

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour l'obtention du DIPLÔME DE DOCTORAT

Spécialité : **Matériaux**

par

María del Rosario ENRIQUEZ ROSADO

**MECANISMES PHOTOCATALYTIQUES ET RELATIONS ACTIVITE-
PROPRIETES DE TiO_2 EN PHASES GAZEUSE ET AQUEUSE.**

Echange isotopique d'oxygène. Oxydations (méthanol, acide dichloroacétique, aromatiques).

Effets d'un acide humique et de la fixation de TiO_2 .

Soutenue le 12 novembre 2002

Directeur de Thèse : P. PICHAT

Jury :	J.-V. WEBER	Président
	S. LACOMBE	Rapporteur
	D. OLLIS	Rapporteur
	P. PICHAT	Directeur de thèse
	J. DUSSAUD	
	P. GALLETZOT	

RESUME

L'objectif était de contribuer à évaluer l'effet des propriétés de TiO_2 pulvérulents, issus d'une même voie de préparation (thermohydrolyse de TiOSO_4) et calcinés à différentes températures, sur l'activité photocatalytique pour des réactions en phases gazeuse et aqueuse. Nous avons aussi employé certains de ces TiO_2 fixés sur un matériau fibreux mince à l'aide de SiO_2 . Les propriétés structurales, texturales (MEB, MSE) et absorbantes (UV-RD) de ces TiO_2 pulvérulents et fixés ont été caractérisées. L'échange isotopique $^{18}\text{O}_2\text{-Ti}^{16}\text{O}_2$ (EIO) et l'élimination du méthanol ont été employés comme réactions en phase gazeuse. Dans l'eau, les éliminations de polluants chlorés (4-chlorophénol, 2,5-dichlorophénol, acide 4-chlorobenzoïque et acide dichloroacétique), ainsi que l'effet de l'acide humique sur l'élimination de la quinoléine, ont été étudiés.

L'EIO étant sensible à l'accessibilité de TiO_2 et à la labilité des atomes d'oxygène, sa comparaison avec les réactions d'oxydation a fourni des indications précieuses. La comparaison des activités spécifiques et des activités massiques a permis de montrer les importances respectives de la vitesse de recombinaison des charges et de la surface spécifique selon les réactions. Les principales conclusions sont les suivantes : (1) l'attaque initiale du méthanol ne nécessite pas le transfert d'un atome d'oxygène superficiel ; (2) les chlorophénols peuvent être attaqués dans les multicouches d'eau proches de la surface, alors que $\text{CHCl}_2\text{-COOH}$ ne peut l'être que lorsqu'il est en contact direct avec TiO_2 ; (3) la silice rend partiellement inaccessible TiO_2 , la conséquence pour l'activité étant plus importante pour l'EIO et pour l'élimination de $\text{CHCl}_2\text{-COOH}$ que pour celle de chlorophénols ; (4) les acides humiques (AH) adsorbés peuvent, à faible concentration, augmenter la vitesse d'élimination de la quinoléine grâce, vraisemblablement, à un effet de séquestration, tandis que l'influence globale néfaste, à forte concentration, est due à l'absorption UV des AH.

Mots clés : TiO_2 , photocatalyse, échange isotopique d'oxygène, acides humiques, 4-chlorophénol, 2,5-dichlorophénol, acide 4-chlorobenzoïque, acide dichloroacétique.



The objective was to assess the effect of several properties of TiO_2 powders over the photocatalytic activity for reaction in the gaseous and aqueous phases. These powders were produced by TiOSO_4 thermohydrolysis and calcined at various temperatures; some were fixed over a fiber glass tissue with SiO_2 as a binder. The structural, textural (SEM, EDX) and absorptive (UV-DR) properties of powder and fixed TiO_2 were characterized. Oxygen isotopic exchange $^{18}\text{O}_2\text{-Ti}^{16}\text{O}_2$ (OIE) and methanol removal were used as gas-phase reactions. In water, the elimination of chlorinated pollutants (4-chlorophenol, 2,5-dichlorophenol, 4-chlorobenzoic acid, and dichloroacetic acid), as well as humic acid effect over quinoline photocatalytic removal were studied.

Useful results were obtained from the comparison between oxidation reactions and OIE, based on the fact that OIE is sensitive to TiO_2 accessibility and surface oxygen atom lability. Comparison between activities per surface and mass units showed the respective significance of charge recombination rates and surface area according to the reactions. The main conclusions are: (1) initial attack of methanol does not need the transfer of surface oxygen atom; (2) chlorophenols can be attacked into water multilayers near the surface, whereas $\text{CHCl}_2\text{-COOH}$ needs to be in direct contact with TiO_2 ; (3) silica decreases the accessibility to TiO_2 ; this results in a more important decrease in the rates of OIE and $\text{CHCl}_2\text{-COOH}$ elimination compared with that of chlorophenols; (4) for concentrations, adsorbed humic acids (HA) increase the removal rate of quinoline, presumably because of the effect of quinoline sequestration by adsorbed HA, whereas, at high concentrations, the unfavorable overall influence is due to UV absorption by HA.

Keywords: TiO_2 , photocatalysis, oxygen isotopic exchange, humic acid, 4-chlorophenol, 2,5-dichlorophenol, 4-chlorobenzoic acid, dichloroacetic acid.

<i>Introduction</i>	4
<i>Chapitre I > Généralités sur la photocatalyse au contact de semiconducteurs</i>	8
1.1. Principe de la photocatalyse et espèces actives.	8
Espèces actives	9
1.2. Facteurs influençant la photocatalyse	11
1.2.1 Considérations thermodynamiques	11
1.2.3. Effets relatifs à la surface	13
1.2.4. Généralités sur les applications de la photocatalyse	16
1.2.4.1. Dépollution de l'eau	16
1.2.4.2. Dépollution de l'air	17
1.2.4.3. Fixation des catalyseurs	18
<i>Chapitre 2 > Caractérisation des photocatalyseurs</i>	21
2.1. Texture et structure des catalyseurs	21
2.1.1. Généralités	21
2.1.2. Résultats	21
2.1.2.1. Caractéristiques texturales et structurales de TiO ₂ pulvérulent	21
2.1.2.2. Caractéristiques des échantillons de TiO ₂ supporté	22
2.2. Spectres d'absorption UV de TiO₂ pulvérulent	28
2.2.1. Généralités	28
2.2.2. Résultats	28
2.2.2.1. TiO ₂ pulvérulent	28
2.2.2.2. TiO ₂ supporté	31
2.3. Conclusions	32
<i>Chapitre 3 > Activité photocatalytique : phase gazeuse</i>	34
3.1. Echange Isotopique d'Oxygène (EIO)	34
3.1.1. Généralités	34
3.1.2. Dispositif expérimental et mode opératoire	35

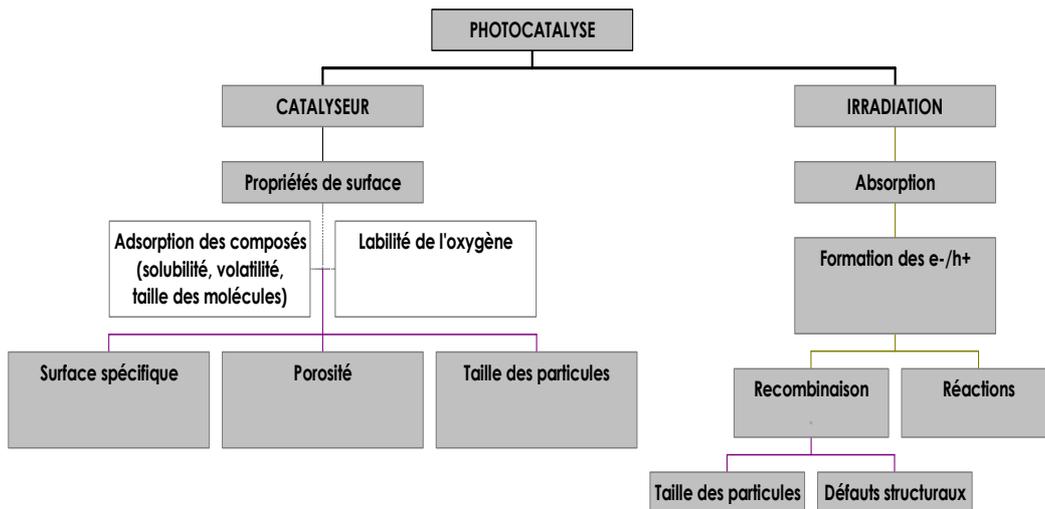
3.1.3. Résultats	37
3.1.3.1. Cas des TiO ₂ pulvérulents	37
3.1.3.2. Cas des TiO ₂ supportés	51
3.1.4. Conclusions	58
3.2. Dégradation photocatalytique dans l'air : cas du méthanol	59
3.2.1. Partie expérimentale	60
3.2.1.1. Dispositif expérimental	60
3.2.1.2. Mode opératoire	64
3.2.2. Résultats relatifs à l'activité photocatalytique des TiO ₂ pulvérulents	64
3.3. Corrélations des activités photocatalytiques des TiO₂ pulvérulents entre les réactions d'échange isotopique d'oxygène et l'oxydation du méthanol.	69
<i>Chapitre 4 > Photocatalytic activity in water</i>	73
4.1. Activity of TiO₂ nanoparticles in powder for photocatalytic degradation of organic pollutants	73
4.1.1. Materials and methods	74
4.1.1.1. Materials	74
4.1.1.2. Experimental setup and procedures	74
4.1.2. Results and Discussion	76
Comparisons between the various TiO ₂ samples	76
4.2. Activity comparison between various supported TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic degradation of organic pollutants	82
4.2.1. Experimental section	82
4.2.1.1. Materials	82
4.2.1.2. Experimental set-up and procedures	83
4.2.2. Results and discussion	85
4.3. Comparison of pollutant removal in water with ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ isotopic exchange	91
4.4. Conclusions	93
<i>Chapitre 5 > Interactions of humic acid, quinoline and TiO₂ in water in</i>	

<i>relation to quinoline photocatalytic removal</i>	96
5.1. Introduction	96
5.2. Materials	97
5.2.1. Experimental set up and procedures	98
5.2.1.1. Dark adsorption measurements	98
5.2.1.2. Photocatalytic experiments	98
5.2.1.3. Measurements of HA absorption	99
5.2.1.4. Fluorescence measurements	99
5.2.2. Analyses	100
5.3. Results and Discussion	101
5.3.1. Dark adsorption studies.	101
5.3.1.1. Humic acid on TiO ₂ .	101
5.3.1.2. Quinoline on TiO ₂ .	103
5.3.1.3. Quinoline/ HA interaction.	103
5.3.2. Quinoline photocatalytic degradation without HA.	104
5.3.3. Effect of HA on the photocatalytic degradation rate of quinoline	105
5.4. Conclusions	112
6. Conclusions générales	115
7. Bibliographie	121

INTRODUCTION

La photocatalyse au contact de semiconducteurs est une discipline qui a fait l'objet de nombreuses recherches fondamentales et appliquées ces dernières années¹. Le domaine d'application comprend surtout la destruction d'un très grand nombre de polluants organiques aussi bien dans l'eau que dans l'air, même si des tentatives concernant la synthèse organique et la récupération des métaux ont été faites. En photocatalyse, les propriétés de surface du semiconducteur jouent un rôle important dans l'activité et la sélectivité, tandis que ses niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydoréduction des réactifs déterminent si une réaction est possible ou non² (Fig. I.1).

Figure I.1. Schéma synoptique de la photocatalyse.



