit à un taux de conversion de l'ordre de 19% (voir zone hachurée sur la courbe 5.2. A) qui est tout à fait du même ordre de grandeur que dans le cas du réacteur tubulaire « wall-coated » pour une charge en  $\text{TiO}_2$  équivalente. Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où dans les deux cas on se retrouve en situation de lit léché qui comme nous pouvons le constater n'est pas adapté à ce type de traitement de décontamination de l'air : en effet, dans ce type de configuration, il est facile d'envisager qu'une large fraction de gaz à traiter n'est à aucun moment en contact avec le photocatalyseur, et ce phénomène sera d'autant plus marqué que le diamètre du réacteur sera grand. De plus, dans le cas du média Ahlstrom<sup>TM</sup>, un liant est utilisé pour bien fixer le photocatalyseur sur la cellulose, ce qui doit certainement occulter une fraction des particules de  $\text{TiO}_2$ .

A l'opposé, dans le cas du feutre photocatalytique (Quartzel®), les conditions de lit traversé se retrouvent et l'on peut observer une très nette augmentation du taux de conversion du méthanol. Ainsi, pour une quantité de 0,533 g de TiO<sub>2</sub> déposée sur ce feutre (valeur qui se trouve à la limite de la zone hachurée sur la figure 5.2. A) on obtient un taux de conversion de méthanol de 39%, valeur tout à fait proche de celle observée dans le cas de la mousse de carbone pour un taux équivalent de TiO<sub>2</sub>. Ainsi, il apparaît clairement au vu de ces résultats que les structures tridimensionnelles utilisées en tant que support de photocatalyseur sont beaucoup plus adaptées que les réacteurs travaillant en mode lit léché. De plus, si l'on compare entre elles les deux structures 3D, et tenant compte que le feutre bénéficie d'un taux d'illumination beaucoup plus important (fibre de silice transparente), il s'avère que l'effet du rôle de « static mixer » observé avec ce type de mousse 3D est très bénéfique pour ce type de réaction en phase gazeuse.

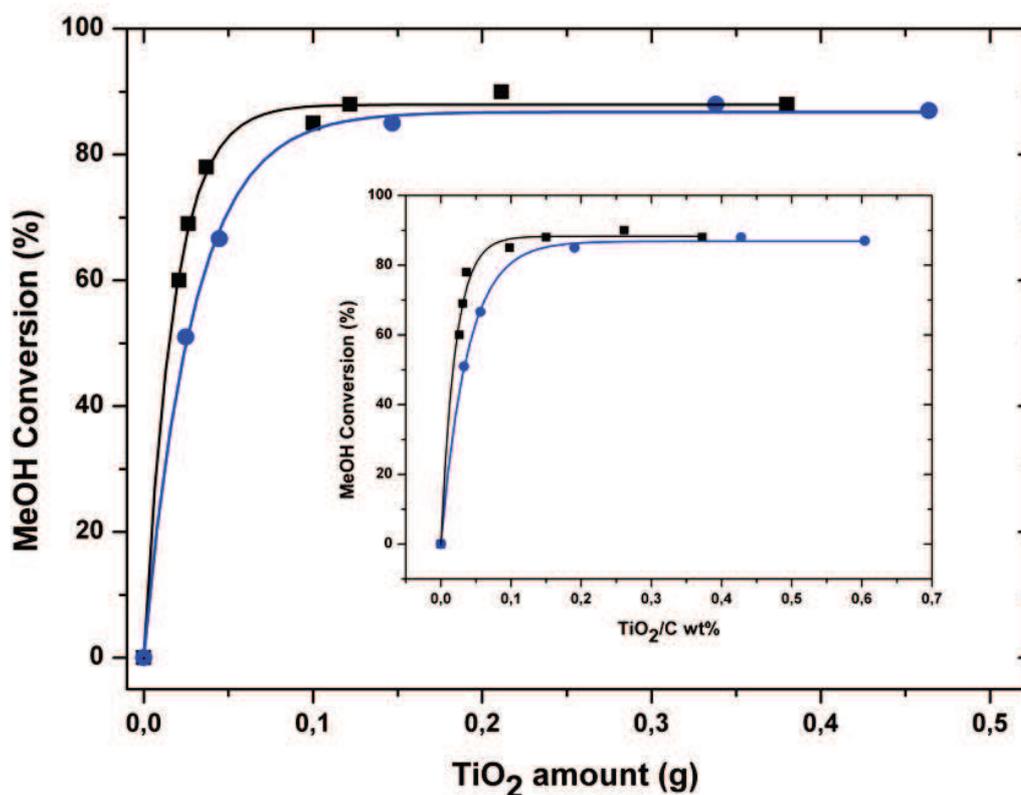
Finalement, il s'avère que l'utilisation des mousses de carbone comme support tridimensionnel de photocatalyseur est largement plus intéressante que celle en polyuréthane pour deux raisons principales : dans un premier temps, on a pu constater que la phase d'imprégnation de la mousse de carbone permet d'obtenir des matériaux beaucoup plus « chargés » en TiO<sub>2</sub> avec une accroche beaucoup plus stable, ce qui conduit à des taux de conversion de méthanol quasiment doublés. Dans un second temps, du fait de sa stabilité (thermique et chimique), la mousse de carbone pourra être soumise à des traitements thermiques (voire sous pression) tant au cours de la phase de dépôt du photocatalyseur (procédés sol-gel par exemple) qu'au cours de son utilisation dans des milieux plus ou moins agressifs.

### 2.2.2. Mousse de carbone pyrolysée à 1000 °C

Nous nous sommes intéressés dans cette partie sur le rôle de la température de la pyrolyse de la mousse de carbone sur l'ancrage du photocatalyseur et donc sur d'éventuelles différences en terme de conversion de méthanol. Cependant, si l'on se réfère aux chapitres précédents et en prenant en compte le peu de différences entre ces deux supports (fonctions de surface, rugosité, etc.) à l'exception des propriétés mécaniques (non influentes sur les résultats attendus dans ce type de réaction) nous devons nous attendre à une faible variation du taux de conversion en méthanol pour des quantités équivalentes de TiO<sub>2</sub>.

Pour ces tests, la longueur effective du réacteur a été diminuée à 2 cm avec un diamètre du réacteur toujours de 4 cm. Du fait de la très nette diminution de la longueur effective du

réacteur, les tests ont été réalisés en utilisant un débit total beaucoup plus faible de 360 ml/min (ce qui ramène donc la vitesse linéaire ( $v$ ) à une valeur de 0,57 cm/s et le temps de contact ( $\tau$ ) à 3,5 s). La concentration en méthanol quant à elle n'a pas changé et est toujours égale à 1200 ppm.



**Figure 5.3.** Taux de conversion du méthanol en fonction de la masse de photocatalyseur déposée sur les supports en mousse de carbone pyrolysée à 700°C (■) et 1000°C(●). L'insert représente la même courbe en utilisant le rapport TiO<sub>2</sub>/C comme abscisse.

Le Figure 5.3. confirme les prévisions, à savoir une très faible différence entre les supports. Ainsi, dans les deux cas on peut constater un taux de conversion maximum du méthanol de l'ordre de 90%. On peut néanmoins noter une meilleure (faiblement) activité dans le cas de la mousse de carbone pyrolysée à 700 °C par rapport à celle pyrolysée à 1000 °C : la seule explication possible ne peut provenir que d'un facteur géométrique. En effet, dans le chapitre III, nous avons pu observer un effet de rétractation de la mousse de 5% lorsque la température de pyrolyse passait de 700 à 1000 °C, ce qui engendre une diminution de la surface géométrique et donc de la surface de contact entre le photocatalyseur et le flux de gaz. Cet effet de rétractation a pour conséquence de légèrement diminuer le diamètre de la mousse et donc de laisser un espace libre entre la mousse et la paroi du réacteur défavorable à l'effet

« static mixer ». Nous avons représenté dans l'insert la courbe en fonction de la quantité de  $\text{TiO}_2$ , mais cette fois exprimée en pourcentage massique par rapport au support.

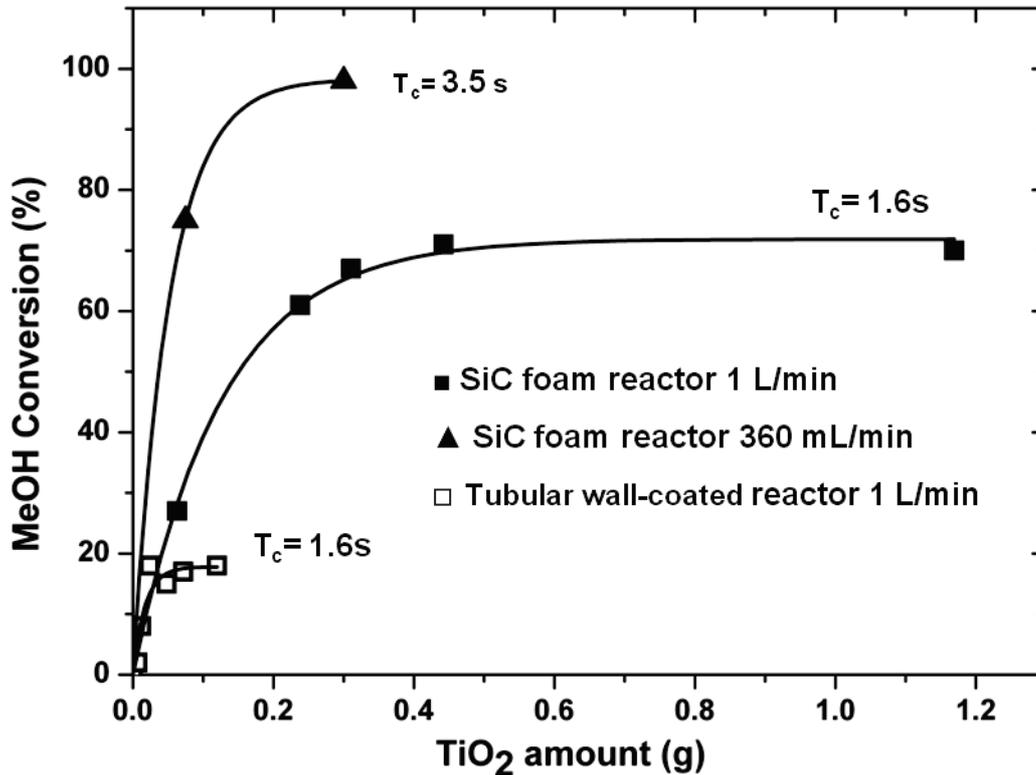
## 2.3. Mousse de $\beta$ -SiC

Avant de comparer l'influence de l'utilisation de la mousse de  $\beta$ -SiC par rapport à d'autres supports, et notamment les mousses de carbone, nous avons dans un premier temps et comme dans les exemples précédents étudié le rôle de la quantité de  $\text{TiO}_2$  sur le taux de conversion du méthanol en faisant varier le flux du gaz vecteur de 360 mL/min à 1L/min (soit des temps de contact de 4,4s et 1,6 s respectivement). La longueur de la mousse est toujours de 2 cm et le taux de méthanol de 1200 ppm dans l'air.

### 2.3.1. Influence du dépôt de $\text{TiO}_2$

Comme dans le cas de la mousse de carbone, avant les premières mesures, des tests « blancs » ont été réalisés sur le support sans  $\text{TiO}_2$  afin de s'affranchir des potentielles activités photocatalytiques de la mousse  $\beta$ -SiC. Il s'avère qu'aucune activité n'a été observée. L'activité de la dégradation photocatalytique a été également contrôlée dans le cas d'un réacteur « wall-coated » par comparaison. Comme dans le cas de la mousse de carbone, on constate que pour un temps de résidence équivalent, la structure alvéolaire (lit traversé) est nettement plus favorable à la dégradation du méthanol que le réacteur tubulaire « wall-coated » (lit léché). Ainsi, dans le premier cas on atteint des taux de conversion de l'ordre de 70% alors que dans le cas du réacteur tubulaire « wall-coated », le maximum est rapidement atteint et arrive péniblement à un taux de 20% (Fig. 5.4.).