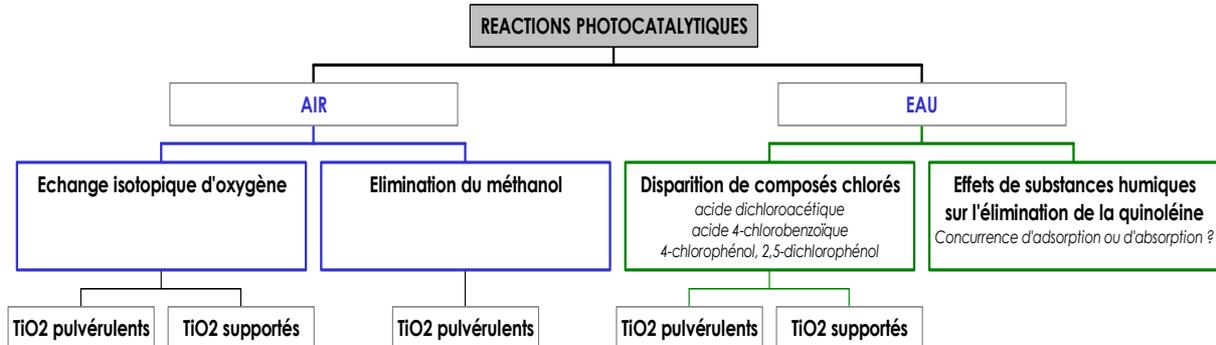
Les sites de surface affectent les quantités et les types d'adsorption des réactifs et des produits intermédiaires ou finals, les mobilités sur la surface, la dissociation ou l'activation des liaisons chimiques, la production de radicaux intermédiaires, l'existence éventuelle de réactions réversibles. Les caractéristiques de ces sites dépendent du prétraitement du photocatalyseur et des conditions de réaction. L'absorption des rayons excitateurs est aussi un paramètre important qui est fonction, entre autres, de la taille des particules, de la quantité de photocatalyseur, du type de réacteur. De ce fait, il est très difficile de tirer des conclusions générales concernant l'influence de paramètres tels que la surface spécifique (ou la taille des particules) et la porosité.

Des applications sont mises en place bien que les mécanismes de la photocatalyse, en raison de leur complexité, ne soient pas parfaitement compris. Dans le cas des applications, une des lignes principales de recherche est d'obtenir une fixation suffisamment durable du photocatalyseur sur des supports adéquats qui permettent la construction de réacteurs plus performants ou l'élaboration de matériaux autonettoyants durables³.

Etant donné la complexité du processus photocatalytique dû au grand nombre de variables concernées, il n'est pas facile de développer une méthode qui permette d'évaluer la contribution de chacun des paramètres. Dans cette thèse, nous proposons l'étude de différentes réactions photocatalytiques, en phase gazeuse et en phase aqueuse, pour différents TiO_2 produits industriellement sous forme de poudres ou supportés sur un tissu en fibres de verre, afin de mieux comprendre les rôles des diverses propriétés de TiO_2 dans différentes conditions. La figure 1.2.

montre la démarche générale suivie.

Figure I.2. Schéma synoptique de la démarche suivie dans cette thèse



Après avoir exposé, dans le chapitre 1, quelques généralités relatives à la photocatalyse, nous présentons (Chap. 2) les propriétés morphologiques et structurales des échantillons de TiO_2 pulvérulents et supportés, ainsi que leur spectre d'absorption.

Les suivis de deux réactions en phase gazeuse sont ensuite décrits (Chap. 3). Il s'agit de l'échange isotopique $^{18}\text{O}_2\text{-Ti}^{16}\text{O}_2$ et de l'oxydation du méthanol dans l'air. Dans le premier cas, il s'agissait d'étudier l'interaction entre le TiO_2 et le dioxygène, ce qui est fondamental en photocatalyse d'oxydation. En particulier nous avons déterminé l'effet de la fixation de TiO_2 à l'aide de silices colloïdales. En ce qui concerne l'oxydation du méthanol, le but était de comparer les activités des TiO_2 pulvérulents pour cette réaction et l'échange isotopique. Cette comparaison avait pour but d'élucider si des mécanismes similaires ou différents sont impliqués.

Les chapitres 4 et 5 rendent compte des études menées en milieu aqueux. Le premier de ces chapitres a trait à l'élimination de quatre composés chlorés – l'acide

dichloroacétique, l'acide 4-chlorobenzoïque, le 4-chlorophénol et le 2,5-dichlorophénol – avec divers TiO_2 , pulvérulents ou fixés à l'aide de silices colloïdales. Les objectifs étaient de contribuer à déterminer si l'attaque initiale du polluant exige une interaction directe avec la surface de TiO_2 et, corrélativement, d'indiquer quels sont les rôles respectifs des caractéristiques de TiO_2 .

L'accessibilité du photocatalyseur, qui est limitée par la silice servant à la fixation, peut aussi l'être par l'adsorption d'acides humiques. L'élimination de la quinoléine en présence de ces substances a donc été étudiée (Chap. 5). Dans ce cas, nous avons cherché à savoir si la diminution de la vitesse d'élimination de la quinoléine provient de la concurrence avec l'acide humique pour les espèces actives photogénérées par l'irradiation du photocatalyseur ou de l'absorption de cette irradiation.

CHAPITRE I

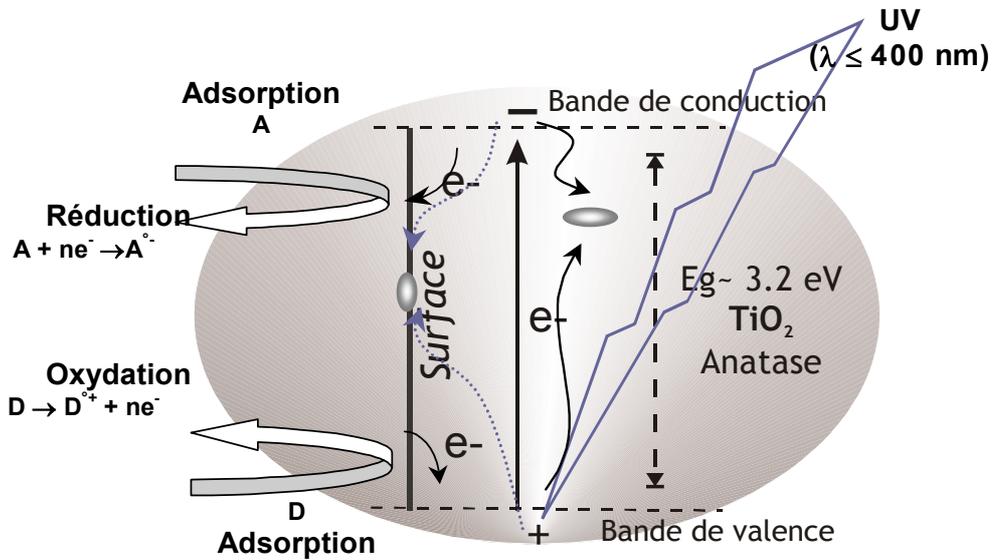
Généralités sur la photocatalyse au contact de semiconducteurs

La photocatalyse hétérogène englobe non seulement les réactions mettant en jeu l'excitation photonique d'un semiconducteur, mais aussi celles engendrées par l'excitation d'un photosensibilisateur fixé sur un isolant⁴. Dans cette thèse, et donc dans ce chapitre, nous traitons uniquement la photocatalyse au contact de semiconducteurs.

1.1. Principe de la photocatalyse et espèces actives.

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semiconducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électron (e^-) / trou (h^+) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Fig. 1.1).

Figure 1.1. Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semiconducteur de type n.



Le **dioxyde de titane** (TiO_2) est le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semiconducteurs ont aussi été testés, en particulier ZnO . CdS ou GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semiconducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non toxicité et son faible coût pour la plupart des applications envisagées présente par ailleurs des avantages considérables.

Espèces actives

Les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous. Après la génération des paires e^-/h^+ par absorption des photons :



les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (Eq. 1.2), soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées (Figure 1.1). La recombinaison peut donner lieu à des processus radiatifs ou non-radiatifs :



Sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par les sites Ti^{IV} (Eq. 1.3) ou par des espèces oxydantes présentes sur la surface, A_{ads} , via un transfert interfacial d'électrons (Eq. 1.4) :



L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire qui forme le radical anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) (Eq. 1.5). Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.

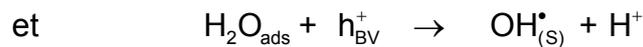


Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions d'oxygène du réseau cristallin (Eq. 1.6) ou bien par des donneurs d'électrons, D_{ads} , sur la surface de la particule (Eq. 1. 7) :





Lorsqu'il s'agit d'une surface de TiO₂ fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage de h⁺ donne des radicaux OH[•] liés à la surface (Eq. 1.8):



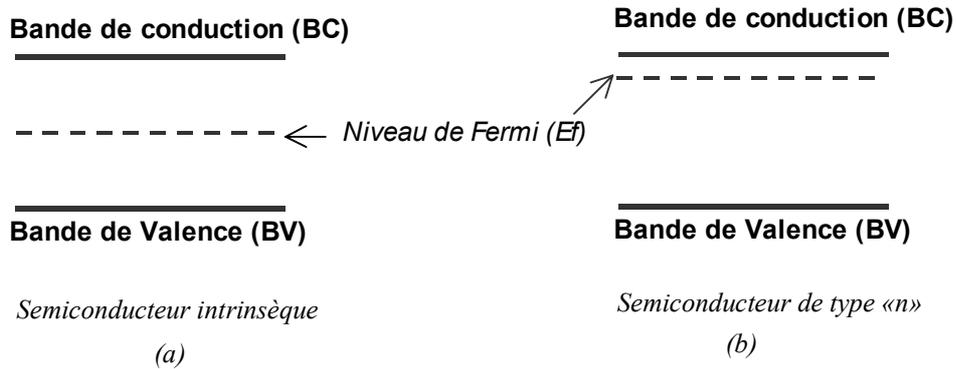
1.2. Facteurs influençant la photocatalyse

1.2.1 Considérations thermodynamiques

Lorsqu'un semiconducteur est exposé à un couple oxydo-réducteur, un transfert électronique interfacial se produit afin d'équilibrer la paire oxydo-réductrice avec le niveau de Fermi du semiconducteur (E_f)⁵. Dans un semiconducteur intrinsèque^a, le niveau de Fermi se trouve pratiquement au milieu de la bande interdite (Fig. 1.2a). S'il y a des impuretés donneuses ionisées **dans** le semiconducteur, la probabilité de trouver des e⁻ dans la bande de conduction est plus grande que pour le matériau intrinsèque, ce qui implique une augmentation de l'énergie électronique moyenne du matériau et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction (Fig. 1.2b)⁵.

^a Rappel: Dans un semiconducteur intrinsèque le nombre d'électrons de la bande de conduction est égale au nombre de trous dans la bande de valence.

Figure 1.2. Position du niveau de Fermi dans un semiconducteur (a) intrinsèque et (b) de type « n »



L'équilibre entre le semiconducteur et le couple oxydo-réducteur, implique le déplacement du niveau de Fermi au sein de matériau tandis que les bandes de valence et conduction restent fixes. La position de ces bandes définit la valeur maximale du photopotential pour le semiconducteur irradié. Si le potentiel d'oxydation du donneur est moins positif que le niveau de la bande de valence et le potentiel de réduction de l'accepteur moins négatif que le seuil inférieur de la bande de conduction, le transfert d'électrons à travers l'interface irradiée sera, du point de vue de la thermodynamique, possible². En solution aqueuse, le pH influe sur la position du niveau de Fermi.

Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase, deux des formes cristallographiques de TiO_2 les plus fréquentes. Dans le cas du rutile, la structure est plus dense et la bande interdite a une largeur de 3.02 à 3.05 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3.2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 400 nm pour le rutile et 380 nm pour l'anatase, c'est-à-dire que le domaine spectral sensible du TiO_2 est dans l'ultraviolet.

Les propriétés électroniques du semiconducteur peuvent être influencées non seulement par la forme cristallographique, mais aussi par la taille des cristallites^{6,7,8,9,10} : le seuil de la bande d'absorption est déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes (« blue shift ») pour les plus petites particules^{8,11}.

1.2.3. Effets relatifs à la surface

En photocatalyse, comme pour la catalyse activée thermiquement, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide¹² : (i) la diffusion des réactifs vers la surface, (ii) l'adsorption de ceux-ci, (iii) la réaction en phase adsorbée, (iv) la désorption des produits et (v) la migration des produits hors de la zone interfaciale. En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques.

Une surface réelle n'est jamais homogène et pour des solides cristallins peut présenter des marches, des dislocations et des coins^{13,14}. La densité de ces imperfections superficielles est fonction de la température de calcination.

De nombreuses publications rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes^{15,16,17}, en général, et du TiO₂ en particulier¹⁸, lorsqu'ils sont exposés à la vapeur d'eau ou à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semiconducteur

(Fig. 1.3). Dans le cas du TiO_2 , ce processus est vu comme la chemisorption de l'eau moléculaire sur les sites des ions Ti^{4+} avec une dissociation ultérieure ce qui génère deux types différents d'ions OH^{-19} (Fig. 1.4.). La densité des groupes OH de surface est fonction de la température de calcination du solide²⁰.

Figure 1.3. (A) Surface minérale hydroxylée montrant l'interaction d'atomes métalliques (M) présentant un déficit en électrons avec des ligands riches en électrons (anions oxygène) et (B) formation de couches d'eau organisées autour de la surface. D'après Ref.16

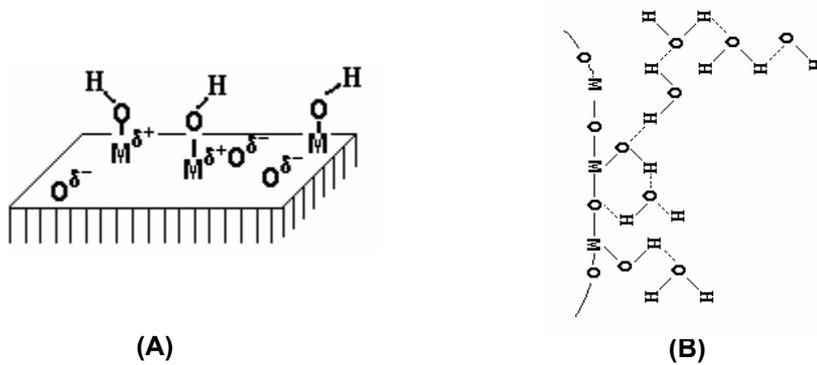
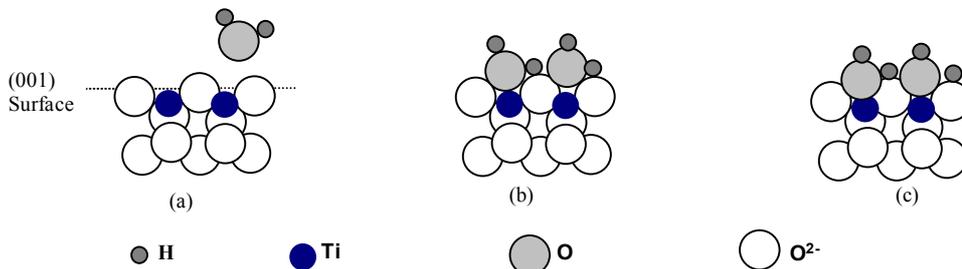


Figure 1.4. Dissociation de l'eau et état de surface du TiO_2 . (a) Surface déshydroxylée, (b) adsorption des molécules d'eau, (c) dissociation de l'eau. D'après Ref. 19



Sous l'action des rayonnements, les groupes OH^- peuvent piéger les trous créés en donnant lieu à la formation des radicaux OH^\bullet hautement réactifs (Eq. 1.8). En présence des molécules de dioxygène, les électrons sont capturés par celles-ci entraînant la formation des radicaux anions $\text{O}_{2,\text{ads}}^{\bullet-}$. L'importance de la présence des groupes OH^- de surface et la modification de la densité de ceux-ci par les traitements thermiques ont été relevées, d'une part, lors des travaux menés en suspensions aqueuses par Oosawa et Grätzel²¹ et par Kobayakawa et al.²² et, d'autre part, par Bickley et al.²³ et Munuera et al.²⁴ dans des études relatives à la photosorption d'oxygène. Mais l'irradiation d'un semiconducteur ne modifie pas seulement l'équilibre d'adsorption-désorption de l'oxygène, il peut aussi augmenter la labilité des ions superficiels. C'est grâce à cette propriété et à des études menées pour caractériser des catalyseurs dans des réactions catalytiques thermiquement activées^{25,26}, que l'échange isotopique d'oxygène a été utilisé comme technique de caractérisation de surfaces des photocatalyseurs^{27,28,29,30,31,32,33,34}.

Les groupes hydroxyles de surface peuvent jouer un rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Dans le cas des solutions aqueuses, les fortes interactions de l'eau avec le solide font que les molécules d'eau proches de la surface sont mieux orientées que celles au sein de la solution¹⁶. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du sein du liquide (Fig. 1.3). Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein de la solution vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux OH^\bullet soient formés sur la surface (Eq. 1.8), ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au sein de la solution

(premières couches de la solution) comme il a été suggéré par plusieurs auteurs^{19,35,36}.

1.2.4. Généralités sur les applications de la photocatalyse

La photocatalyse trouve une place dans un large nombre d'applications dans le domaine de l'environnement : celles-ci vont des applications 'habituelles' pour la destruction des polluants dans l'eau³⁷ et dans l'air^{3,37,38} jusqu'à la stérilisation et désinfection de l'eau^{3,39,40}, à des analyseurs de carbone organique total^{41,42}, à la récupération des métaux^{43,44,45,46}, et surtout, plus récemment, à l'obtention de matériaux autonettoyants (carrelages³ et surfaces vitrées^{3,47,48,49,50}).

1.2.4.1. Dépollution de l'eau

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade pilote ou industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché^{51,52}. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (~3-5 %) par le TiO₂, des tests de processus solaires ont été mis en place^{53,54}.

En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées¹. A l'exception du cycle 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazabenzène^{37,55} et de l'acide trifluoroacétique⁵⁶, ces composés sont minéralisés. La nature des produits primaires peut aider à comprendre les mécanismes photocatalytiques fondamentaux^{57,58,59}. L'espèce oxydante active dans le transfert interfacial de charge (radicaux OH[•] libres ou superficiels, trous de la bande de valence, etc.) vers les composés organiques dépend de l'interaction de ceux-ci avec la surface. L'adsorption du composé peut être un paramètre essentiel, même si ce

n'est pas le seul facteur à considérer comme nous l'avons déjà mentionné. Certaines molécules adsorbées pourraient jouer le rôle de centre de recombinaison des espèces photoproduites ; cela a été suggéré pour des molécules qui peuvent se complexer avec les ions $Ti^{(IV)}$ ^{60,61}, comme le 1,2-dihydroxybenzène (catéchol)^{62,63} et l'acide 2-hydroxybenzoïque (salicylique)⁶⁴. Un contact étroit du réactif avec la surface est aussi nécessaire pour les transferts électroniques entre TiO_2 et le réactif (p. ex. les ions carboxylates⁶⁵). Les quantités adsorbées ne sont pas faciles à mesurer pour des molécules faiblement adsorbées ; de ce fait, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé pour avoir une idée de ces quantités. De plus, il peut y avoir compétition ou non pour l'adsorption entre le(s) réactif(s) et les produits intermédiaires^{66,67}. La concurrence pour les espèces actives ou les sites d'adsorption peut être étudiée en employant plusieurs composés en même temps^{66,67}. En particulier, cette concurrence a été postulée⁶⁸ ou contestée⁶⁹ lors de recherches sur les effets que les substances humiques, qui sont fortement adsorbées sur TiO_2 ⁷⁰, ont sur l'élimination de différents polluants organiques.

1.2.4.2. Dépollution de l'air

Si une grande partie des recherches en photocatalyse ont été dirigées vers la dépollution de l'eau, de nombreuses études, en général plus récentes, concernent la transformation de diverses catégories de polluants dans l'air. Les choix du polluant dépend de plusieurs facteurs comme la difficulté de destruction par d'autres méthodes, la toxicité ou l'odeur. Ces études ont permis le développement commercial de divers systèmes de dépollution ou de désodorisation.

Parmi les éléments qui ont un effet dans la photocatalyse en phase gazeuse, se trouvent les radicaux Cl° qui seraient formés lors de la dégradation de molécules halogénées. Ces radicaux peuvent donner lieu à des réactions en chaîne qui augmenteraient les rendements des traitements photocatalytiques^{71,72,73}. La température, qui est censée influencer le degré d'adsorption des réactifs et de désorption des produits intermédiaires, n'a pas en général de forte influence pour l'élimination de la plupart des composés organiques⁷⁴. L'importance relative des espèces actives n'est pas complètement établie : les trous (ou $O^{\bullet-}$), les radicaux hydroxyles, les radicaux anions superoxydes (ou les radicaux hydroperoxydes) ont été proposés.

La vapeur d'eau peut être un concurrent pour l'adsorption, en particulier pour les polluants, comme les alcools, susceptibles d'être adsorbés par des liaisons hydrogène ; elle peut aussi ralentir les transferts entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, y compris pour le dioxygène. En revanche, elle peut être à l'origine de la formation de radicaux OH^\bullet ; elle peut aussi permettre la déprotonation des radicaux cations aromatiques, formés par la réaction avec les trous de polluants aromatiques riches en électrons^{74, 75,76,77,78,79,80}.

1.2.4.3. Fixation des catalyseurs

En ce qui concerne le traitement photocatalytique de l'eau, le développement de l'étape industrielle ou pré-industrielle a amené la recherche de nouveaux types de réacteurs en plus du réacteur, communément employé, contenant du TiO_2 en suspension. Ce dernier réacteur offre les avantages suivants : lorsqu'il est parfaitement agité, il n'existe pas de ségrégation des phases, et, pour des particules

très petites, la surface entière du catalyseur peut être irradiée pendant la durée de la réaction⁸¹. Cependant, du point de vue de l'ingénierie, les réacteurs en suspension ont un grand inconvénient : le besoin d'une étape de séparation fluide-particule postérieure au traitement. Cela augmente les coûts de processus, ce qui peut contrebalancer les avantages économiques provenant, par exemple, de l'emploi de l'irradiation solaire.

Afin d'éviter la filtration ou la décantation, des réacteurs en lit fixe ou fluidisé ont été proposés avec le photocatalyseur immobilisé⁸¹ même si cette alternative peut entraîner d'autres genres d'inconvénients tels que les limitations de transfert de matière du sein du liquide vers la surface du catalyseur immobilisé⁸².

En ce qui concerne la dépollution et la désodorisation de l'air, le TiO_2 immobilisé est de plus en plus utilisé. Le dépôt de TiO_2 à la surface de matériaux confère à celui-ci des propriétés autonettoyantes, antibactériennes, désodorisantes et hydrophiles. L'immobilisation du TiO_2 peut se faire soit par fixation des particules préalablement synthétisées à l'aide de liants organiques (polymères fluorés) ou inorganiques (silice en général), soit par formation du TiO_2 sur le support à partir de sels précurseurs, en général, organiques³. Les supports concernés peuvent être, entre autres, des fibres de verre, du verre plein, du carrelage, du papier, des tissus, du béton, des zéolithes, etc. Selon le type d'immobilisation, des facteurs d'importance primordiale peuvent être affectés, par exemple⁸² :

- Changements dans la structure de bandes à cause des liaisons avec les supports ;
- Altération de la structure cristalline due aux traitements thermiques ;

1. Généralités sur la photocatalyse

- Migration dans TiO_2 d'éléments du support, ce qui peut diminuer l'activité photocatalytique ;
- Diminution de la surface active par agglomération des particules de TiO_2 ;
- Incorporation des particules de TiO_2 dans le support et/ou masquage de TiO_2 ce qui peut limiter l'irradiation de TiO_2 et l'accès des réactifs (polluants et dioxygène).

CHAPITRE 2

Caractérisation des photocatalyseurs

2.1. Texture et structure des catalyseurs

2.1.1. Généralités

Par texture d'un solide pulvérulent on désigne à la fois la taille et la forme des particules (ou grains) qui constituent ce solide, l'arrangement spatial de ces particules et l'existence de pores ou cavités inter- ou intraparticulaires. En photocatalyse, l'existence éventuelle d'une diffusion au sein du catalyseur a été suggérée pour expliquer les différences présentées dans la dégradation photocatalytique de plusieurs molécules organiques dans l'eau^{83,84}. L'influence de la structure cristalline, d'autre part, a été largement étudiée^{85, 86} et, jusqu'à présent, il ressort que les échantillons les plus actifs ont la forme anatase, mais certains échantillons de rutile sont plus actifs que certains échantillons d'anatase selon le mode de préparation⁸⁷.

2.1.2. Résultats

2.1.2.1. Caractéristiques texturales et structurales de TiO₂ pulvérulent

Le tableau 3.1 indique les caractéristiques structurales et texturales des échantillons pulvérulents employés. Les TiO₂ Millennium (PC_x) ont été préparés par

thermohydrolyse de $TiOSO_4$ et calcinés à des températures croissantes selon l'ordre décroissant de X de PC_X . Comme attendu, leur surface spécifique, mesurée par Millennium par adsorption de diazote à 32 K, décroît lorsque la température de calcination augmente. Cette diminution de la surface spécifique reflète à la fois un accroissement de la taille de cristallites par fusion des particules élémentaires et un effondrement des pores les plus petits (Tableau 2.1).