Le temps de contact dans l'expérience précédente est relativement court (1,6 s) et c'est la raison pour laquelle nous avons effectué la même expérience avec la mousse de SiC en augmentant le temps de résidence jusqu'à 3,5 s : il s'avère que ces conditions sont nettement plus favorables à la photodégradation catalytique du méthanol, car pour un pourcentage de 30% en masse de  $\text{TiO}_2$ , la quasi-totalité du méthanol est dégradée. Ainsi, dans le paragraphe suivant, nous avons étudié plus systématiquement l'influence du temps de contact sur le taux de conversion du méthanol pour plusieurs types de support.



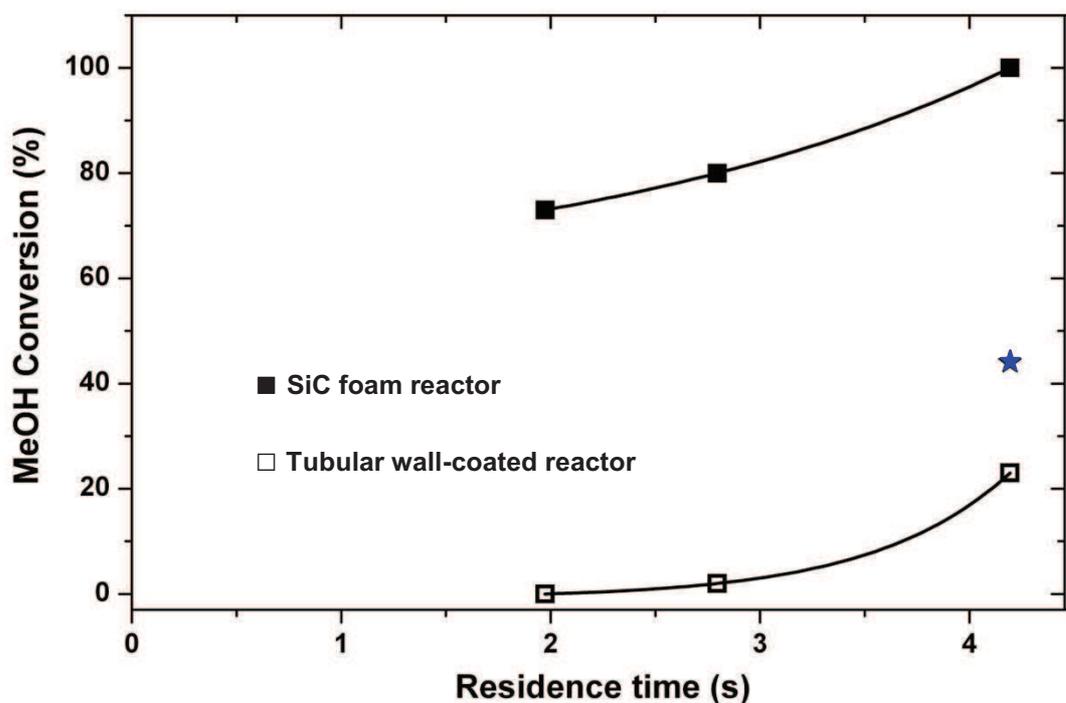
**Figure 5.4.** Taux de conversion du méthanol en fonction de la quantité de  $\text{TiO}_2$  pour un réacteur tubulaire "wall-coated" (□) de 2 cm de longueur et de 4 cm de diamètre et pour le réacteur (de même configuration) garni avec la mousse de SiC (■) avec un temps de séjour de 1,6 s. Un temps de séjour de 4,4 s a également été utilisé (▲) dans le cas de la mousse de SiC pour apprécier le rôle du flux du gaz vecteur.

### 2.3.2 Influence du temps de contact

La photocatalyse a parmi ses objectifs celui de traiter des polluants fortement dilués contenus dans un aérosol. La faible concentration du polluant doit permettre au catalyseur de pouvoir travailler à des vitesses linéaires relativement élevées pour traiter un polluant dans un volume donné dans une période la plus courte possible. Nous venons de voir que pour une vitesse linéaire donnée, une matrice structurée tridimensionnelle de  $\beta\text{-SiC}$  par exemple est nettement plus favorable par rapport à un réacteur tubulaire standard travaillant en lit léché du fait d'une surface de contact entre la phase active et le réactif nettement plus importante.

Ainsi dans la figure 5.5., nous avons représenté le taux de conversion du méthanol en fonction du temps de contact dans trois types de réacteurs : deux utilisant un support alvéolaire (mousse de PU et  $\beta\text{-SiC}$ ) et un réacteur tubulaire standard « wall-coated » (la phase active étant déposée cette fois sur une longueur de 26 cm). Dans chaque réacteur, nous avons introduit la quantité optimale de  $\text{TiO}_2$  permettant une conversion quasi maximale du

méthanol, à savoir 0,7 g dans le réacteur tubulaire « wall-coated », 1,3 g dans le cas du réacteur de PU et 3 g dans le cas du réacteur de  $\beta$ -SiC.



**Figure 5.5.** Taux de conversion du méthanol dans un réacteur tubulaire (wall-coated) ( $\square$ ), garni de mousse de PU ( $>4500 \mu\text{m}$ ) ( $\star$ ) et garni de mousse de SiC ( $>4500 \mu\text{m}$ ) ( $\blacksquare$ ) en fonction du temps de contact. Le taux de méthanol est de 0.12%, la longueur du réacteur active de 26 cm et la masse de  $\text{TiO}_2$  de 0,7g dans le cas du réacteur tubulaire « wall coated », 1,3 g dans le cas du réacteur de PU et 3g dans le cas du réacteur de  $\beta$ -SiC.

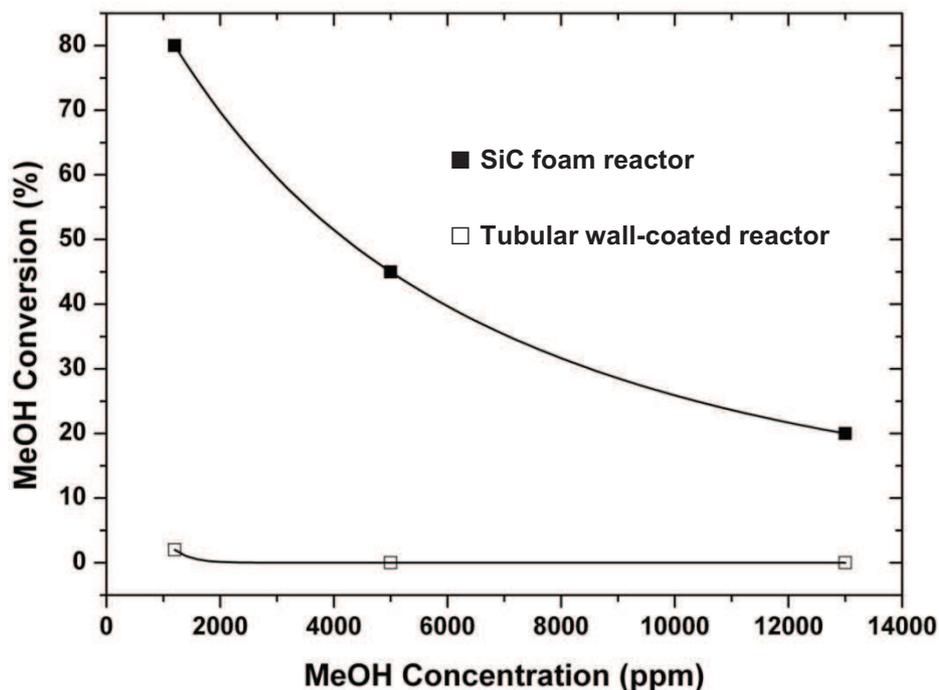
Conformément aux résultats précédents, le taux de conversion du méthanol est nettement supérieur dans le cas de l'utilisation de supports tridimensionnels (mousse de  $\beta$ -SiC et de PU) par rapport au réacteur tubulaire « wall-coated ». Pour ce qui est de l'influence du temps de contact, quel que soit le support, le taux de conversion augmente nettement avec ce dernier (il atteint quasiment 100% dans le cas de la mousse de  $\beta$ -SiC pour un temps de contact de 4 s. De plus pour des temps de contact relativement élevés ( $> 4$  s), la sélectivité en produit de minéralisation ultime ( $\text{CO}_2$ ) est extrêmement élevée et atteint des valeurs supérieures à 80%.

Nous venons de voir le rôle prépondérant de la vitesse linéaire du flux dans le réacteur sur le taux de conversion du méthanol, mais ce taux sera aussi directement proportionnel à un deuxième facteur qu'est la concentration du polluant à traiter qui va faire partie du prochain paragraphe.

### 2.3.3 Influence de la concentration en méthanol

L'efficacité photocatalytique du photocatalyseur structuré à base de SiC/TiO<sub>2</sub> a été mesurée avec une masse de TiO<sub>2</sub> de 3g (0,7 g dans le cas du réacteur tubulaire « wall-coated ») en fonction de la concentration en méthanol dans le flux d'air ; la vitesse linéaire choisie est relativement importante et s'élève à 9,5 cm. s<sup>-1</sup> (soit un temps de contact de 2,7 s). Les résultats sont rassemblés dans la figure 5.6. et nous montre qu'en accord avec les résultats précédents que les réacteurs structurés sont nettement plus efficaces que les réacteurs tubulaires « wall-coated ». Pour ce dernier, on se rend compte de son inefficacité pour des temps de contact assez courts (2,7 s dans notre cas) et des concentrations en méthanol relativement élevées. Dans les cas du réacteur rempli de mousse de β-SiC, bien sûr la conversion du méthanol est d'autant plus faible que sa concentration est élevée, mais même à des taux « énormes » de 12000 ppm, le taux de conversion est encore supérieur à 20%.