Le TiO_2 Degussa P25 est issu d'un réacteur à flamme. Contrairement aux PC_X , il est non-poreux et, au niveau structural, c'est le seul échantillon constitué d'un mélange de deux formes allotropiques (Tableau 2.1).

Tableau 2.1. Caractéristiques texturales et structurales des échantillons de TiO_2 pulvérulents.

Désignation	Surface BET ($m^2 g^{-1}$)	Rayon moyen des pores (nm)	Taille des cristallites (nm)	Forme allotropique
PC 10	10	24,1	65-75	Anatase (100 %)
PC 50	54	20,1	20-30	Anatase (100 %)
PC 105	85-95	15,3	15-25	Anatase (100 %)
PC 500	317	6,1	5-10	Anatase (100 %)
P25	55	Non-poreux	30	Anatase/ Rutile (80 %/20 %)

2.1.2.2. Caractéristiques des échantillons de TiO_2 supporté

La méthode d'immobilisation de TiO_2 par dépôt sur un support fibreux impose souvent l'utilisation d'un liant pour fixer durablement le photocatalyseur. Ce liant ne doit ni être détruit par photocatalyse, ni absorber les rayonnements UV, ce qui

limiterait le rendement quantique. La silice présente les propriétés nécessaires car c'est un liant minéral transparent aux rayons UV. Deux types de silice ont été testés (Tableau 2.2) afin de déterminer l'influence de la taille des particules de cet oxyde.

Tableau 2.2. Caractéristiques des silices.

Référence de la silice	Taille de particule (nm)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
1	4-6	~320
2	20-30	100-150

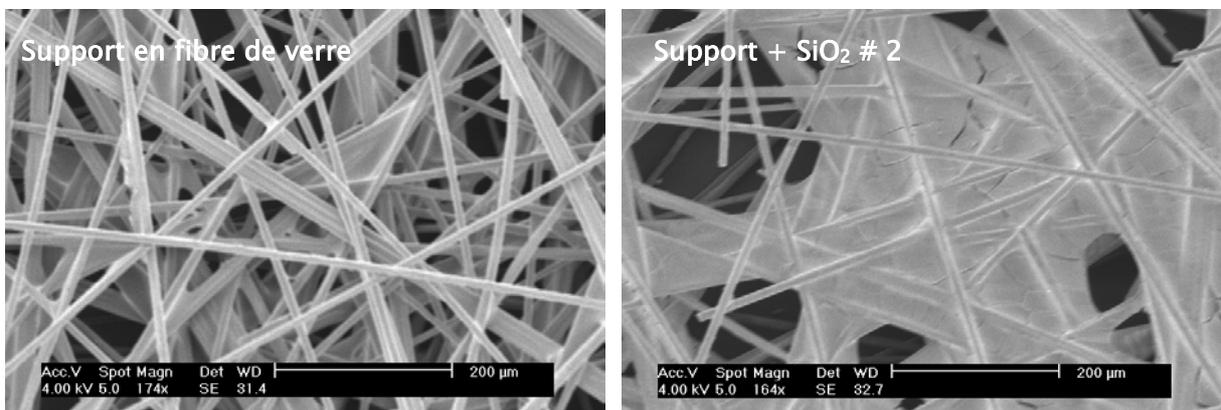
Le support utilisé (GFT-22H8-55 ; Alhstrom) est constitué de fibres de verre (8 mm x 11 µm) tissées et maintenues entre elles grâce à une résine synthétique (24 % en masse). La masse par unité de surface, appelée grammage, de ce support se situe entre 50 et 60 g m⁻². Dans le cas des échantillons que nous avons employés, le support et le dépôt (voir plus loin) ont donc des masses similaires, ce qui est intéressant pour les applications en photocatalyse, car l'augmentation de la masse du TiO₂ supporté par rapport au TiO₂ pulvérulent est bien moindre que lorsqu'un solide plein est employé comme support.

Caractéristiques morphologiques

L'homogénéité du dépôt ainsi que la répartition spatiale du TiO₂ sur les supports en fibre de verre ont été évaluées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microanalyse X par Sonde Electronique (MSE). Pour cela, des échantillons de 1 cm² ont été recouverts par une couche conductrice en or et mis sous vide avant l'analyse. Les analyses ont été faites avec un microscope électronique Philips XL20.

L'espèce de voile observé entre les fibres dans le cas du support vierge (Fig. 2.1 ; gauche) correspond au liant polymérique servant à maintenir les fibres de verre. Après dépôt de silice (40 g m^{-2}), des voiles beaucoup plus importants relient les fibres entre elles (Fig. 2.1 ; droite). Ces voiles comportent de légères craquelures. On peut s'attendre à ce que la silice recouvre la résine synthétique car sa masse par m^2 de support est presque trois fois plus grande.

Figure 2.1. Micrographies (MEB) du support fibreux vierge et recouvert avec 40 g m^{-2} de silice n° 2 (20-30 nm) – grossissement $\sim 160 \times$.

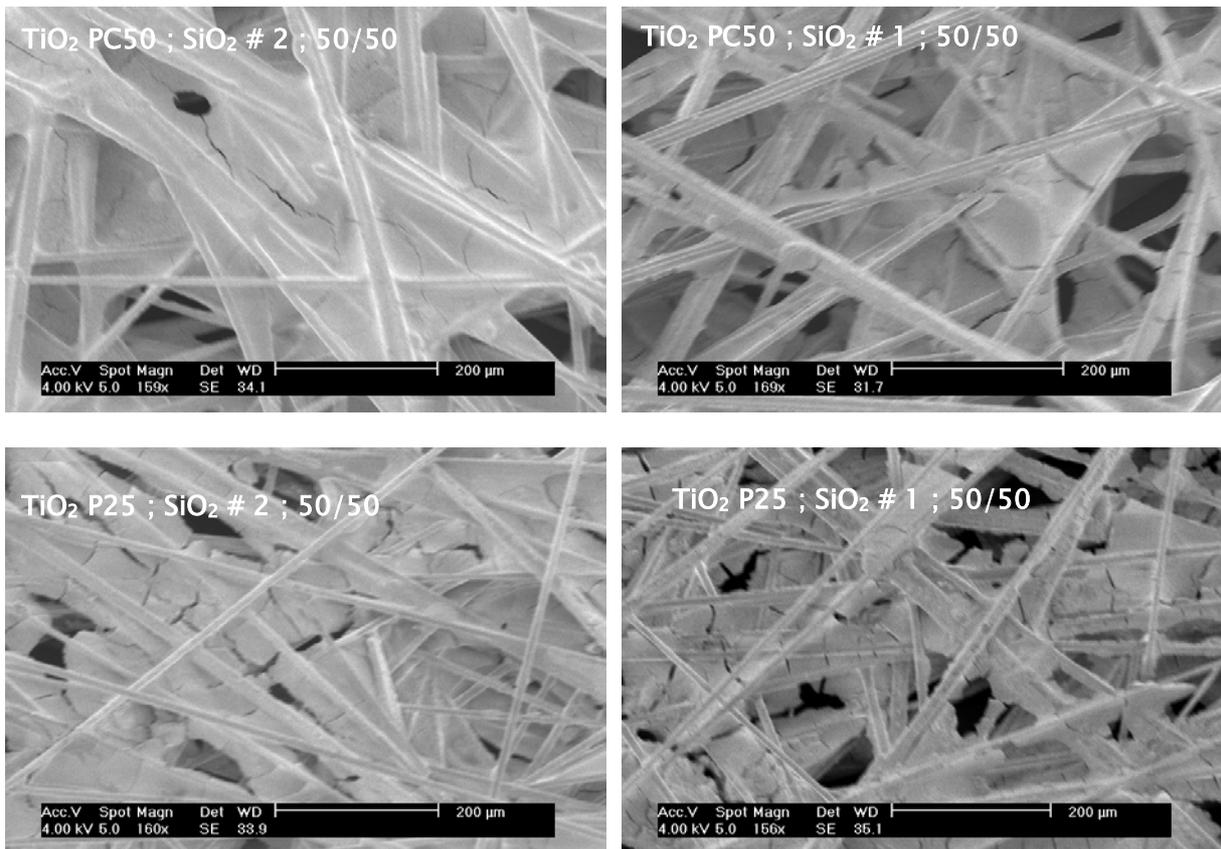


La figure 2.2 montre l'aspect du matériau fibreux recouvert du mélange $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (50/50% en masse ; 80 g m^{-2}) en permettant de comparer en même temps les effets du type de TiO_2 et de la taille des particules de silice sur les dépôts. Les TiO_2 comparés sont le PC50 et le P25 de surface spécifique équivalente (Tableau 2.1). Lorsqu'elle est le seul oxyde déposé, la silice n° 2 (20-30 nm) a une apparence de « voile » (Fig. 2.1 ; droite), tandis que le mélange $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ forme des « plaquettes » plus compactes (Fig. 2.2) à égalité de masse totale déposée par m^2 de support (80 g m^{-2}). Cette formation de « plaquettes » est plus nette lorsque la taille de particules de SiO_2 diminue pour un même TiO_2 (lire la Fig. 2.2 horizontalement). Il semble également que la densité des craquelures dans ces

plaquettes augmente lorsque la silice employée est constituée de particules de SiO_2 plus petites (silice n° 1, 4-6 nm).

Il existe aussi des différences significatives entre la morphologie des dépôts selon le type de TiO_2 (PC50 ou P25) pour une silice donnée. La formation de craquelures est beaucoup plus prononcée lorsque l'on utilise le TiO_2 P25 (lire la Fig. 2.2 verticalement).

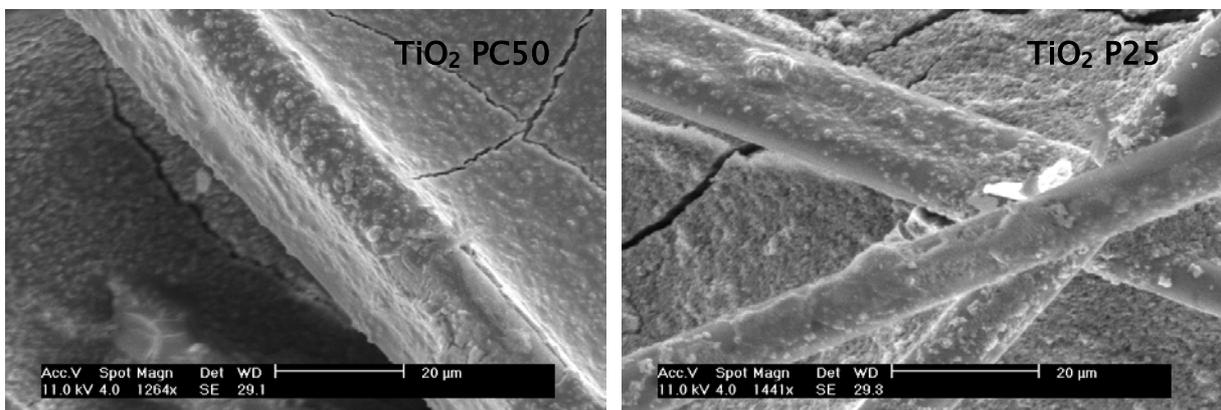
Figure 2.2. Micrographies (MEB) comparatives du support en fibre de verre recouvert avec un mélange de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (50% en masse ; 80 g m^{-2}) supportés sur des tissus en fibre de verre. Effet des types de silice (n°1 et n°2 ; Tableau 2.2) et de TiO_2 (PC50 et P25 ; Tableau 2.1) – grossissement $\sim 160 \text{ x}$.



La silice n° 1 étant celle dont la taille des particules est la plus petite (4-6 nm), la présence d'une plus grande quantité de groupes OH superficiels n'est pas

surprenante. Ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupes OH superficiels de TiO_2 ou d'autres particules de silice, ce qui conduirait à la formation d'agrégats plus gros de dioxyde de titane et de silice lorsque la quantité de groupes OH est plus grande.

Figure 2.3. Micrographies (MEB) comparatives du support en fibre de verre recouvert avec un mélange de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (50% en masse ; 80 g m^{-2}) supportés sur des tissus en fibre de verre. Effet du TiO_2 (PC50 et P25 ; Tableau 2.1) ; silice n° 2 (20-30 nm) – grossissement $\sim 1300 \text{ x}$.

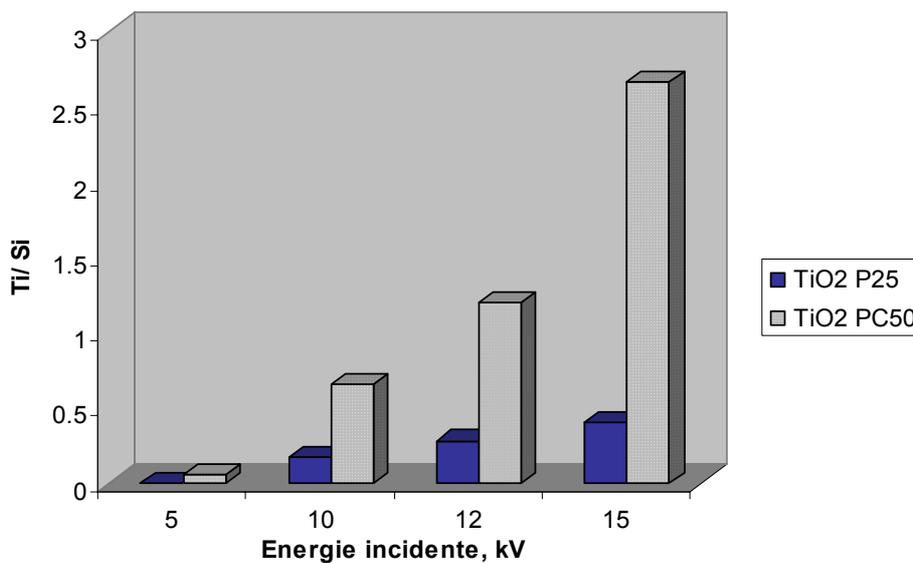


Mietton-Ceulemans⁸⁸ a montré, dans une étude par FTIR-ATR relative au TiO_2 P25 et à des TiO_2 élaborés aussi par thermohydrolyse de TiOSO_4 , que la quantité d'eau adsorbée est sensiblement la même pour le P25 et un échantillon issu de la thermohydrolyse (CLU010) équivalent au PC105, alors qu'elle est plus élevée pour le CLU009, équivalent au PC500 (cf. section 2.2.2.2). D'après ces résultats, on pourrait supposer que la quantité d'eau adsorbée sur le PC50 est moindre que sur le P25, cela expliquerait que le P25 forme avec la silice colloïdale des mélanges plus homogènes.

Répartition relative de TiO₂ et SiO₂ sur le support fibreux

La répartition relative de TiO₂ par rapport à la silice selon la profondeur a été étudiée par MSE. Cette technique permet d'analyser une profondeur du revêtement TiO₂ + SiO₂ différente selon l'énergie incidente des électrons du faisceau primaire et ainsi de déterminer approximativement le rapport Ti/Si en fonction de l'épaisseur. Plus l'énergie incidente est élevée, plus la profondeur de l'analyse est importante. Les valeurs présentées sur la figure 2.4 ne sont pas à considérer comme des valeurs quantitatives absolues mais seulement relatives ; elles servent uniquement à comparer les variations du rapport Ti/Si en fonction de la distance à la surface du revêtement. En outre, la figure 2.4 montre que lorsque l'énergie incident croit de 10 à 15 kV, le rapport Ti/Si augmente plus régulièrement pour le P25 ce que refléterait une plus grande homogénéité comme indiqué précédemment.

Figure 2.4. Variations du rapport Ti/Si en fonction de l'énergie incidente du faisceau primaire – TiO₂ P25 ou PC50 supportés (TiO₂/SiO₂ = 50% en masse ; 80 g m⁻²) ; silice n°2 (20-30 nm)



L'augmentation très nette du rapport Ti/Si lorsque l'énergie des électrons incidents croît (Fig. 2.4), indique que le TiO₂ est recouvert par la silice.

2.2. Spectres d'absorption UV de TiO₂ pulvérulent

2.2.1. Généralités

L'absorption UV est à la base de l'activité photocatalytique. L'énergie E_g correspondant à la largeur de la bande interdite peut être déterminée à partir du seuil d'absorption selon l'équation^{9,89} :

Equation 2. 1:
$$\alpha_{\text{abs}}(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{m/2}$$

où α_{abs} est le coefficient d'absorption à la fréquence ν considérée, B une constante de proportionnalité, $h\nu$ est l'énergie d'un photon ; $m=1$ pour les transitions directes entre les bandes de valence et de conduction.

Les spectres d'absorption UV des échantillons de TiO₂ ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 45 UV-Visible équipé d'une sphère d'intégration Labsphère RSA-PE-20 de 50 mm.

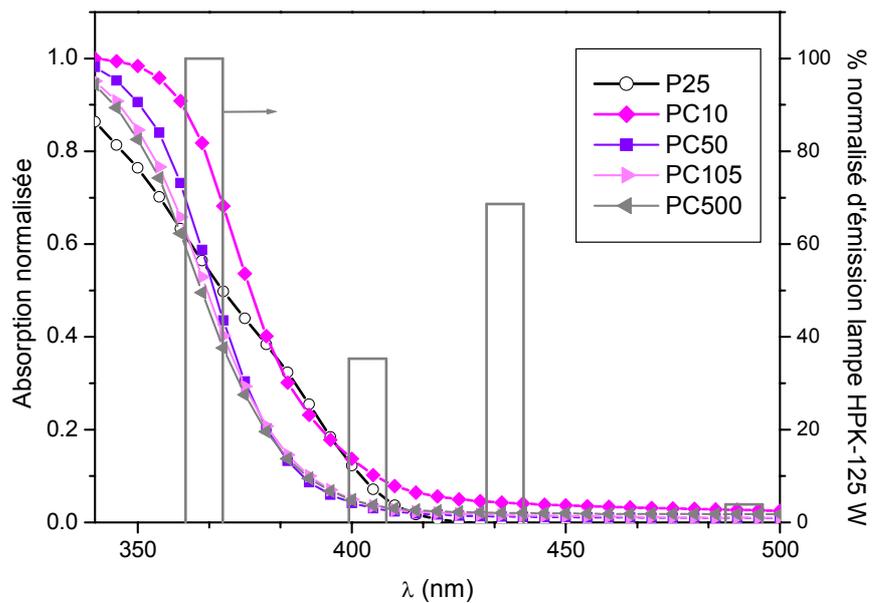
2.2.2. Résultats

2.2.2.1. TiO₂ pulvérulent

Les spectres des échantillons PC500 et PC105 sont quasiment confondus (Fig. 2.5). L'échantillon PC50 absorbe un peu plus que ces deux échantillons dans la

région 340-360 nm. Cette augmentation d'absorption est accentuée pour le PC10 et elle s'étend jusqu'à 425 nm environ. Un déplacement du seuil d'absorption (point d'inflexion des spectres, tableau 2.3) vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque les particules de semiconducteur sont plus petites est bien connu^{11,90,91,92}. Notons, cependant, que dans le cas des PC_x il est observé pour le passage de particules de 65-75 nm (PC10) à des particules de 20-30 nm (PC50), cf. Tableau 2.1, tandis que le passage en deçà de 20-30 nm n'a pas d'effet significatif sur le seuil d'absorption.

Figure 2.5. Spectres d'absorption des poudres de TiO₂



Le tableau 2.3 résume les caractéristiques des absorptions de chacun des échantillons de TiO₂ en poudre examinés.

Tableau 2.3. Caractéristiques relatives à l'absorption des échantillons de TiO₂ pulvérulent étudiés et largeur de bande interdite (E_g).

Catalyseur	Absorption globale entre 340 et 500 nm (u.a.)	Absorption à 365 nm normalisée ^a	Points d'inflexion du spectre (nm)	E _g ^b (eV)
PC10	42,4	0,82	373,3	3,14
PC50	30,2	0,59	366,6	3,22
PC105	29,8	0,57	365,2	3,218
PC500	28,3	0,50	363,4	3,215
P25	31,0	0,56	361,5/377/ 390	3,02

^a Absorption normalisée par rapport à la valeur maximale du spectre d'absorption entre 300 et 500 nm.

^b Calculé d'après la longueur d'onde du point d'intersection de l'axe des abscisses et de la prolongation de la partie linéaire du spectre (figure 2.5) ; à ce point, $\alpha = 0$ et $E_g = h\nu = hc/\lambda$. d'après l'équation 2.1. A noter que E_g diffère très peu pour les échantillons PC500, PC105 et PC50 et est très voisin de 3.22 eV.

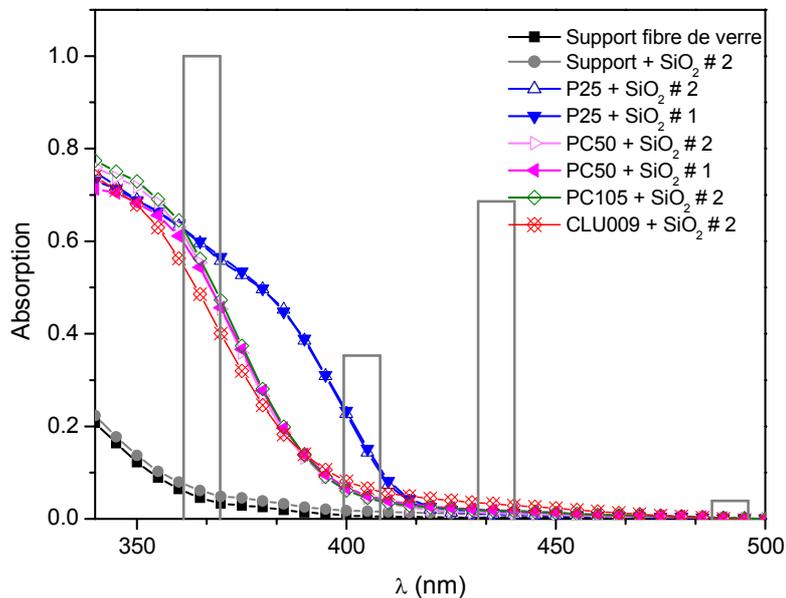
L'absorption globale entre 340 et 500 nm – exprimée comme l'intégrale du spectre d'absorption – pour chaque échantillon PC_x augmente au fur et à mesure que la surface diminue, mais la différence est surtout nette pour le PC10. Il en est de même pour le pourcentage d'absorption à la longueur d'onde correspondant à la raie la plus intense émise par la lampe utilisée (365 nm).

Pour les deux échantillons de même surface spécifique, mais préparés différemment (PC50 et P25) on observe des valeurs très proches aussi bien dans le cas de l'absorption globale que de celle à 365 nm. Cela résulte du fait que l'absorption plus forte du PC50 aux longueurs d'onde inférieures à 365 nm est presque exactement compensée par l'absorption plus importante du P25 au-delà de 365 nm. Comme la radiation employée est centrée à 365 nm, une éventuelle différence d'activité photocatalytique de ces deux échantillons, ne pourra pas provenir d'une différence d'absorption au voisinage de cette longueur d'onde.

2.2.2.2. TiO₂ supporté

Le support présente une absorption (Fig. 2.6) vraisemblablement due au liant polymérique rigidifiant le maillage des fibres, puisque le verre n'absorbe pas dans cette région. Le dépôt de silice ne modifie pas ce spectre d'absorption. Les spectres des matériaux recouverts de TiO₂ sont les mêmes quel que soit le type de silice, cf. les cas des échantillons P25 et PC50 (Fig. 2.6). Les spectres des échantillons PC105 et PC50 sont superposés. La légère différence d'absorption observée entre ces échantillons à l'état pulvérulent (Fig. 2.5) dans la région 340-360 nm n'apparaît pas. Cela pourrait signifier que les particules sont agglomérées lors du dépôt et que, en conséquence, la différence de taille initiale est masquée.

Figure 2.6. Spectres d'absorption de TiO₂ fixé sur le support en fibre de verre avec les silices n° 1 et 2.



Aux longueurs d'onde supérieures à 365 nm, on retrouve la différence d'absorption observée dans le cas des poudres entre le P25, d'une part, et les PC500, PC105 et PC50, d'autre part.

Remarques :

1. Le TiO_2 PC10 forme, avec les deux silices employées, des suspensions aqueuses qui sont trop inhomogènes pour permettre un dépôt suffisamment uniforme et adhérent selon le procédé employé par Ahlstrom Research. Il n'a donc pas pu être comparé aux autres TiO_2 PC_x à l'état supporté. Ce phénomène peut être imputé au moindre recouvrement de la surface du PC10 par des groupes hydroxyles et par des molécules d'eau, en raison de la température plus élevée de calcination par rapport aux autres PC_x. Néanmoins, il pourrait aussi provenir de la taille des particules du PC10.
2. Le TiO_2 CLU009 (Fig. 2.6) correspond à l'échantillon de plus grande surface spécifique ($\sim 320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) issu de l'hydrolyse de TiOSO_4 au niveau laboratoire (Rhône Poulenc/Rhodia/Millennium), tandis que le PC500 correspond à l'échantillon commercialisé par Millennium Chemicals.