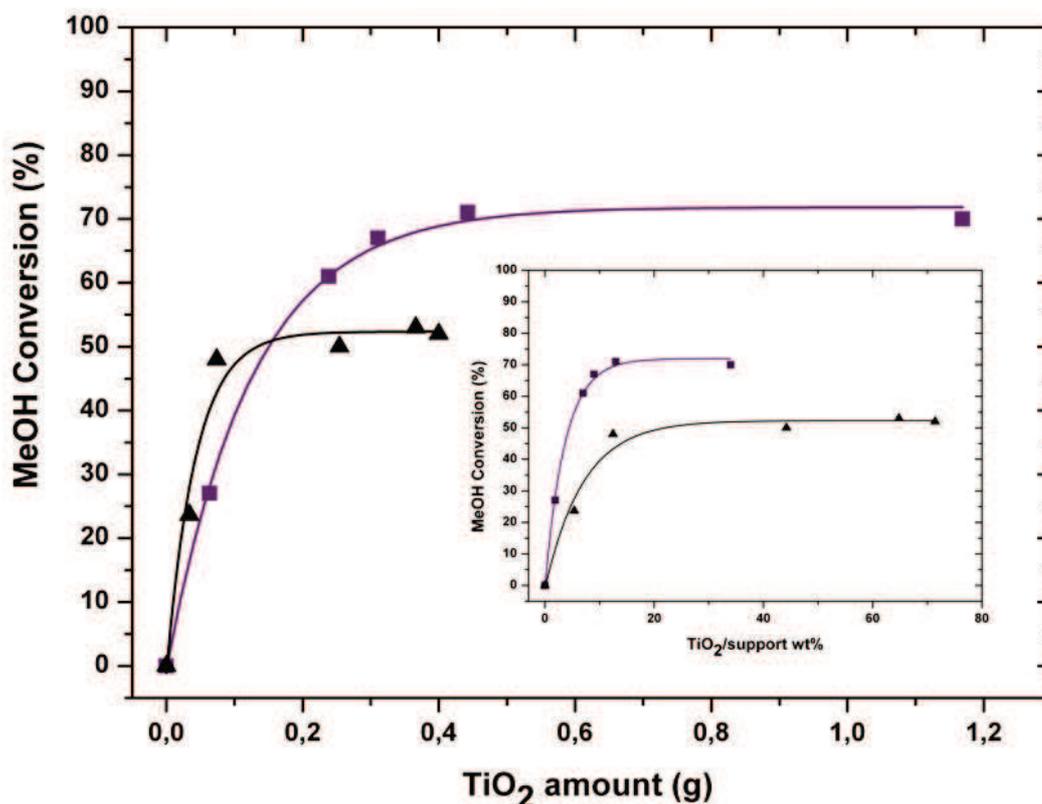
Ces deux derniers paragraphes nous montrent bien que pour traiter une atmosphère donnée, un des facteurs majeurs sera la concentration du polluant à éliminer afin d'optimiser non seulement la taille du réacteur (et son garnissage en mousse alvéolaire), mais surtout d'adapter la vitesse des flux des gaz à purifier.



**Figure 5.6.** Taux de conversion du méthanol dans un réacteur tubulaire (wall-coated) (□), et garni de mousse de SiC (4500 μm) (■) en fonction de la concentration du méthanol dans le flux. La longueur du réacteur active de 26 cm et la masse de TiO<sub>2</sub> de 0,7g dans le cas du réacteur tubulaire « wall-coated » et de 3g dans le cas du réacteur garni de mousses β-SiC. Le flux total est de 6 L min<sup>-1</sup>, soit une vitesse linéaire de 9,5 cm. s<sup>-1</sup> et un temps de contact de 2,7 s.

## 2.4. Performances en présence de mousse de carbone ou de mousse de SiC

Dans ce dernier paragraphe, nous avons voulu comparer l'efficacité des deux supports tridimensionnels les plus prometteurs en terme de taux de conversion, à savoir la mousse de carbone (pyrolysée à 700 °C) et la mousse de carbure de silicium beta, les deux mousses ayant des tailles d'alvéoles théoriquement supérieures à 4500  $\mu\text{m}$ . Les deux tests ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires : l'épaisseur de la mousse traversée est de 2 cm (diamètre 4 cm), le débit est relativement important, surtout si l'on prend en compte l'épaisseur de la couche du support, à savoir 1L/min (soit une vitesse linéaire de 1,6 m/s et un temps de contact de 1,3 s) et la concentration en méthanol de 1200 ppm.



*Figure 5.7. Taux de conversion du méthanol en fonction de la masse de photocatalyseur déposée sur les supports en mousse de carbone pyrolysée à 700°C (▲) et mousse de  $\beta$ -SiC (■). L'insert représente la même courbe en utilisant le rapport  $\text{TiO}_2/\text{support}$  comme abscisse.*

Les résultats présentés sur la courbe 5.7. nous montrent une activité photocatalytique nettement plus grande lorsque le support est le carbure de silicium beta : dans ce cas, le taux

de conversion maximal est de 70% (ce qui important compte tenu des conditions expérimentales) alors qu'il atteint à peine les 50% dans le cas de la mousse de carbone. Si l'on tient compte de la densité des supports (insert dans la figure 5,7) et que l'on exprime la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée en pourcentage par rapport à la masse du support, on constate que le taux maximal de conversion est atteint beaucoup plus tôt dans le cas de la mousse de  $\beta\text{-SiC}$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, l'homogénéité du dépôt est meilleure avec le  $\beta\text{-SiC}$  quand les quantités de  $\text{TiO}_2$  sont faibles, support qui de plus possède une surface spécifique nettement plus élevée. Il reste cependant encore difficile d'expliquer une telle différence de conversion entre les deux types de supports pour des taux de charge en  $\text{TiO}_2$  plus élevé qui peut être attribuée à de nombreux paramètres dépendant de l'homogénéité du dépôt, à savoir la transmission de la lumière, le nombre de particules de  $\text{TiO}_2$  en position d'éclairage optimal, l'effet de « static mixer ». Nous avons représenté dans l'insert la courbe en fonction de la quantité de  $\text{TiO}_2$ , mais cette fois exprimée en pourcentage massique par rapport au support.

Et enfin, mais ce serait une toute autre étude, il ne faut pas oublier que le carbure de silicium est un semi-conducteur (gap de 3,2 eV), et on peut très bien envisager un effet de couplage entre le support et le dioxyde de titane qui est lui-même un semi-conducteur.

### 3. Conclusion

Ce chapitre consacré à la dégradation photocatalytique du méthanol nous a montré le rôle primordial du type de réacteur utilisé, mais aussi de la nature du support dans le cas de l'utilisation d'une mousse alvéolaire (tridimensionnelle). Il s'avère que l'utilisation de ces structures 3D conduit à des taux de conversion nettement plus élevés que dans le cas plus classique d'un réacteur tubulaire « wall-coated » sur les parois duquel le photocatalyseur est déposé. Ainsi, le mode en « lit traversé » s'avère être beaucoup plus efficace que le mode en « lit léché » et cela pour deux raisons majeures : d'une part la surface de contact entre le photocatalyseur et le polluant est fortement augmentée et d'autre part, par un effet de « static mixer », la probabilité qu'une molécule de méthanol rencontre une molécule de  $\text{TiO}_2$  est nettement plus forte.

De nombreux autres facteurs interviennent également sur l'efficacité d'un tel processus à savoir la quantité de photocatalyseur optimale à déposer sur la mousse, la longueur du réacteur, la transmission de la lumière au sein de la mousse, mais aussi la concentration du

méthanol dans le flux à traiter et surtout son débit : ces deux dernières données vont être forcément reliées si l'on envisage un développement industriel de ce procédé : afin de pouvoir traiter un maximum de volume d'air contaminé en un temps donné, il faudra adapter les dimensions du réacteur en fonction de la vitesse du flux et de la concentration du polluant dans le mélange.

Enfin, en ce qui concerne la nature du support, trois matériaux ont été étudiés : la mousse de polyuréthane (PU – qui est le précurseur des deux suivants), la mousse de carbone (synthétisée au laboratoire) et la mousse de carbure de silicium beta (fournie par la société SICAT). La mousse de PU a cependant nécessité un « pré-dépôt » d'une couche de polysiloxane pour d'une part la protéger des rayonnements UV et d'autre part améliorer l'ancrage du  $\text{TiO}_2$ . Les résultats nous ont montré que la mousse de  $\beta\text{-SiC}$  permet d'obtenir les meilleurs taux de conversion du méthanol grâce notamment à un dépôt du photocatalyseur plus homogène, une surface spécifique plus élevée et sans oublier un possible couplage entre les deux semi-conducteurs que sont le photocatalyseur et le support.

# Conclusion générale et perspectives

## 1. Conclusion générale

Au cours de ces dernières décades, la qualité de l'eau et de l'air est en train de diminuer ce qui représente une menace sérieuse pour toutes les espèces vivantes et parmi eux les êtres humains. La prise de conscience des problèmes liés à l'environnement a induit une forte croissance dans le domaine des recherches scientifiques et commerciales pour développer des nouveaux procédés efficaces et pas trop onéreux en vue d'améliorer la qualité de l'eau et de l'air.

Les processus d'oxydation avancée (AOP), et en particulier la photocatalyse basée sur l'utilisation du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), est considérée comme une véritable avancée par rapport aux techniques classiques actuelles de purification.

Un des premiers objectifs de ce travail a été de comparer deux types de réacteurs de configuration toute à fait différente dans la dégradation du méthanol photocatalytiquement activée : un réacteur agissant en mode « lit léché », à savoir un réacteur tubulaire sur les parois duquel est déposé le  $\text{TiO}_2$  et au centre duquel est placée la source éclairante et un réacteur agissant en mode « lit traversé » constituer d'un réacteur à l'intérieur duquel est introduite une mousse alvéolaire sur laquelle le  $\text{TiO}_2$  est déposé.

L'autre objectif principal a été de choisir, caractériser (voire élaborer) une mousse alvéolaire permettant d'obtenir des taux de dégradation de méthanol maximaux : c'est ainsi que nous avons utilisé de nouveaux supports de photocatalyseurs à savoir les mousses de polyuréthane, de carbone et de carbure de silicium beta. Les principaux challenges ont consisté à optimiser la qualité et l'homogénéité du dépôt de la phase photocatalytique, à s'assurer que la lumière traverse bien ce type de structure alvéolaire et surtout d'étudier de nombreux paramètres tels que le dimensionnement du réacteur, la concentration du polluant à traiter, le temps de contact entre le polluant et le photocatalyseur.

Après un **premier chapitre** d'introduction et consacré à un état de l'art situant le sujet et un **deuxième chapitre** décrivant les diverses techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude, le **troisième chapitre** est consacré à la caractérisation (voire à la synthèse) des trois mousses qui ont fait l'objet de ces travaux. Parmi les principaux points à étudier, nous

nous sommes plus particulièrement intéressés aux phénomènes de pertes de charge et de la transmission de la lumière (grâce à des appareillages entièrement conçus au laboratoire) que peuvent générer ce type de support et tenant compte notamment de la taille de leurs alvéoles. La deuxième étape a consisté à caractériser leurs fonctions de surface et notamment les fonctions oxygénées (par spectrométrie XPS) qui de par leur caractère hydrophile peuvent favoriser l'ancrage du photocatalyseur, mais aussi la morphologie de cette surface par microscopie optique ou électronique, mais aussi par mesure de la surface spécifique : il est ainsi apparu que la mousse la plus poreuse (le  $\beta$ -SiC) et possédant donc une certaine rugosité de surface s'est avérée être le support présentant les meilleures aptitudes pour obtenir des dépôts de  $\text{TiO}_2$  les plus homogènes.

Dans le **quatrième chapitre**, nous avons abordé les dépôts de la phase catalytique sur les trois mousses alvéolaires. Avant de faire le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur la mousse de polyuréthane, une étape de protection contre la lumière UV-A a dû être effectuée, en déposant un film dense et homogène de polysiloxane. Ensuite les suspensions de  $\text{TiO}_2$  avec différents liquides porteurs comme l'éthanol, un mélange eau/éthanol et l'acétone ont été testées en fonction du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

Pour déposer la couche de  $\text{TiO}_2$ -P25 sur la mousse de carbone, la suspension de  $\text{TiO}_2$  préparée avec un mélange eau/éthanol a été utilisée. Les mesures de la transmission de la lumière ont montré que pour les teneurs faibles de  $\text{TiO}_2$ , il n'y a quasiment pas de changement au niveau de la transmission de la lumière. Cependant en augmentant la teneur du  $\text{TiO}_2$ , l'épaisseur du dépôt influence la transmission de la lumière et entraîne une diminution de cette dernière. Finalement les analyses de diffraction des rayons X et de surface spécifique ont été effectuées sur la mousse de carbone sans et avec teneurs de  $\text{TiO}_2$  différentes.

Dans le cas de la mousse de  $\beta$ -SiC, la suspension choisie pour faire le dépôt est identique à celle utilisée pour la mousse de carbone. Ici aussi, les éléments hydrophiles comme  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  présents sur la surface de la mousse ont permis l'utilisation du mélange eau/éthanol. Les mesures de la transmission de la lumière, comme dans le cas des mousses de carbone varient peu en fonction du faible taux de  $\text{TiO}_2$  et globalement moins dans le cas du  $\beta$ -SiC ce qui est certainement à attribuer à sa surface spécifique nettement plus élevée et au fait que la mousse initiale ( $\beta$ -SiC) est beaucoup moins foncée que la mousse de carbone.

Enfin, le **dernier chapitre** est consacré à la dégradation photocatalytique du méthanol et nous a montré le rôle primordial du type de réacteur utilisé, mais aussi de la nature du support dans le cas de l'utilisation d'une mousse alvéolaire (tridimensionnelle). L'utilisation des structures 3D conduit à des taux de conversion du méthanol nettement plus élevés que dans le cas plus classique d'un réacteur tubulaire « wall coated » sur les parois duquel le photocatalyseur est déposé. Ainsi, le mode en « lit traversé » s'avère être beaucoup plus efficace que le mode en « lit léché » : en effet, d'une part la surface de contact entre le photocatalyseur et le polluant est fortement augmentée et d'autre part, par un effet de « static mixer », la probabilité qu'une molécule de méthanol rencontre une molécule de  $\text{TiO}_2$  est nettement plus forte.

De nombreux autres facteurs interviennent également sur l'efficacité d'un tel processus à savoir la quantité de photocatalyseur optimale à déposer sur la mousse, les dimensions du réacteur, la transmission de la lumière, la concentration du méthanol et surtout le débit du flux à traiter : afin de pouvoir traiter un maximum de volume d'air contaminé en un temps donné, il faudra adapter les dimensions du réacteur en fonction de la vitesse du flux et de la concentration du polluant dans le mélange.

La dernière partie de ce chapitre consistait à évaluer l'influence de la nature des trois supports utilisés dans cette étude par rapport à de la dégradation du méthanol. Les résultats nous ont montré que la mousse de  $\beta\text{-SiC}$  permet d'obtenir les meilleurs taux de conversion du méthanol grâce notamment à un dépôt du photocatalyseur plus homogène, une surface spécifique plus élevée et sans oublier un possible couplage entre les deux semi-conducteurs que sont le photocatalyseur et le support.

## 2. Perspective

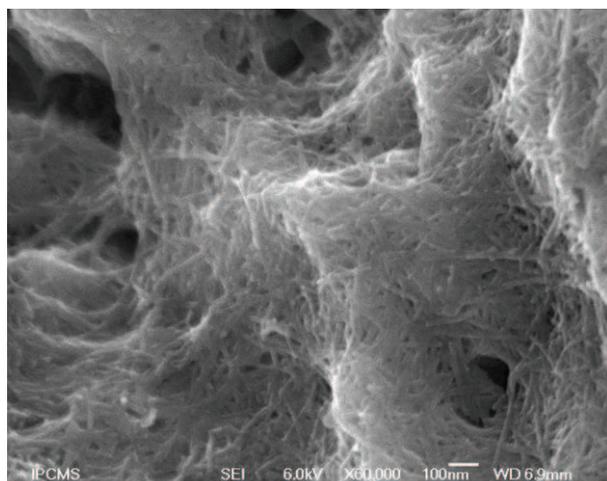
L'utilisation de la mousse de  $\beta\text{-SiC}$  comme support de  $\text{TiO}_2$  pour la dégradation photocatalytique du méthanol a donné les meilleurs résultats par rapport aux deux autres mousses utilisées dans cette étude (polyuréthane et carbone) et s'impose a priori comme le meilleur candidat pour être utilisée pour le traitement de l'air. Il faut cependant tenir compte du prix de revient entre la mousse de PU et du  $\beta\text{-SiC}$  qui ne peut être comparé.

Nous avons vu au cours de cette étude que de nombreux paramètres vont influencer le taux de conversion du méthanol, paramètres qu'il nous a été impossible de traiter tous en même temps

tellement ils sont nombreux : il est clair que dans ce type d'étude, des modélisations seraient plus que nécessaires.

Afin d'augmenter l'efficacité du réacteur garni de mousse de  $\beta$ -SiC, une des idées que nous avons récemment développée au laboratoire a été d'augmenter d'une manière significative la surface spécifique du photocatalyseur afin d'augmenter la surface permettant les échanges entre le flux à traiter et le photocatalyseur. Les premiers essais de cette synthèse ont déjà été réalisés à la fin de cette thèse. Dans ces essais, la synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  a été effectuée directement sur la mousse de  $\beta$ -SiC par voie hydrothermale.

La figure ci-dessous est une image MEB obtenue après la synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sur la mousse de  $\beta$ -SiC. On observe un dépôt homogène de ces nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la mousse, dépôt dont l'ancrage est tout à fait satisfaisant.



*Image de MEB de la mousse de  $\beta$ -SiC recouverte avec les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par la méthode hydrothermale. On observe un dépôt homogène des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la mousse*

La surface d'un tel matériau dépasse dans certains cas les  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est un gain considérable, mais les premiers tests catalytiques sont encore peu satisfaisants ; cette variété de  $\text{TiO}_2$  n'étant ni de l'anatase, ni du rutile du fait d'une synthèse à basse température.

# Un nouveau chapitre de la thèse®

## « Valorisation des compétences »

*This new chapter has been proposed by the "Association Bernard Gregory" in order to develop the acquired competences of PhD students during thesis. It includes the general introduction of the thesis project, the presentation of the research unity (here the laboratory) where the student has done his PhD, the development of the project during all period of the thesis, the calculation of the total cost of the project, the acquired professional and personal competences and finally the professional leads for the potential graduated student.*



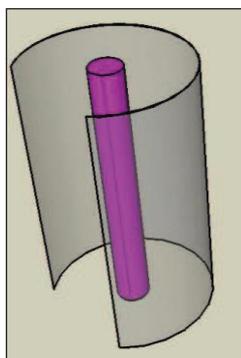
*Valorisation des compétences des docteurs  
« un nouveau chapitre de la thèse »®*

**Amélioration de l'efficacité de dépollution de  
l'air d'un réacteur photocatalytique**

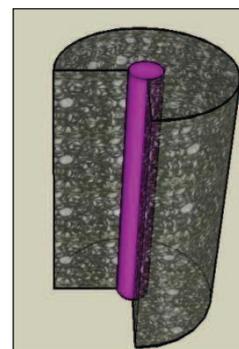
**Shabnam, HAJIESMAILI**

*Ecole doctorale des sciences chimiques*

*Université de Strasbourg*



Réacteur tubulaire



Réacteur de mousses

*Nom du "mentor" : Bernard JUND*

*Sujet académique provisoire de la thèse : Mousses tridimensionnelles alvéolaires à base de polyuréthane, carbone et SiC pour application en photocatalyse.*

*Nom du directeur de thèse : Dominique BEGIN*

Ce chapitre relativement nouveau entre dans le cadre de la formation des doctorants proposé par l'Association Bernard Gregory : il consiste à situer le contexte du sujet de recherche, mais

aussi de situer le cadre dans lequel le doctorant a effectué sa thèse au niveau scientifique, mais aussi au niveau financier (calculs du coût du projet, etc.). Enfin, le but est également d'estimer les compétences acquises par le candidat et d'envisager les futures « pistes » professionnelles se présentant au futur diplômé.

## 1. Cadre général et enjeux du projet

### 1.1. Présentation succincte.

Les enjeux environnementaux et économiques actuels que représente la gestion de l'eau et de l'air ont émergé de manière croissante ces dernières années, et les problématiques liées à la pollution de l'environnement sont devenues des considérations majeures à l'heure actuelle, symbolisées en quelque sorte par la tenue des Grenelles de l'Environnement et par une prise de conscience globale de l'importance du développement durable. Au cœur de ces enjeux d'avenir, la photocatalyse est une technologie prometteuse, longtemps considérée comme un procédé de laboratoire, mais qui depuis peu bénéficie d'un fort développement cet engouement est essentiellement dû aux efforts des laboratoires de recherche et des industriels pour la recherche de solutions innovantes notamment dans le domaine des éco-technologies pour le traitement propre de l'air, tant au niveau de l'air intérieur que les émissions polluantes d'origine industrielle. La photocatalyse peut être ainsi présentée comme un éco-procédé émergent, utilisant des sources d'énergie et d'activation non polluantes et renouvelables pour mettre en œuvre une solution propre de dépollution de l'air, de l'eau ou des surfaces ; de plus elle est peu coûteuse et économe en énergie. C'est dans ce contexte que notre équipe concentre une partie de ses recherches sur l'étude et de la photocatalyse comme procédé de dépollution et de décontamination de l'air.

La technologie de la photocatalyse est en plein essor, citée par le Ministère de l'Industrie comme une technologie porteuse pour le développement économique de la France parmi les *technologies clés*, mais n'est pas encore arrivée à un stade industriel de grande envergure. Ce n'est que récemment que des procédés commerciaux ont vu le jour, notamment des dispositifs de traitement de l'air par photocatalyse dans le domaine du traitement de l'air intérieur, des verres auto-nettoyants, des ciments et bétons pour les revêtements routiers et les façades, des peintures, ...). La photocatalyse est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur à large bande interdite, le plus utilisé jusqu'à présent étant le dioxyde de titane -  $\text{TiO}_2$  -, qui lorsque soumis

à une lumière adéquate, le plus souvent une lumière de type UV-A artificielle ou naturelle directement fournie par le soleil, développe des propriétés extrêmement oxydantes, le rendant capable d'oxyder les polluants chimiques ou biologiques présents dans l'air à traiter.

Quelles que soit les réactions chimiques, y compris celles photocatalytiques, l'utilisation d'un réacteur – au sein duquel se déroulent le procédé et les réactions en jeu, va se révéler indispensable. L'un des réacteurs de configuration simple le plus utilisé est un réacteur tubulaire contenant une couche de  $\text{TiO}_2$  sur sa paroi interne et une source de lumière UV-A, dont les efficacités de dépollution de l'air sont hélas limitées en termes de performances.

L'objectif de ma thèse est d'étudier de nouveaux garnissages solides pouvant incorporer le photocatalyseur et garnir des photo-réacteurs conventionnels afin d'en augmenter l'efficacité de dépollution de l'air. Nous nous sommes orientés vers des garnissages de type structures solides alvéolaires poreuses, *i.e.* des mousses ouvertes, comme support de base permettant l'ancrage direct de  $\text{TiO}_2$  ou de structures intermédiaires permettant de démultiplier la surface disponible pour les réactions, dans le but d'augmenter ainsi la probabilité et la surface de contact entre le catalyseur et les polluants à traiter tout en conservant une bonne propagation de la lumière au sein du réacteur. Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la nature chimique de ces mousses solides de garnissage sur les efficacités de dépollution et les possibilités d'applications réelles. Le méthanol gazeux a été choisi comme polluant cible modèle, en raison de sa formule chimique proche de celle du formaldéhyde, polluant de premier ordre dans l'air intérieur, et de sa facilité de mise en œuvre et d'analyse.