2.3. Conclusions

L'absorption étant à la base de l'activité photocatalytique de TiO_2 , nous avons déterminé cette absorption pour les divers échantillons que nous avons employés dans des réactions photocatalytiques au cours de ce travail. Pour les échantillons Millennium PC_x, l'absorption à 365 nm augmente lorsque la surface spécifique diminue, la différence étant surtout marquée pour le PC10. En revanche, la largeur de bande interdite varie très peu : 3.14 eV pour le PC10 ; environ 3.22 eV pour les autres PC_x (Tableau 2.4). En revanche, le spectre d'absorption UV du P25 a une allure différente ; il présente trois points d'inflexion au lieu d'un seul dans le cas du spectre de PC_x ; il en résulte que la largeur de la bande interdite est plus petite : 3.02

eV. Ces différences sont attribuées à la présence de 20 % de rutile. Toutefois, l'absorption à 365 nm, longueur d'onde principale dans les conditions des réactions photocatalytiques de ce travail, du P25 diffère très peu de celle du PC50 et du PC105.

Nous avons montré par MEB et MSE que les particules de TiO_2 supporté sur le tissu en fibre de verre forment des agglomérats avec la silice servant de liant. La morphologie de ces agglomérats formant des plaquettes dépend aussi bien de la taille des particules de silice que de l'origine du TiO_2 (pour une même surface spécifique). Le recouvrement des fibres de verre apparaît plus homogène dans le cas du P25 que dans le cas du PC50. La silice dont les particules ont des tailles de 4 à 6 nm entraîne la formation de « plaquettes » de dépôt plus craquelées que lorsque la silice a des tailles de particules comprises entre 20 et 30 nm.

La silice n'absorbant pas dans le domaine spectral UV, les spectres des échantillons de TiO_2 supportés sont similaires à ceux des échantillons de TiO_2 pulvérulents. En particulier, on retrouve la différence d'allure des spectres du P25, d'une part, et des PC_x , d'autre part.

Enfin, notons que si des liaisons Ti-O-Si avaient été créées lors du mélange de TiO_2 avec SiO_2 et du dépôt de ce mélange, des différences plus nettes auraient été observées entre les spectres UV des TiO_2 pulvérulents et supportés. Cette absence de liaisons Ti-O-Si n'est pas surprenante puisque la méthode de dépôt ne comprend pas de calcination.

CHAPITRE 3

Activité photocatalytique : phase gazeuse

3.1. Echange Isotopique d'Oxygène (EIO)

3.1.1. Généralités

L'effet des radiations d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite sur la labilité des atomes d'oxygène des oxydes semiconducteurs est bien illustré par la réaction d'échange isotopique d'oxygène^{27,28,29,30,31,32,33,34} (EIO) entre $^{18}\text{O}_2$ et ces solides, comme, par exemple dans cette étude, Ti^{16}O_2 . Le déplacement des électrons de la bande de valence du semiconducteur, formée par les orbitales 2p des ions O^{2-} , vers la bande de conduction a pour conséquence l'affaiblissement de l'énergie de liaison entre ces anions et les cations métalliques de l'oxyde. En outre, la formation du radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ à partir de O_2 à la surface du semiconducteur photoexcité, affaiblit également la liaison entre les deux atomes d'oxygène puisque l'électron supplémentaire occupe une orbitale antiliante. En photocatalyse, l'EIO est donc un moyen d'étudier la labilité des atomes d'oxygène de surface sous activation photonique et d'obtenir ainsi des informations sur les interactions du solide avec l'oxygène. L'EIO présente les avantages de se dérouler à température ambiante – comme les oxydations photocatalytiques – et, surtout, de permettre d'obtenir des informations indépendantes d'un réactif autre que l'oxygène.

Il semble particulièrement intéressant de rechercher des corrélations entre la vitesse de l'EIO et les vitesses des oxydations photocatalytiques aussi bien dans l'air que dans l'eau. Cela peut fournir des renseignements sur les importances relatives des différentes caractéristiques des échantillons de TiO₂ dans ces oxydations. Malgré de nombreuses études, ces corrélations caractéristiques-activité photocatalytique sont encore à l'heure actuelle mal comprises.

Dans ce chapitre, les divers échantillons de TiO₂ ont été testés aussi bien sous forme de poudre que supporté sur un tissu en fibres de verre. Les comparaisons de l'EIO avec des oxydations photocatalytiques dans l'air et dans l'eau sont incluses à la fin de ce chapitre et dans le chapitre 4, respectivement.

3.1.2. Dispositif expérimental et mode opératoire

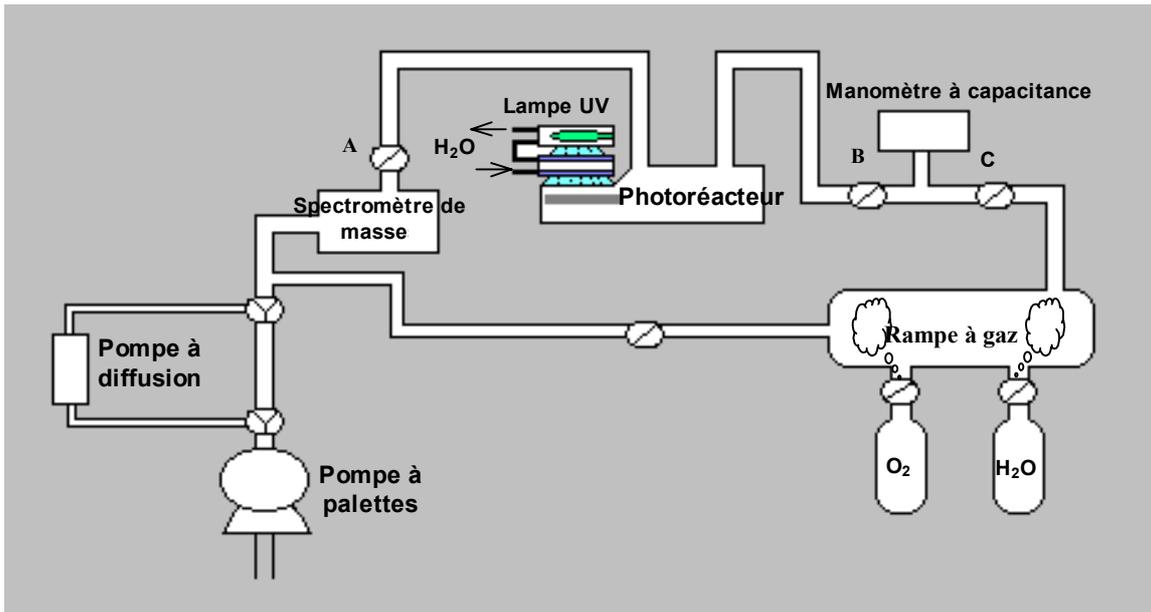
La figure 3.1 montre le schéma de l'appareil utilisé pour les expériences d'échange isotopique. La réaction se déroule dans une cellule en verre Pyrex comprenant une fenêtre optique de 12 cm² à travers laquelle passe l'irradiation UV ($\lambda > 340$ nm ; filtre Corning 0.52) fournie par une lampe à vapeur de mercure Philips HPK-125 W (émission principale à 365 nm). Cette cellule de réaction est suffisamment étanche grâce à un système bride métallique–joint torique en téflon. Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes Pfeiffer Duo 2.5 (vide primaire) qui permet l'amorçage d'une pompe à diffusion d'huile Edwards BRV10. Cette pompe permet d'atteindre une pression inférieure à 10⁻⁵ Pa dans l'ensemble de l'appareil. Les différentes parties du circuit sont séparées par des vannes métalliques Granville–Philips. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à capacitance comportant une membrane (Datametrics Barocel). Un spectromètre de

masse quadripolaire (Leybold Transpector 2) avec commande informatique a été utilisé comme système de mesure de la composition isotopique du dioxygène gazeux dans la cellule contenant l'échantillon de TiO₂ pulvérulent ou supporté.

Les expériences ont été réalisées avec 22 mg de chacun des cinq échantillons de TiO₂ pulvérulent étudiés (Millennium PC10, PC50, PC105, PC500 et Degussa P25). La poudre est répartie de la façon la plus homogène possible sur un porte échantillon de 5,3 cm². Le choix de la masse de poudre a été fait en considérant les échantillons supportés étudiés sur lesquels la même quantité de TiO₂ a été déposée sur un disque de matériaux fibreux occupant la surface mentionnée.

L'échantillon est traité dans le photoréacteur (Fig. 3.1) sous vide dynamique et irradiation ($\lambda > 340$ nm, puissance irradiante : 34 mW cm⁻²). Une pression d'environ 100 Torr d'¹⁶O₂ (Alphagaz N48) est ensuite introduite. En présence de cette atmosphère d'¹⁶O₂, le TiO₂ est prétraité sous la même irradiation pendant une nuit. L'¹⁶O₂ est ensuite pompé pendant 10 à 15 min jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 10⁻⁴ Pa. ¹⁸O₂ (Yeda Research and Development Co., Ltd.), contenu dans la « rampe à gaz », est ensuite introduit dans le photoréacteur par l'intermédiaire des vannes métallique B et C (Fig. 3.1). La composition isotopique dans le photoréacteur est déterminée par le spectromètre de masse grâce à l'ouverture d'une vanne de fuite (A) réglable que l'on laisse ouverte pendant 10 s.

Figure 3.1. Schéma du dispositif expérimental employé pour l'échange isotopique d'oxygène.



3.1.3. Résultats

3.1.3.1. Cas des TiO₂ pulvérulents

3.1.3.1.1. Détermination du mécanisme d'échange isotopique prédominant

Mécanismes d'échange

Selon le nombre d'atomes d'oxygène de surface échangés par molécule de dioxygène, trois types de mécanismes **globaux** peuvent avoir lieu^{25,26} :

- i) L'échange homomoléculaire (**R₀**), sans la participation d'oxygène de surface, décrit par l'équation



- ii) L'échange hétéromoléculaire avec participation d'un seul atome de surface pour chaque molécule d'oxygène échangée (**R₁**)



- iii) L'échange hétéromoléculaire avec participation de deux atomes de surface pour chaque molécule d'oxygène échangée (**R₂**)



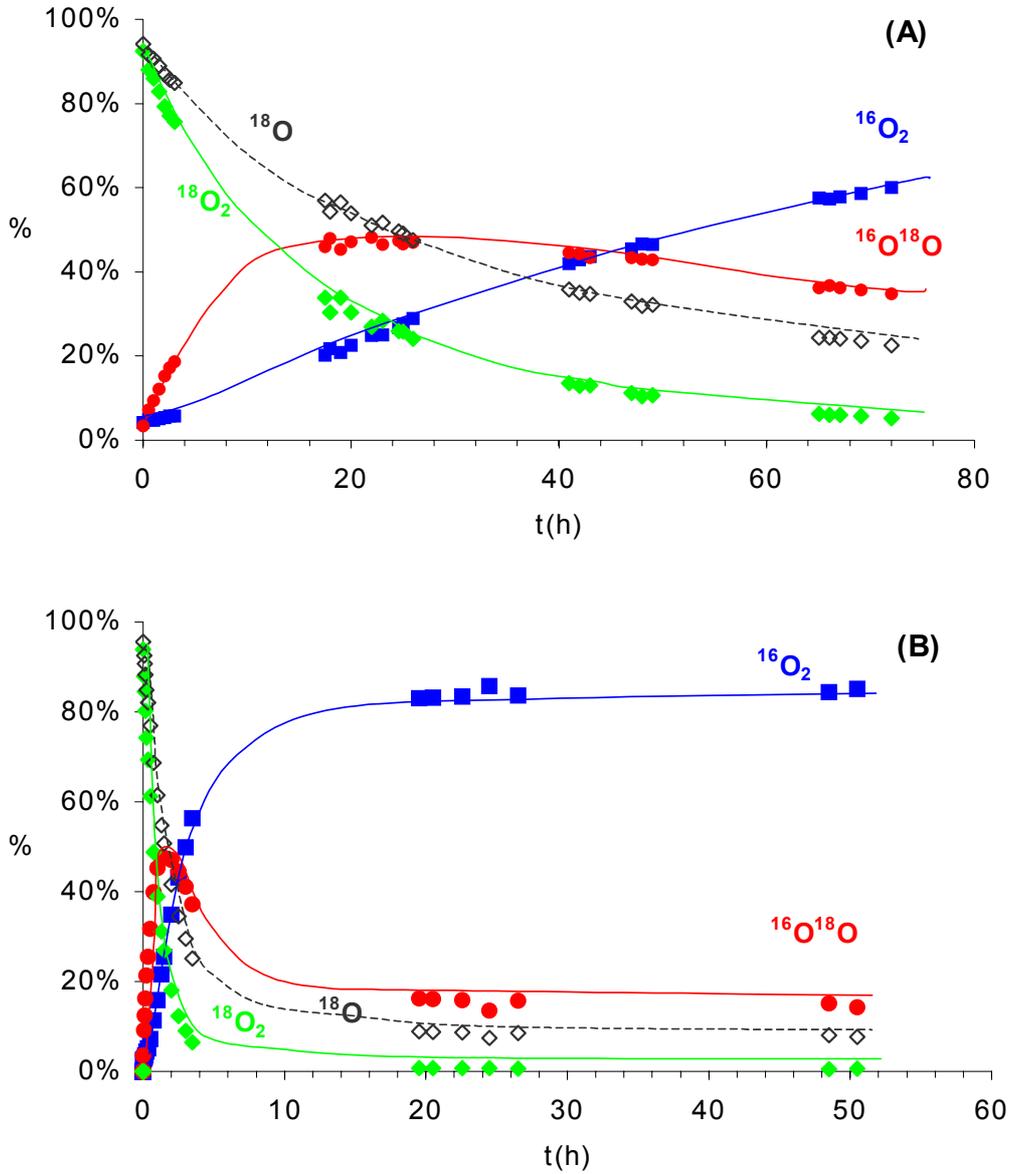
La figure 3.2 montre les résultats obtenus avec les échantillons pulvérulents PC10 et PC500 qui sont, respectivement, les TiO₂ Millennium de plus petite et de plus grande surface spécifique. Le pourcentage d'¹⁸O₂ diminue en fonction du temps d'irradiation en même temps que les pourcentages d'¹⁶O₂ et ¹⁸O¹⁶O augmentent initialement. Le pourcentage d'¹⁸O¹⁶O passe par un maximum. Les vitesses d'EIO et la durée nécessaire pour atteindre le maximum de la fraction d'¹⁸O¹⁶O diffèrent beaucoup pour les échantillons PC10 et PC500. D'autre part, si l'échange se déroulait selon le mécanisme R_o, il ne devrait pas avoir de variation du pourcentage d'¹⁸O en phase gazeuse. La figure 3.2 indique que cela n'est pas le cas. Par conséquent, les atomes d'oxygène de surface participent à l'échange.

Si R₂ était le mécanisme prédominant le pourcentage initial d'¹⁸O¹⁶O, très faible dans le cas de nos expériences, ne devrait pas augmenter (Eq. 3.3). Par contre, si le mécanisme R₁ l'emporte, on s'attend à une augmentation de la fraction d'¹⁸O¹⁶O dans la phase gazeuse (Eq. 3.2). La figure 3.2 démontre clairement que le

mécanisme principal de l'échange est R_1 puisque le pourcentage d' $^{18}O^{16}O$ augmente au début de la réaction.

Cela est en accord avec des résultats précédents montrant que l'échange isotopique d'oxygène sur divers échantillons de TiO_2 pulvérulent photoexcité se produit généralement avec la participation d'un atome d'oxygène de surface pour chaque molécule de dioxygène échangée selon le mécanisme global R_1 (Eq. 3.2)^{27,28,30,34}.

Figure 3.2. Variation des fractions isotopiques de dioxygène et d'¹⁸O pour une pression initiale P₃₆⁰ de 32 Pa. (A) TiO₂ PC 10 (10 m² g⁻¹) et (B) TiO₂ PC 500 (317 m² g⁻¹).



Dans les conditions initiales de nos expériences le dioxygène gazeux est

éloigné de l'équilibre isotopique donné par $\beta=4$ avec $\beta = \frac{x_{34}^2}{x_{32}x_{36}}$, où x_i correspond à

la fraction molaire de dioxygène de masse molaire i . Au début de l'échange, la fraction x_{32} est très faible et introduit donc des incertitudes relativement importantes sur la valeur de β ; ce paramètre évolue en fonction de la durée de l'irradiation et l'on

retrouve le mélange gazeux en équilibre isotopique ($\beta=4$) pour environ 90 % de conversion d' $^{18}\text{O}_2$ pour les TiO_2 étudiés. Lorsque la valeur de x_{36} devient faible les incertitudes sur la valeur de β augmentent. Il est donc plus approprié d'employer le rapport $\frac{x_{34}}{x_{36}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{x_{36}}}\right)$, qui ne prend pas en considération la valeur de x_{32} , pour déterminer quels mécanismes interviennent lors de l'échange .

En effet, pour un mécanisme R_1 et dans le cas où la fraction α_s d' ^{18}O dans le solide est négligeable, ce rapport est donné par l'équation 3.4²⁵ :

Equation 3. 4:

$$\frac{x_{34}}{x_{36}} = \left(\frac{x_{34}^{\circ}}{x_{36}^{\circ}} + 2 \right) \frac{\sqrt{x_{36}^{\circ}}}{\sqrt{x_{36}}} - 2$$

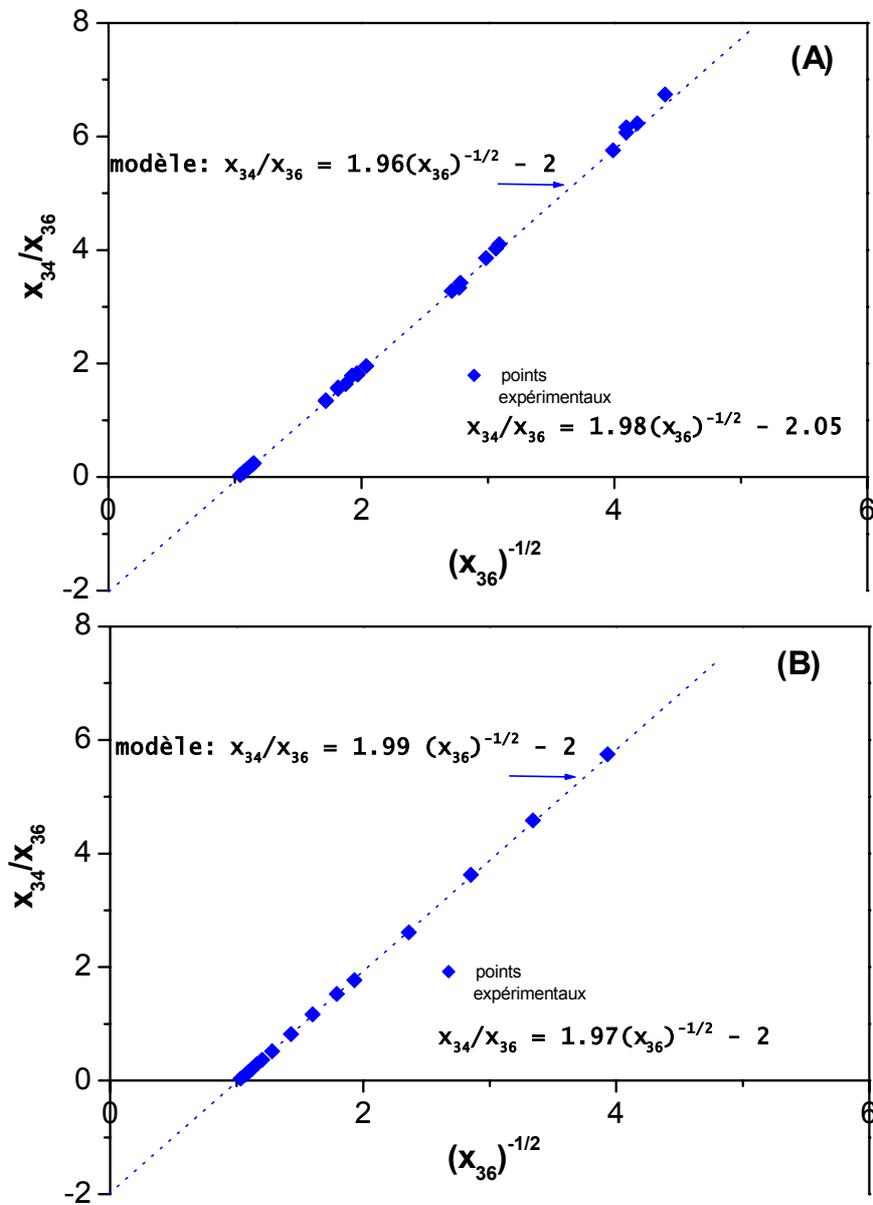
où x_i° correspond aux valeurs initiales des fractions molaires avant irradiation.

L'équation 3.4 décrit les variations d' $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (x_{34}) et représente la solution du système d'équations différentielles proposé par Boreskov²⁵ où $\alpha_s \approx 0$ est la condition initiale nécessaire. On constate que pour les deux poudres PC10 et PC500, de surfaces spécifiques très différentes (10 et 317 m^2g^{-1}), les points expérimentaux sont parfaitement situés sur la ligne droite qui représente les valeurs calculées de

$\frac{x_{34}}{x_{36}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{x_{36}}}\right)$ dans le cas du mécanisme R_1 selon l'équation 3.4. Cela montre que le

mécanisme R_1 est le seul qui intervienne dans les conditions expérimentales employées : 22 mg de TiO_2 , pression initiale $P_{36}^0 = 30$ Pa, puissance irradiante : 34 mW cm^{-2} .

Figure 3.3. Comparaison des points expérimentaux de l'EIO avec les droites représentatives relatives au mécanisme R₁. P₃₆^o : environ 30 Pa. (A) TiO₂ PC 10 (10 m² g⁻¹) et (B) TiO₂ PC 500 (317 m²g⁻¹).



Au début de l'échange et pour P₃₆^o donnée, il existe de très bonnes corrélations selon l'équation 3.4 pour toutes les poudres étudiées. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine (-2) et celles des pentes pour tous les échantillons Millennium sont assez proches des valeurs attendues, les écarts étant de 0.5 à 5% (selon l'échantillon et P₃₆^o). L'échantillon qui présente l'écart le plus important, allant

jusqu'à 17% pour certaines pressions en ce qui concerne les valeurs des pentes, est le Degussa P25.

Tableau 3.1. Echange isotopique d'oxygène sur TiO₂ pulvérulents irradiés sous UV. Récapitulatif des valeurs des constantes de vitesses calculées d'après Courbon et al.^{33,34,93} pour des pourcentages de disparition d'O₂¹⁸ similaires (3^{ème} colonne) pour les pressions initiales indiquées ; 22 mg de TiO₂.

Catalyseur	P ₃₆ ^o (Pa)	% x ₃₆ disparu	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (h ⁻¹)	k ₁ / k ₂	k ₁ + k ₂
PC10 (10 m ² g ⁻¹)	19,2	15,8	0,089	0,004	22	0,09
	31,4	16,8	0,065	0,001	65	0,07
	51,6	14,1	0,080	0,001	80	0,08
PC50 (50 m ² g ⁻¹)	19,9	16,9	0,194	-0,002 ^a		0,19
	52,8	15,0	0,148	-0,004 ^a		0,14
PC105 (85-95 m ² g ⁻¹)	48,0	20,0	0,836	-0,032 ^a		0,8
PC500 (317 m ² g ⁻¹)	19,6	20,0	1,55	0,015	103	1,56
	32,0	19,7	0,927	0,012	77	0,94
	52,6	20,5	0,964	0,019	50	0,98
P25 (50 m ² g ⁻¹)	19,3	16,3	0,325	0,061	5	0,39
	32,8	17,5	0,268	0,044	6	0,31
	50,4	16,8	0,263	0,028	9	0,29

^a ces valeurs négatives résultent de la méthode de calcul; elles n'ont pas de signification physique

La différence présentée par le TiO₂ P25 révèle une moindre prédominance du mécanisme R₁. La participation probable du mécanisme R₂ pour le P25 est mieux montrée par les valeurs des constantes de vitesse d'échange k₁ et k₂, relatives respectivement au mécanisme R₁ et R₂, données dans le tableau 3.1. Ces constantes ont été calculées d'après la méthode de Courbon et al.^{33,34,93} et lorsque le pourcentage de disparition d'¹⁸O₂ varie entre 15 et 20 % (troisième colonne, Tableau 3.1). Pour le P25, les valeurs de k₂ sont les plus importantes parmi les TiO₂ étudiés et, de ce fait, les rapports k₁/k₂ sont les plus petits.