## 1.2. Ma recherche dans son contexte.

Le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Unité Mixte de Recherche CNRS/Université de Strasbourg placée sous la direction de François GARIN, est divisée en cinq groupes de recherches :

- Photocatalyse et Nanostructures
- Electrocatalyse, Surface et Réactivité
- Energie et Environnement Durable
- Physico-chimie de l'atmosphère
- Chimie organique et Spectroscopies avancées

L'objectif du laboratoire est de synthétiser de nouveaux matériaux pour la catalyse d'une part et de comprendre les phénomènes mis en jeu lors des réactions de catalyse d'autre part, ainsi que de définir de nouveaux procédés catalytiques ou d'améliorer des procédés catalytiques

existants. Les activités de recherche développées couvrent trois domaines complémentaires de la Catalyse :

- **les nouveaux matériaux catalytiques**, dont les performances passent par une nanostructuration pointue, mais dont l'applicabilité est liée à la possibilité de les mettre en forme macroscopiquement. Cette double structuration est la base des travaux du laboratoire dans ce domaine, mais est aussi à leur image, en associant aspects fondamentaux et appliqués.
- **la caractérisation des catalyseurs**, nécessaire pour parvenir à une compréhension réelle de l'échelle nanométrique des sites actifs jusqu'à l'échelle macroscopique.
- **les réactions catalytiques**, dont l'étude permet à terme la mise en œuvre de nouveaux procédés catalytiques, ou l'amélioration de procédés existants.

En adéquation avec les thèmes de recherche énoncés ci-dessus les axes de recherche du laboratoire sont triples.

- **nouveaux catalyseurs** à base de carbone, SiC, TiO<sub>2</sub>, oxydes et métaux, mis en œuvre dans des applications liées aux domaines de la chimie qui touchent à l'environnement et à l'énergie.
- **environnement** : mise au point de procédés de traitement d'effluents industriels liquides ou gazeux, procédés pour l'obtention de carburants améliorés, traitement de l'air (décontamination et désinfection photocatalytique), dépollution automobile et dépollution catalytique.
- **énergie** : production d'hydrogène propre (conversion de la biomasse, conversion solaire de l'eau par photocatalyse et photoélectrocatalyse), procédé Fischer-Tropsch, synthèse des carburants alternatifs, pile à combustible.

La catalyse est par essence liée au domaine de l'environnement. Elle est également au cœur de la plupart des technologies au service du développement durable à travers :

- le développement de procédés hautement sélectifs, économe en « tonnage » mais aussi en énergie
- la mise en œuvre de nouvelles sources d'énergie, la chimie verte
- l'utilisation de matières premières renouvelables et la gestion des ressources.

Quasiment tous les procédés de remédiation sont catalytiques ainsi que presque tous les procédés amont pour un développement durable de l'énergie et de la chimie, à l'exception du nucléaire. Le laboratoire applique par ailleurs la plupart des principes de la Chimie Verte, (prévention de la pollution et des accidents, économies et limitations de dépenses énergétiques et utilisation de ressources renouvelables en lieu et place des produits fossiles).

Ma thèse a été réalisée au sein du groupe « Photocatalyse et Nanostructures », comprenant deux directeurs de recherches et trois chargés de recherche du CNRS ainsi que deux maîtres

de conférences enseignants-chercheurs à l'Université de Strasbourg et à l'Université de Metz, répartis en deux sous-groupes. Le premier, intitulé « Carbone et Nanostructures », possède comme thème principal de recherche le carbure de silicium et les nanostructures carbonées de type nanotubes, nanofibres ou graphène pour application dans le domaine de catalyse. Le deuxième, intitulé « Photocatalyse » possède comme axes de recherche principaux les matériaux photocatalytiques, avec des applications dans les domaines du traitement des fluides, des textiles et de l'énergie, avec une forte interface avec les sciences de la vie. Ces axes de recherche couvrent des domaines importants, multidisciplinaires et dynamiques, en forte interaction avec le milieu industriel et plus généralement le milieu socio-économique. Ainsi cette équipe bénéficie du soutien de la Région Alsace, de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), du réseau Connectus-Alsace, du Pôle de Compétitivité « Fibres Grand-Est », de la Communauté Européenne, du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, de la Direction de la Politique Industrielle du CNRS, et travaille en collaboration avec la Direction Générale de l'Armement (DGA), le groupe Total, les sociétés SICAT, société Biowind, Garhin et Naxagoras Technology, ainsi que d'autres sociétés qui ne peuvent être mentionnées pour des questions de confidentialités.

Le sujet de ma thèse, la première en collaboration entre les deux sous-groupes, est en parfaite adéquation avec les spécialisations de ces deux sous-groupes dont il met à profit la double compétence, la partie « Carbone et Nanostructures » étant plus spécialisée dans les matériaux carbonés et les supports de catalyseur, alors que la partie « Photocatalyse » apporte ses compétences en matériaux photocatalytiques et dans la problématique du traitement de l'air. Signalons enfin que ces travaux ont été réalisés en relation avec la société SICAT SARL, start-up issue du laboratoire et créée en 2001, filiale de SICAT LLC (USA). Cette PME de 8 personnes a comme activité principale la production de carbure de silicium, majoritairement sous forme d'extrudés utilisés en tant que support de catalyseurs (pétrochimie) et de mousses de SiC à structure alvéolaire utilisées également en tant que support de catalyseur et de mélangeurs, filtres et filtres catalytiques destinés à la dépollution automobile par exemple. Elle est intervenue dans cette étude comme fournisseur de mousses en carbure de silicium.

### 1.3. Ma position dans le contexte.

Après avoir obtenu une licence de chimie à l'université de « Tarbiat Moalem » de Téhéran, j'ai effectué un stage au laboratoire de recherche de la Manufacture de tabac d'Iran. Ce stage m'a permis d'occuper par la suite un poste de chimiste dans ce même laboratoire qui avait pour mission d'analyser et de vérifier la composition des cigarettes importées de l'étranger

afin de valider leur conformité avant leur mise sur le marché intérieur iranien. Après deux ans, j'ai arrêté ce travail suite à la réussite du concours d'entrée du Master de Chimie-Physique de l'université de Zanjān en Iran et intégré ce Master, dans un domaine qui m'intéressait tout particulièrement depuis mon cursus de licence.

Ce travail à la Manufacture de tabac m'a fait prendre conscience de la nocivité du tabac sur la santé humaine et sur notre environnement de travail, le laboratoire étant pollué par les fumées des cigarettes que l'on y analysait. Cette prise de conscience a grandement influencé la poursuite de mes études, et lors de ma première année de master, j'ai pu participer à un projet d'étude concernant l'étude statistique des différents polluants présents dans l'air dans la ville de Téhéran, mesurés par les stations de contrôle de la ville.

Intéressée par la poursuite de mon cursus à l'étranger et sur les recommandations d'un de mes professeurs qui avait fait ses études à Strasbourg, j'ai décidé de poursuivre mes études universitaires dans cette ville. Durant les 10 premiers mois de mon séjour à Strasbourg, j'ai effectué un stage en recherche au Laboratoire de Physico-chimie Bioinorganique (dirigé par Anne-Marie Albrecht-Gary) et débuté l'apprentissage de la langue française. Ce stage a constitué ma première approche et une découverte de la recherche académique en France.

J'ai ensuite intégré le Master II intitulé « Ingénierie des matériaux » proposé par l'UFR de physique de l'Université Louis Pasteur, qui dont le programme des cours avait retenu mon attention pour deux raisons : il abordait la thématique des Nanosciences, thème assez novateur abordé lors de ma première année de master en Iran ainsi que celle de l'ingénierie, alliant à la fois la théorie au côté appliqué des sciences. J'ai découvert le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse lors de mon stage de Master dont le sujet de recherche très intéressant portait sur la synthèse des nanofibres de carbone. Mon directeur de stage me proposa alors de poursuivre mon cursus en réalisant une thèse au sein de la nouvelle équipe de recherche 'Photocatalyse et Nanostructure', sujet en partenariat entre les groupes « Carbure et Nanostructure » et « Photocatalyse » qui venaient de fusionner. J'ai accepté cette thèse car elle me permettait d'utiliser mes connaissances en matériaux et en nanomatériaux et de les appliquer dans le cadre de problématiques environnementales dans une équipe de recherche en forte interaction avec le monde industriel et possédant différents partenariats avec des sociétés régionales et nationales pouvant être intéressées par mes travaux de thèse.

## 2. Déroulement, gestion et coût du projet

## 2.1. Préparation et cadrage du projet

### 2.1.1. Les facteurs de réussite

- le sujet de thèse s'appuie sur les résultats obtenus par un doctorant précédent (2005-2008), dont j'ai pu bénéficier de l'expérience au début de ma thèse. Ce travail antérieur a montré que le sujet de mon projet était valide et pouvait donner lieu à la réalisation d'une thèse.
- les deux groupes impliqués dans ce travail possèdent une expertise reconnue dans leurs domaines de recherche respectifs.
- un budget a été mobilisé sur fonds propres de l'équipe pour réaliser la thèse.

### 2.1.2. Les facteurs de risque

- le laboratoire n'est pas un laboratoire de génie chimique ou catalytique et les recherches menées sur les réacteurs photo-catalytiques sont assez récentes.

## 2.2. Conduite du projet (Tableau Annexe 3)

- Comme dans le cas de toutes les thèses, j'ai débuté ma première année de thèse en effectuant une étude bibliographique pendant un mois, afin de me familiariser avec les concepts scientifiques du projet. Suite à cette période initiale, une veille bibliographique a été effectuée de manière régulière tout au long de la durée du projet.
- Les caractérisations des matériaux qui ont été réalisées durant ma thèse relèvent de deux types : en début de thèse, les premières caractérisations concernent des caractérisations macroscopiques effectuées sur les mousses solides réticulées utilisées comme support de photocatalyseur, qu'elles soient commerciales, fournies par la société Recticel ou SICAT (mousses en polyuréthane ou en carbure de silicium) ou directement synthétisées au laboratoire (mousses en carbone). Il s'agissait notamment d'étudier la transmission de la lumière et les pertes de charge au travers des mousses photocatalytiques ou leur influence comme mélangeur statique. Le but de ces premières caractérisations était de montrer l'intérêt de l'utilisation des mousses comme support pour le dioxyde de titane dans les réactions photocatalytiques. A ce stade, j'ai bénéficié de la présence d'un doctorant en fin de thèse, qui avait abordé la problématique des mousses photocatalytiques en fin de thèse. Sa collaboration m'a permis d'avancer plus efficacement et ainsi plus rapidement en début de thèse. Le deuxième type de caractérisation a consisté à connaître la morphologie, la porosité, l'état des

surfaces. Ces caractérisations physicochimiques ont été réalisées à l'aide d'appareils de caractérisation disponibles au laboratoire ou dans des laboratoires voisins auxquels nous avons accès dans le cadre de collaboration ou d'accords. Il faut noter que l'ensemble de ces caractérisations ont été régulièrement mises en œuvre tout au long de la thèse pour caractériser des matériaux synthétisés, vérifier la réussite d'une synthèse ou permettre l'explication d'un comportement photocatalytique observé.

- La synthèse de matériaux photocatalytiques « plus avancés » a commencé durant la deuxième année de la thèse avec la synthèse et les caractérisations correspondantes d'autres matériaux déposés ou directement synthétisés sur les mousses de carbone et de carbure de silicium, utilisables soit comme phase active – cas des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  –, soit à leur tour comme un support de phase active (lui-même supporté sur les mousses) – cas des nanofibres de carbone, notamment synthétisés sur les mousses de carbure de silicium. En milieu de troisième année, avec l'aide de Didier Robert, troisième permanent du sous groupe de Photocatalyse, nous avons pu mettre en œuvre de nouvelles méthodes de synthèse de  $\text{TiO}_2$  : la synthèse de dioxyde de titane *via* la méthode dite sol gel, qui peut être effectuée sur les mousses de carbure de silicium ou de carbone, avec ou sans ancrage préalable de nano fibres de carbone. En fonction de l'avancement de la thèse, nous avons plus ou moins approfondi les différentes pistes de complexification des matériaux afin d'améliorer les performances photocatalytiques des mousses à base de SiC ou de carbone.

- la réalisation des tests photocatalytiques de l'oxydation du méthanol en phase gazeuse, choisie comme réaction test afin d'évaluer les performances des matériaux photocatalytiques et les efficacités de dépollution (minéralisation) des réacteurs correspondants, ont été commencés fin 2007 sur un micropilote de test existant déjà au laboratoire. En milieu de deuxième année de thèse, avec l'aide de notre technicien de laboratoire Alain Rach, j'ai pu construire un nouveau dispositif expérimental, qui a bénéficié de l'acquisition d'une nouvelle microchromatographie en phase gazeuse pour une détection améliorée des molécules en phase gazeuse. En fin de travail, ce micropilote de test a été modifié pour fonctionner en mode de recirculation, qui constitue mon dernier chapitre de résultats de thèse, afin d'évaluer l'efficacité des photoréacteurs à forts débits.

- les contacts et les réunions avec la société SICAT (fournisseur de mousses notamment en carbure de silicium utilisées comme support) en première année de thèse m'ont procuré des informations intéressantes sur certains aspects de mon projet. Par ailleurs, les réunions d'avancement avec mes deux directeurs de thèse m'ont guidé tout au long de la période de ma thèse. J'ai pu aussi bénéficier du contact avec différents étudiants, post-doctorants ou

ingénieur du groupe qui utilisent également les mousses dans leurs applications ou travaillent sur des problématiques voisines.

- mon travail de thèse a donné lieu à ce jour à trois présentations orales effectuées en langue anglaise :

- les résultats rapides obtenus dès le début de ma thèse sur la synthèse, la caractérisation et l'utilisation en photocatalyse de mousses de carbone, ont permis de présenter ces résultats en janvier 2008 à Bad-Aibling en Allemagne, sous la forme d'une communication orale dans le cadre du symposium annuel du laboratoire européen « *European Laboratory for Catalysis and Surface Science* » (ELCASS) qui regroupe trois laboratoires (un laboratoire allemand - le Fritz-Haber-Institut de Berlin, un laboratoire italien de Messine – le Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, et le LMSPC)
- j'ai effectué ma deuxième présentation – la première dans un congrès international – en septembre 2008, en début de deuxième année de thèse, à Varsovie en Pologne, dans le cadre du symposium *Novel synthesis processes and design of nanomaterials for catalytic applications* du congrès « Fall Autumn Meeting of the European Materials Research Society » sur les mousses photocatalytiques avec les structures réticulées.
- en septembre 2009, j'ai participé aux premières Journées Européennes de la Photocatalyse qui se sont tenues à Bordeaux, au cours desquelles j'ai présenté une communication intitulée « 3D solid foam based photocatalytic materials. Application to VOC and airborne biological target removals ».
- De plus, en juillet 2008, j'ai eu l'occasion de compléter ma formation et d'acquérir des compétences supplémentaires en participant au « 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis » à Séoul (Corée du Sud) - le plus grand congrès de catalyse au niveau mondial - , ainsi qu'en novembre 2009, aux Doctoriales d'Alsace, semaine de formation organisée chaque année par l'école doctorale des Sciences Chimiques de l'Université de Strasbourg.

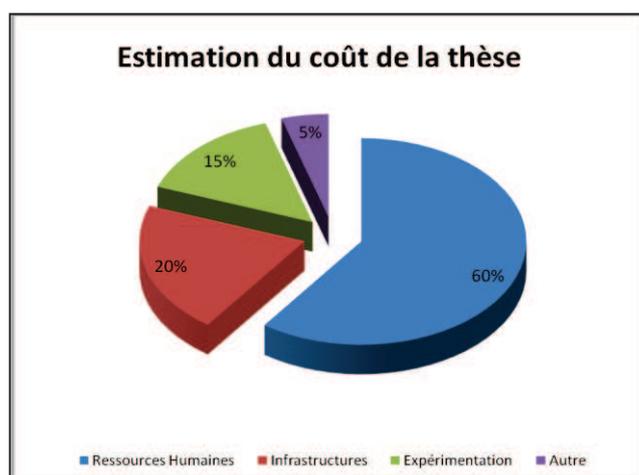
Au niveau des publications et des brevets, la première publication durant la thèse a été publiée en 2009 alors que la deuxième et la troisième ont été acceptées en 2010. En début de deuxième année de thèse, deux demandes de brevets français ont été déposées, sur les mousses solides réticulées comme support de photocatalyseur, brevet qui depuis sont passé en PCT : de plus, une des deux licences est en cours d'exploitation.

### 2.2.1. Problèmes rencontrés sur le déroulement de projet

La reproductibilité des synthèses de mousses carbonées et de carbure de silicium, réalisées respectivement au laboratoire et chez la société SICAT, en raison de la succession d'étapes à mettre en œuvre dans les procédés de synthèse a été sans conteste un des points clé pour le bon déroulement de ma thèse. Cet aspect a été très important, afin de pouvoir mener une démarche et une réflexion scientifique cohérente lors de ce travail.

## 2.3. Estimation et prise en charge du coût de la thèse

Le coût de ma thèse a été estimé à 224 k€, dont 60% est affecté aux ressources humaines, 15% à l'expérimentation, 5% aux congrès, formations et documentation et 20% aux charges d'infrastructures. (Tableau Annexe 4).



## 3. Compétences

### 3.1. Connaissances scientifiques et domaines d'expertise

Mes études réalisées à l'université en Iran m'ont permis d'acquérir des **compétences larges et variées dans le domaine de la chimie et de la chimie-physique**, notamment d'un point de vue théorique. Entreprendre un master II dans un domaine différent de celui de la chimie-

physique, à savoir **l'ingénierie des matériaux**, m'a ouvert à une autre vision et une autre approche de la science, **plus appliquée et moins théorique**. Mes compétences acquises en chimie dans mon pays d'origine m'ont permis de comprendre les concepts scientifiques étudiés dans les modules d'ingénierie, tandis qu'**une bonne capacité adaptation** m'a permis de réussir ce changement de spécialité.

Durant le déroulement de la thèse, j'ai acquis le savoir-faire nécessaire à la conduite d'un projet :

- réalisation et construction d'un dispositif expérimental.
- choix, planification et réalisation des expériences, avec la gestion des échéances à court et moyen termes.
- maîtrise expérimentale directe de différentes techniques analytiques (micro-chromatographie) et de caractérisation de chimie du solide (diffraction des rayons X, mesure de surface spécifique, porosimétrie, zétamétrie, etc.) ainsi que de différentes voies de synthèse des matériaux.
- expertise scientifique dans les principales caractérisations de chimie du solide, lorsque l'expérimentation doit être réalisée par un spécialiste.
- traitement et analyses des données expérimentales.
- réalisation de documents supports de communications orales.

Par ailleurs, le sujet du projet m'a permis de me familiariser avec de nombreuses familles de matériaux rencontrés dans de nombreuses applications, à savoir les mousses solides tridimensionnelles, le carbure de silicium (famille des céramiques), le polyuréthane (famille des polymères), les matériaux carbonés (carbone amorphe et graphite, ainsi que nanofibres et nanotubes de carbone, prometteurs dans le domaine des nanotechnologies et des nanosciences, et bien évidemment le dioxyde de titane –  $\text{TiO}_2$  – sous forme de grains ou de nanotube, actuellement la référence commerciale dans le domaine de la photocatalyse.

D'un point de vue des applications, mon domaine d'expertise et de compétence concerne les technologies de traitement de l'air appliquées aux problématiques environnementales, notamment par photocatalyse, qui peuvent être mises en œuvre pour la dépollution-décontamination de l'air intérieur (locaux domestiques, professionnels ou publics) ou la dépollution d'effluents gazeux industriels.

## 3.2. Connaissance du monde de l'entreprise

Mon poste de chimiste au sein du laboratoire de la Manufacture de tabac en Iran que j'ai occupé durant deux ans après ma licence, m'a permis de côtoyer de nombreuses catégories socioprofessionnelles que l'on retrouve dans le monde de l'entreprise, notamment des ouvriers, des cadres administratifs et des cadres dirigeants, ce qui a contribué à ma compréhension du fonctionnement d'une entreprise.

### 3.3. Qualités personnelles

**Adaptabilité et sociabilité.** L'émigration de l'Iran vers la France m'a conduite à devoir résoudre un certain nombre de difficultés, telles que notamment le fait de m'adapter à une culture différente, d'apprendre une nouvelle langue et plus généralement de m'intégrer et de me faire accepter par la société.

### 3.4. Qualités professionnelles

**Capacité de travailler de façon autonome.** Ce projet de recherche de trois ans m'a apporté une expérience professionnelle en même temps qu'il m'a permis d'acquérir une plus grande autonomie et indépendance dans le travail ainsi que dans la prise de décision (planification, gestion des ressources, orientation du projet).

**Capacité d'être une « force de proposition ».** Durant le déroulement du projet, et notamment lors des réunions d'avancement du projet, j'ai été amenée à faire des propositions dans les domaines de la synthèse et de la caractérisation des matériaux ainsi que de la mise en œuvre des tests et de l'exploitation des résultats, propositions qui ont souvent contribué à l'orientation du projet.

**Capacité de transmettre le savoir.** Sur différents aspects de mon travail de thèse et dans le cadre de divers projets menés au sein de l'équipe, j'ai eu l'occasion de travailler directement avec un ingénieur d'étude et un doctorant. J'ai pu ainsi leur faire profiter de mon expérience et leur prodiguer un certain nombre de conseils qui j'espère leur auront été profitables.

**Compétence de gestion du temps et planification.** La collaboration entre les deux groupes de notre équipe a nécessité de mener plusieurs activités de front réparties sur deux sites différents. Par ailleurs, plusieurs équipements sont en commun au sein du laboratoire (notamment certaines techniques de caractérisation), si bien qu'une attention toute particulière a dû être portée à la gestion de mes priorités et à la planification des expérimentations. En outre, les trois présentations orales réalisées dans des congrès ou symposiums internationaux,

ont constitué des échéances qu'il a fallu planifier avec précision, tant au niveau de la production de résultats que de la préparation des présentations orales proprement dites.

**Compétence linguistique.** J'ai eu l'occasion de présenter trois communications orales en anglais lors de deux congrès et d'un symposium internationaux à Varsovie (100 personnes), à Bordeaux (200 personnes) et à Bad-Aibling en Allemagne (50 personnes). Ma participation à ces congrès, de même qu'au congrès mondial de catalyse en Corée du Sud, m'ont été autant d'atout pour me perfectionner en anglais. Par ailleurs, au sein du laboratoire, l'ensemble des mes présentations internes lors des réunions d'avancement de groupe ont été réalisées en français, que j'ai continué à apprendre régulièrement durant le déroulement de ma thèse.

## 4. Impact de ma thèse

Suite à l'étude de faisabilité préalable réalisée au laboratoire, mon sujet de thèse constituait à utiliser des mousses solides tridimensionnelles avec comme finalité des applications dans le domaine de la photocatalyse et du traitement de l'air. Ma thèse a ainsi ouvert un nouveau domaine de recherche prometteur : d'ailleurs, une nouvelle thèse dans le domaine est déjà engagée et deux contrats de collaboration industrielle sont déjà en cours au sein de l'équipe.

Durant le déroulement de la thèse, deux brevets ont été déposés en copropriété avec le CNRS et l'Université de Strasbourg, pour lesquels je suis répertoriée comme inventeur. Différentes sociétés se sont montrées très intéressées par ces brevets. Une licence d'exploitation exclusive a été signée pour l'un d'entre eux, ce qui laisse augurer d'une possible industrialisation et d'une possible exploitation commerciale. Une thèse cofinancée par un partenaire industriel est actuellement en cours, basée notamment sur l'exploitation du deuxième brevet.

## 5. Pistes professionnelles

Il est clair que mes secteurs d'intérêt ne se limiteront pas aux domaines d'étude en lien avec le projet de ma thèse. Plus globalement, je suis intéressée par les domaines de la chimie, des matériaux, des nanotechnologies et de l'environnement et du développement durable.

Une des pistes professionnelles que je souhaite explorer concerne les postes d'ingénieur de recherche au CNRS dans mes domaines de compétence, à savoir les techniques physico-chimiques de caractérisation des matériaux (microscopie à balayage, diffraction des rayons X,

...) et les techniques analytiques (chromatographies, ...), ensemble de domaines qui m'ont toujours particulièrement intéressés.

Le secteur privé m'intéresse également, notamment dans les laboratoires de Recherche & Développement des sociétés telles que Saint-Gobain (France) qui développe une activité liée à la photocatalyse et au traitement de l'air ou le group AGC (Glass Europe) en Belgique.

Je suis également très intéressée par un poste de conseiller scientifique ou d'expert technique dans les sociétés implantées en Iran ou les entreprises qui entretiennent des relations industrielles avec l'Iran ; pour la mise en place de procédés industriels de dépollution de l'air et de l'eau par exemple. Ce type de travail pourrait me permettre de continuer d'utiliser ma langue maternelle, tout en mettant à profit mes compétences scientifiques et en faisant bénéficier à la fois mon employeur et mon pays d'origine de ma double culture « franco-iranienne ».

## Annexe 1.

# Propriétés physico-chimiques de SIVO 110<sup>TM</sup>

## Dynasylan<sup>®</sup> SIVO 110

SIVO<sup>®</sup> SOL Technology for coating systems

### Description

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 resembles a multifunctional, basically VOC-free, water-borne sol-gel system. It is composed of organofunctional silanes and functionalized, nanoscale SiO<sub>2</sub> particles.

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 is an opaque to milky, colorless to slightly yellow, low viscous liquid.

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 can be diluted in water and a variety of common organic solvents. Besides reactive silanol groups it also contains organic functionalities based on Si-bonded epoxy groups.

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 is predominantly suited as a binder for temperature curing sol-gel coatings and for sol-gel - based hybrid coatings.

Featured specific advantages:

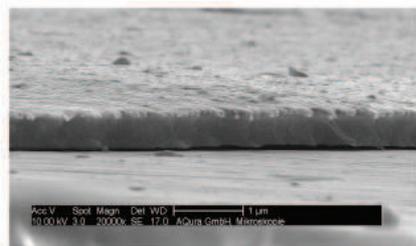
- water-borne
- VOC-free
- forms very thin layers (< 2 µm)
- resistant against boiling water
- exceptional hardness
- thermally stable up to approx. 220 °C

### Reactivity

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 resembles a water-borne sol-gel system which does not contain organic solvents. It does not release alcohols upon hydrolysis contrary to standard functional alkoxysilanes. **Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 contains a high concentration of active silanol functions. Consequently it can chemically bond to surfaces of suited substrates and achieves a high degree of crosslinking by formation of 2- and 3-dimensional siloxane networks. During curing functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles align into a densely packed structure and are covalently incorporated into the siloxane network (see fig.2 and 3). This phenomenon serves as an explanation why exceptional hardness and scratch resistance can be achieved with **Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110. Additionally a high degree of flexibility is obtained at a considerably low thickness for the formed layers.

Suited substrates: steel, stainless steel, Zn-galvanized steel, aluminum, glass.

**Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 - based coatings exhibit a state of dryness of 5 (DIN 53150) once dried a room temperature for 20 min. Complete crosslinking (including reaction of silanol groups) will be reached at temperatures between a minimum of 150 °C and, ideally, 200 – 220 °C.



**Fig.2:** Thermally crosslinked layer of **Dynasylan<sup>®</sup>** SIVO 110 on aluminum substrate (SEM image, vertically cutted; below: Al-substrate, above: sol-gel coating)

## Properties

**Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 is suited as binder component in temperature crosslinking sol-gel coatings and sol-gel - based hybrid coatings. **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 coatings boast of:

- high hardness ("Bleistifhärte" up to 5H, depending on formulation)
- excellent scratch and mar resistance
- superior stability in boiling water (Gt0 upon 2 h treatment in water at 100 °C)
- very good adhesion on various substrates
- very good adhesion towards organic top coats (e.g. epoxies)
- sound flexibility ("Dornbiegeprüfung" according to DIN EN ISO 1519: 2 mm)
- very low thickness of formed layers (recommendation: dry layer of < 2 µm)
- excellent resistance against solvents and other chemicals

Recommended areas of application:

- corrosion resistant primer systems
- transparent sol-gel top coats which exhibit a temperature resistance of up to 220 °C
- coatings comprising high hardness, which can be additionally improved by introduction of up to 20 wt.-% silica sol
- transparent easy-to-clean sol-gel - top coats upon adding **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 112

## Processing

**Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 can be mixed with water at any proportion. Dilution in common organic solvents such as ethanol, isopropanol, butyl glycol or methoxy propanol is possible.

**Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 can be formulated with a variety of water-thinnable binders and other auxiliary agents such as Tego<sup>®</sup> Wet 280. As of such e.g. a satisfactory compatibility with acrylate-based polymer dispersions has been achieved. Nevertheless, the final formulation must be checked towards possible incompatibilities such as phase separation or precipitation. Recommended procedures a.o. are storage or stress tests.

Upon addition of acids and bases the pH value of **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 can be varied between 4 and 9. These acid or alkaline additives must be selected with care as flocculation or gelation can occur in contact with certain substances. For neutralization **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 111 is strongly recommended. For acidification phosphoric acid may be used.

For achievement of easy-to-clean properties **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 112 is highly recommended.

**Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 must be protected against freezing temperatures!

## Application

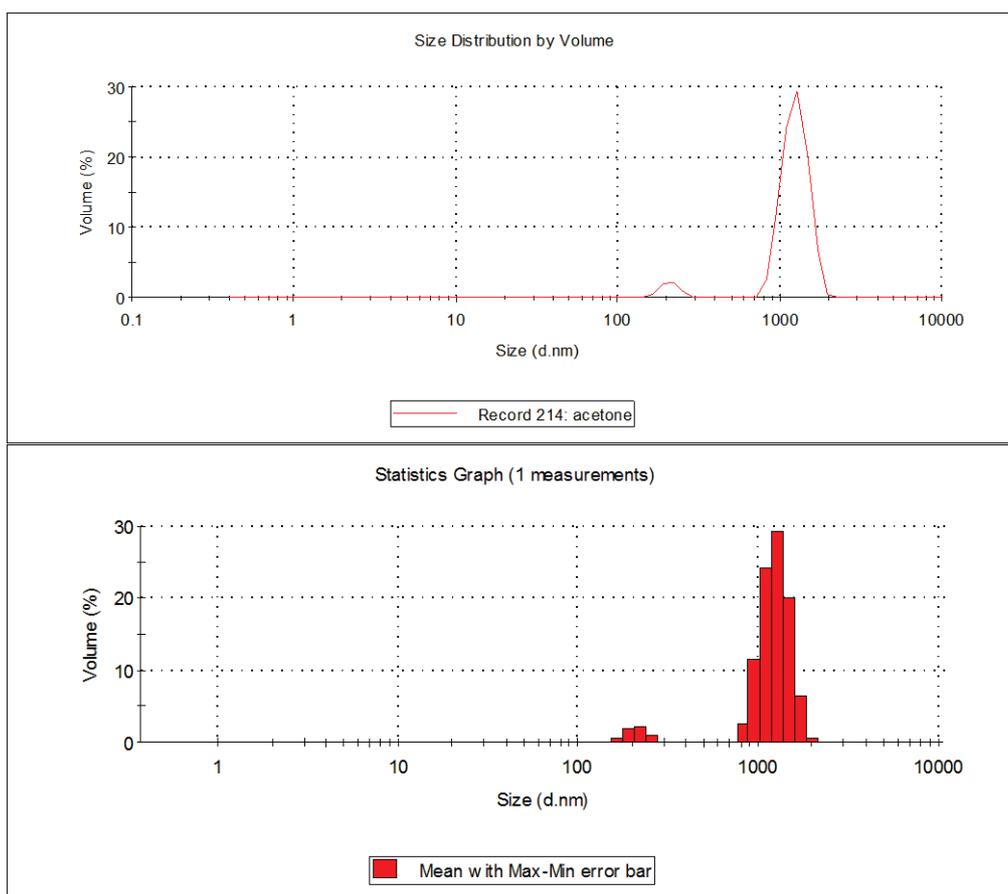
**Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110 containing formulations can be sprayed, dipped or applied with a doctor blade. It is recommended to orient towards a 0.2 - 2 µm thickness of the dry layer (approx. 4 µm of a wet layer equals approx. 1 µm of the respective dry layer). Hence the total quantity to be applied on smooth substrates will amount to approx. 5g / m<sup>2</sup>. Generally for spray application an aqueous dilution should be used (e.g. 20 wt.-% **Dynasylan**<sup>®</sup> SIVO 110, 0.06 wt.-% processing agent, 79.94 wt.-% water).

Surfaces of treated substrates must be clean and free of grease and dust.

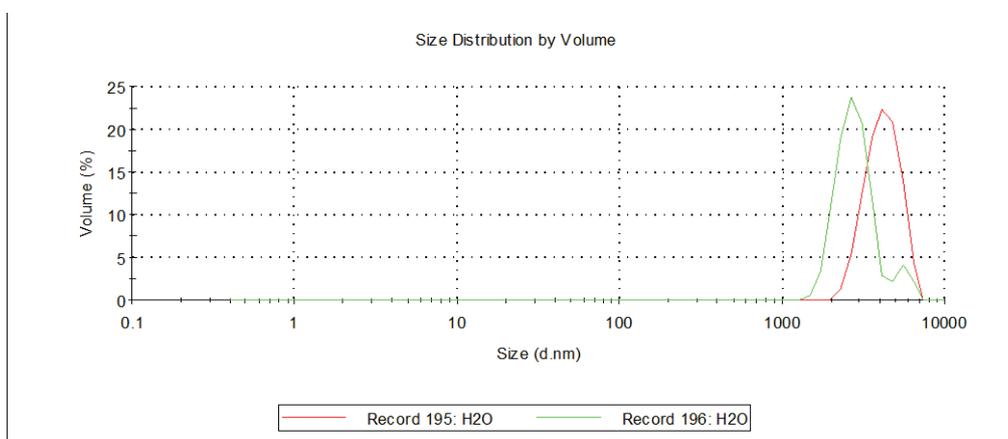
## Annexe 2.

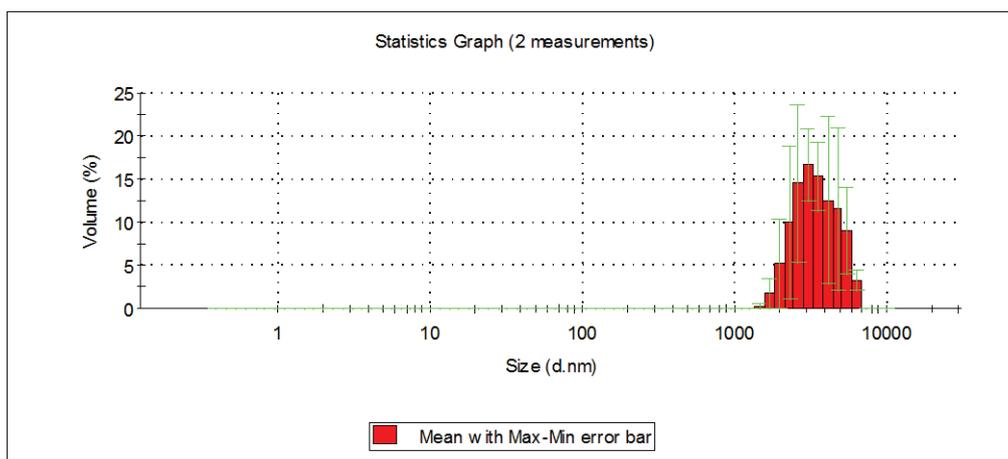
### Taille des particules de TiO<sub>2</sub>-P25 dans les différents liquids porteurs

- Acétone :

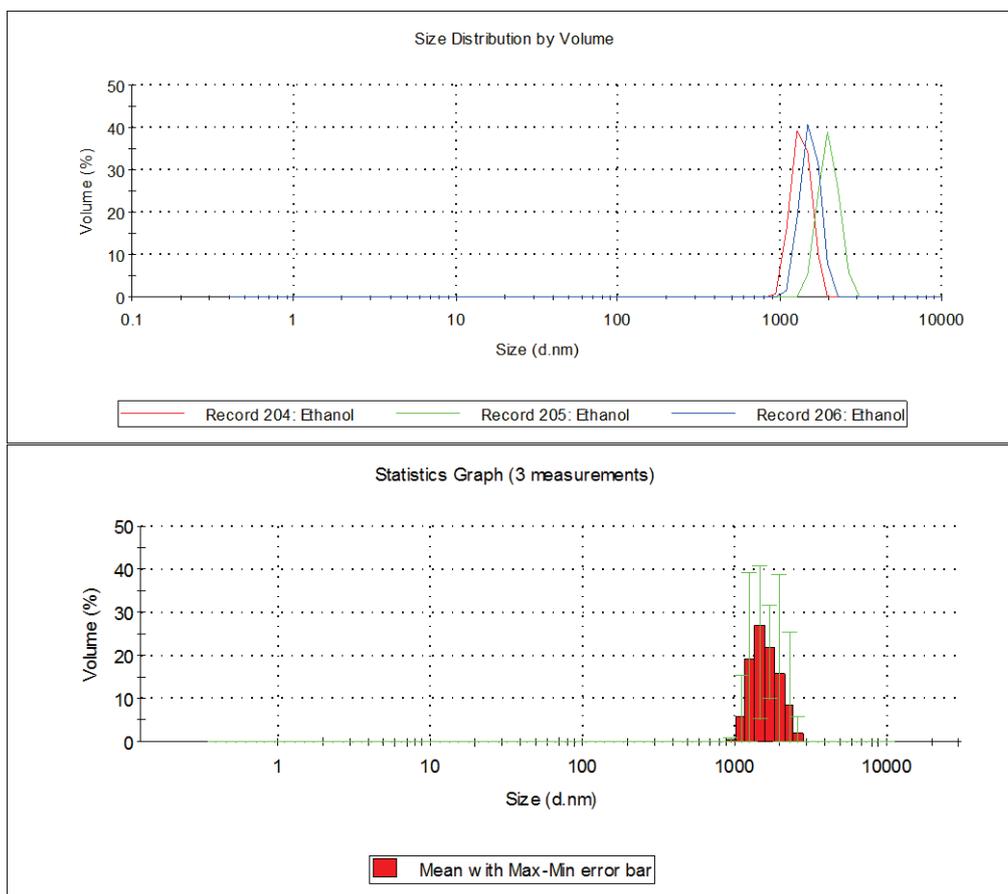


- Eau :





- Ethanol :



## Annexe 3. Conduite du projet

	Année universitaire 2007-2008		Année universitaire 2008-2009		Année universitaire 2009-2010		Année universitaire 2010-2011	
	1 <sup>er</sup> semestre	2 <sup>ème</sup> semestre						
■ Le travail Principal								
■ Le travail non principal								
Bibliographie et Veille bibliographique	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaboration, mise au point et évolution des dispositifs expérimentaux	■	■	■	■	■	■	■	■
Synthèse & préparation des matériaux	■	■	■	■	■	■	■	■
Caractérisation des matériaux	■	■	■	■	■	■	■	■
Tests photocatalytiques	■	■	■	■	■	■	■	■
Réunion avec partenaire industriel	■	■	■	■	■	■	■	■
Réunion avec mon directeur de thèse	■	■	■	■	■	■	■	■
Congrès et présentations	■	■	■	■	■	■	■	■
Présentations internes	■	■	■	■	■	■	■	■
Publications	■	■	■	■	■	■	■	■
Brevets	■	■	■	■	■	■	■	■
Rédaction de thèse	■	■	■	■	■	■	■	■

## Annexe 4.

### Estimation et prise en charge du coût de la thèse

Montants en euros TTC							
	Nature de la dépense	Détails *		Coûts totaux (euros TTC)			
				Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
<b>1</b>	<b>Ressources Humaines</b>						
1.1	Doctorant	Salaire brut 1200	Charges 140	42	56280	100%	56280
1.2	Encadrant 1	Salaire brut 3700 (cotisation 650)	Charges 2300	42	222600	10%	22260
1.3	Prime Encadrement						
1.4	Encadrant 2	Salaire brut 3100 (cotisation 500)	Charges 1936	42	211512	20%	42302,4
1.5	Prime Encadrement						
1.6	Autre personnel 1 (hors sous-traitance)	Salaire brut 1500	Charges 600	42	88200	10%	8820
1.7	Autre personnel 2 (hors sous-traitance)	Salaire brut 1500	Charges 600	42	88200	5%	4410
	Sous-traitance						
<b>2</b>	<b>Sous-total Ressources Humaines</b>						<b>134072,4</b>
2.1	<b>Consommables</b>						
2.2	Fournitures expérimentales						8000
2.3	Fournitures de bureau						100
2.4	Matériaux chimiques +bouteilles de gaz	478,4					1978,4
	BET+MEB+XRD	7000					7000
<b>3</b>	<b>Sous-total Consommables</b>						<b>16578,4</b>
3.1	<b>Infrastructures</b>						
3.2	Entretien, gardiennage, secrétariat						
3.3	Loyers des locaux	Loyer brut	Charges locatives				
3.4	Electricité, eau, chauffage, ... (si non inclus dans les charges locatives)						
	Autres						
<b>4</b>	<b>Sous-total Infrastructures</b>						<b>46080</b>
4.1	<b>Matériel (amortissements)</b>						
4.2	Matériel d'expérimentation (dont les ordinateurs et logiciels spécialisés)	Taux d'amortissement	5 ans			60%	15787,2
4.3	Ordinateur de bureau	Taux d'amortissement	3 ans			100%	600
4.4	Logiciels de bureau	Taux d'amortissement	3 ans			100%	150
	Autre	Taux d'amortissement					
<b>5</b>	<b>Sous-total Matériel</b>						<b>16537,2</b>
5.1	<b>Déplacements</b>						
5.2	Missions en France	Transport	Hébergement + inscription+autres frais				
5.3	Missions à l'étranger	Transport	Hébergement + inscription+autres frais				
5.4	Congrès en France	Transport	Hébergement + inscription+autres frais				1000
	Congrès à l'étranger	Transport	Hébergement + inscription+autres frais				5000
<b>6</b>	<b>Sous-total Déplacements</b>						<b>6000</b>
6.1	<b>Formation</b>						
6.2	Formations	doctorial+nouveaux chapitre de l'athèse	600+700				1300
	Autres frais (inscription à l'Université, Sécurité Sociale étudiante, etc.)	4ans					1500
<b>7</b>	<b>Sous-total Formation</b>						<b>2800</b>
7.1	<b>Documentation et communication</b>						
7.2	Affranchissements, Internet, téléphone						
7.3	Publicité, communication, impressions	Direct	Sous-traitance agence				1000
7.4	Documentation (périodiques, livres, bases de données, bibliothèque, etc.)						1200
	Autres						
<b>8</b>	<b>Sous-total Documentation et communication</b>						<b>2200</b>
	<b>Charges financières (intérêts des emprunts)</b>						
<b>9</b>	<b>Sous-total Charges financières</b>						
	<b>Charges exceptionnelles</b>						
<b>10</b>	<b>Sous-total Charges exceptionnelles</b>						
	<b>TOTAL</b>						<b>224268</b>

## Annexe 5.

### Liste des travaux

#### Publications

- **3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors**

*Applied Catalysis A: General*, Volume 382, Issue 1, 30 June 2010, Pages 122-130  
Shabnam Hajiesmaili, Sébastien Josset, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Nicolas Keller, Valérie Keller

- **UV-A photocatalytic treatment of *Legionella pneumophila* bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors**

*Journal of Hazardous Materials*, Volume 175, Issues 1-3, 15 March 2010, Pages 372-381  
Sébastien Josset, Shabnam Hajiesmaili, Dominique Bégin, David Edouard, Cuong Pham-Huu, Marie-Claire Lett, Nicolas Keller, Valérie Keller

- **Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template**

*Catalysis Today*, Volume 145, Issues 1-2, 15 July 2009, Pages 76-84  
Izabela Janowska, Shabnam Hajiesmaili, Dominique Bégin, Valérie Keller, Nicolas Keller, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu

#### Brevets

- **Photocatalyseurs à base de mousses tridimensionnelles structurées en carbone ou matériau carboné**

**S. Hajiesmaili**, S. Josset, V. Keller, N. Keller, et al., CNRS, Univ. Strasbourg.

FR20080005023, **2008** ; WO2009FR01092, **2009** ;

Three-dimensional foam photocatalysts structured with carbon and carboned materials,  
US Prov.1 Appl. 61/112998, N° 12/559.070, **2009**.

- **Photocatalyseur à base de mousses tridimensionnelles structurées en carbure et notamment en  $\beta$ SiC**

S. Hajesmaili, S. Josset, V. Keller, N. Keller, et al., CNRS, Univ. Strasbourg, FR2008 0005021, **2008**; WO2009FR01093, **2009**;

Three-dimensional foam photocatalysts structured with carbide and particularly  $\beta$ -SiC, WO2010 029235(A1), **2010**.

## Communications orales

### - 3D solid foam based photocatalytic materials

Shabnam Hajesmaili, Sébastien Josset, Dominique Bégin, Marie-Claire Lett, Nicolas Keller, Valérie Keller

(Journées européennes de la photocatalyse JEP 2009, Bordeaux, France, Septembre 2009)

### - Médias tridimensionnels structurés pour réactions photocatalytiques en phase gaz

Shabnam Hajesmaili, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Nicolas Keller, Valérie Keller

(Saint-Avold, Juin 2009)

### - 3D structured reticulated photocatalytic foam

Shabnam Hajesmaili, Sébastien Josset, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Nicolas Keller, Valérie Keller

(Material Research Society (MRS) fall meeting, Varsovie, Pologne, Septembre 2008)

### - New 3D-structured photocatalytic media

Shabnam Hajesmaili, Sébastien Josset, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Nicolas Keller, Valérie Keller

(European laboratory on Catalysis and Surface Science (ELCASS), Bad Aibling, Allemagne, Janvier 2008)

## Posters

### - Purification de l'air par photocatalyse

Shabnam Hajesmaili, Nicolas Keller, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Valérie Keller (doctoriales Alsace 2009)

### - 3D solid carbon foam based photocatalytic materials for vapour phase flow-through structured photoreactors

Shabnam Hajesmaili, Nicolas Keller, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu, Valérie Keller (Summer school, EPFL, LAUSANNE, Suisse, Juillet 2010)