3.1.3.1.2. Etude cinétique de l'échange isotopique

Dans la section précédente il a été possible de vérifier que le mécanisme **global** R₁ impliquant la participation d'un seul oxygène de surface par molécule de dioxygène échangée (Eq. 3.2) prédominait dans la réaction d'échange isotopique photocatalysé par la série des échantillons de TiO₂ de cette étude. Ceci a été démontré grâce à l'utilisation de l'équation proposée par Boreskov (eq. 3.4), dans ses études concernant l'échange isotopique par activation thermique, équation pour laquelle, il est nécessaire que la fraction d'¹⁸O dans le solide, α_s, soit proche de zéro au début de la réaction²⁵. Nous avons supposé que, compte tenu de la masse de TiO₂ utilisée (environ 22 mg) et des P₃₆^o (1–50 Pa) dans nos expériences, cette condition initiale du modèle de Boreskov était remplie. En effet, pour cette masse de TiO₂ et P₃₆^o employée (par exemple 32 Pa pour un photoréacteur ayant un volume de 321 mL) il est possible de considérer que les ions ¹⁶O₂⁻ de surface étaient en très grand excès (environ 650 fois) par rapport aux atomes d'oxygène ¹⁸O de la phase gazeuse. Donc l'échange complet conduirait à α_s = 1,55 x 10⁻³.

Il nous a semblé aussi intéressant d'évaluer la réaction d'échange en considérant simplement le bilan global pour le mécanisme R₁, montré comme la voie prépondérante par laquelle se déroule l'échange (cf. Eq. 3.2). L'équation cinétique qui régit cette réaction peut être définie comme³⁴:

Equation 3. 5:
$$\frac{dP_{34}}{dt} = k' \left[{}^{16}\text{O}_{(s)}^{2-} \right] P_{36}$$

où k' : constante de vitesse de l'échange isotopique

P_{34} et P_{36} : pressions d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et d' $^{18}\text{O}_2$ respectivement.

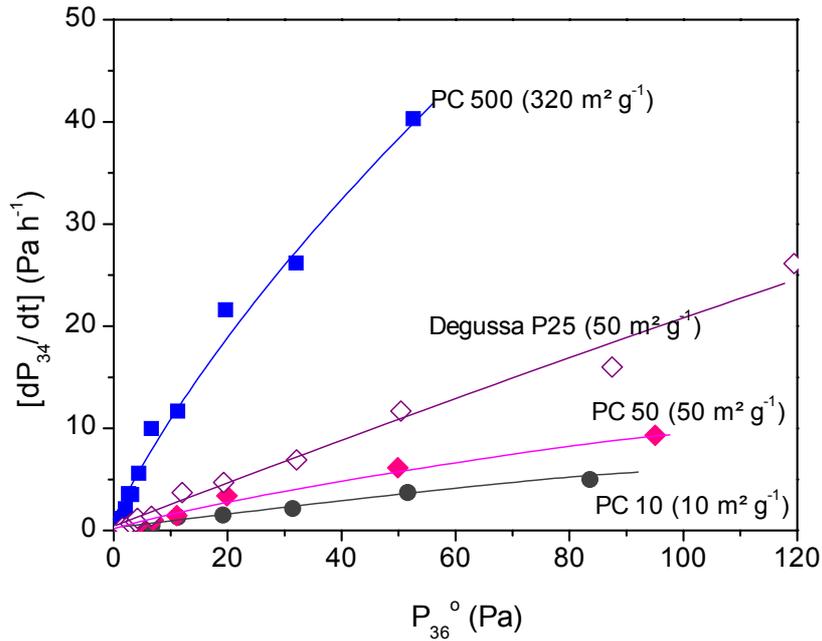
Mais il a été démontré par Puzenat³⁴ que la concentration d'oxygène de surface échangeables, $[^{16}\text{O}_{(s)}^{2-}]$, est une fonction de la pression totale de dioxygène (P_t) et de la masse de TiO_2 dans le photoréacteur qui est la même (22 mg) pour chaque échantillon. Dans nos conditions $P_t \sim P_{36}$ puisque le mélange initial gazeux contient environ 96 % d' $^{18}\text{O}_2$; il est donc possible de proposer :

Equation 3. 6:
$$\left[\frac{dP_{34}}{dt} \right] = k(P_{36}^0)^n$$

où n est l'ordre cinétique par rapport $^{18}\text{O}_2$ et k est le terme qui englobe les constantes de proportionnalité et de vitesse d'échange, et où le signe 0 réfère aux valeurs initiales.

Les variations de la vitesse de formation d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $\left[\frac{\Delta P_{34}}{\Delta t} \right]_0$, en fonction de P_{36}^0 sont représentées sur la figure 3.4 pour trois des échantillons Millennium et pour le P25.

Figure 3.4. Vitesse initiale de formation d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ en fonction de la pression initiale d' $^{18}\text{O}_2$ introduite pour les échantillons de TiO_2 pulvérulent indiqués.



La mesure de ces variations de vitesse initiale de formation d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (v) a permis de déterminer l'activité globale du catalyseur à l'échange pour une P_{36}^0 donnée.

Ces valeurs, ainsi que la somme des deux constantes k_1 et k_2 pour les mécanismes R_1 et R_2 obtenues grâce à une méthode de calcul proposée précédemment^{33,34,93} (cf. Tableau 3.1), montrent que la vitesse d'EIO diminue selon l'ordre suivant pour les échantillons étudiés :

$$\text{PC500} > \text{PC105} > \text{P25} > \text{PC50} > \text{PC10}$$

pour une même masse de TiO_2 .

Les différences initiales des vitesses d'échange selon l'échantillon de TiO_2 peuvent avoir plusieurs origines : une différence d'absorption de l'irradiation centrée

à 365 nm dans les conditions employées ; une différence de quantité adsorbée de dioxygène, car, comme nous avons mis en œuvre des masses égales de TiO₂, la surface offerte varie ; une différence des vitesses de recombinaison des charges photogénérées ; une différence de labilité des atomes d'oxygène superficiels puisque l'EIO implique l'arrachement de ces atomes et leur remplacement par ceux du dioxygène.

Dans la deuxième colonne du tableau 3.2, l'absorption à 365 nm de chaque échantillon de TiO₂ a été rapportée à celle du P25, ce qui fournit le rapport R_I . Le TiO₂ P25 a été choisi comme catalyseur de référence car il est non-poreux, la surface spécifique est similaire à celle du PC50 et la méthode de préparation est différente de celle des autres TiO₂ testés. Comme déjà indiqué au chapitre 2 (Section 2.2.2), seul l'échantillon PC10 possède une absorption significativement distincte de celles de 3 autres échantillons.

La troisième colonne du tableau 3.2 indique les rapports R_S entre la surface de chaque échantillon et celle du P25. Les produits $R_I \times R_S$ figurent dans la quatrième colonne. Si l'absorption de l'irradiation et la surface spécifique étaient les seuls facteurs régissant l'activité pour l'EIO, ces produits devraient être égaux aux rapports R_k des constantes de vitesse d'EIO de chaque échantillon rapporté au P25, ces derniers rapports figurant dans les deux dernières colonnes du tableau 3.2 pour deux P_{36}^o .

Effectivement, les valeurs de R_k relatives au PC10 diffèrent très peu selon les deux P_{36}^o et encadrent la valeur attendue (produit $R_I \times R_S$) en ne considérant que l'absorption et la surface spécifique. Cela signifierait que les effets combinés des

vitesses de recombinaison des charges photogénérées et de la labilité des atomes d'oxygène superficiels sont sensiblement les mêmes pour le PC10 et le P25. Ces deux échantillons ont pour caractéristique commune d'avoir été calcinés à haute température, soit lors de la préparation dans le réacteur à flamme (P25), soit ultérieurement (PC10). Il est généralement admis que ce traitement diminue la densité des imperfections de la surface – tels que les marches et coins – qui peuvent accroître la labilité des atomes d'oxygène. La diminution de la densité des défauts structuraux entraîne aussi une décroissance de la densité des centres de recombinaison des charges. Cependant, la similarité, pour le PC10 et le P25, des effets combinés de la vitesse de recombinaison des charges photogénérées et de la labilité des atomes d'oxygène superficiels, doit être considérée comme une coïncidence, les modes d'élaboration étant très différents.

En revanche, les valeurs, de R_k sont inférieures à $R_l \times R_s$ pour le PC50 et le PC500. Cela est en accord avec le raisonnement présenté dans le paragraphe précédent : ces échantillons auraient des densités de centres de recombinaison plus élevées que celle du P25 et donc aussi que celle du PC10 parce qu'ils ont été calcinés à des températures inférieures.

Tableau 3.2. Rapports R_k entre les constantes de vitesse k_1^* ou la vitesse initiale de formation d' $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, v , pour chaque $\text{TiO}_2 \text{PC}_x$ et le P25 pour deux pressions initiales d' $^{18}\text{O}_2$ (P_{36}^0).

Catalyseur	R_1^{**}	R_S^{**}	$R_1 \times R_S$	R_k		
				P_{36}^0 19.5 ± 0.3 (Pa)	P_{36}^0 51.85 ± 0.95 (Pa)	
PC10	1,46	0,2	0,29	$k_{1,\text{PC10}}/k_{1,\text{P25}}$	0,27	0,30
				$v_{\text{PC10}}/v_{\text{P25}}$	0,32	0,32
PC50	1,05	1	1,05	$k_{1,\text{PC50}}/k_{1,\text{P25}}$	0,60	0,56
				$v_{\text{PC50}}/v_{\text{P25}}$	0,72	0,53
PC105	1,02	1,8	1,88	$k_{1,\text{PC105}}/k_{1,\text{P25}}$	-	2,7
				$v_{\text{PC105}}/v_{\text{P25}}$	-	2,3
PC500	0,89	6,4	5,69	$k_{1,\text{PC500}}/k_{1,\text{P25}}$	4,8	3,7
				$v_{\text{PC500}}/v_{\text{P25}}$	4,6	3,4

* k_1 : constante de vitesse d'échange par le mécanisme R_1 (h^{-1}) ; v : vitesse (Pa h^{-1}) cf. Eq. 3.6.

** R_1 : rapport des intensités lumineuses absorbées à 365 nm [$I_{365 \text{ nm}}^{\text{abs}}(\text{TiO}_{2,\text{PCX}})/I_{365 \text{ nm}}^{\text{abs}}(\text{TiO}_{2,\text{P25}})$] ; R_S : rapport de surfaces spécifiques ; R_k : rapport de constantes de vitesse d'EIO ($\text{TiO}_{2,\text{PCX}}/(\text{TiO}_{2,\text{P25}})$)

Cependant, en appliquant ce raisonnement relatif à la vitesse de recombinaison des charges, on aurait pu s'attendre à ce que R_k corresponde à un pourcentage moins élevé du produit $R_1 \times R_S$ pour le PC500 non calciné que pour le PC50 calciné. Or ces pourcentages pour les deux P_{36}^0 considérées sont assez voisins, puisqu'ils sont compris entre 50 et 70% pour le PC50, et 60 et 85% environ pour le PC500. Cela peut provenir de la plus grande labilité des atomes d'oxygène superficiels du PC500 qui compenserait la vitesse plus élevée de recombinaison des charges. En outre, le PC500 comprend des micropores qui s'effondrent lors de la calcination destinée à obtenir du PC50. Ces micropores pourrait accroître la vitesse d'échange isotopique pour les molécules d' $^{18}\text{O}_2$ qui frappent les parois des micropores (diffusion de Knudsen), même si, inversement, on peut supposer que la moindre irradiation UV à l'intérieur des pores diminue la densité des charges photoproduites (toutefois, ces charges peuvent provenir de parties de TiO_2 mieux exposées à l'irradiation). Enfin,

une autre hypothèse, présentée ci-après dans le cas du PC105, peut également être invoquée pour expliquer ces écarts entre R_k et le produit $R_l \times R_s$.

Le TiO_2 PC105 est le seul échantillon PC_x pour lequel R_k est supérieur au produit $R_l \times R_s$. Cela signifie que la vitesse d'EIO par unité de surface de cet échantillon est supérieure à celle du P25 puisque l'absorption de ces deux échantillons est sensiblement la même ($R_l = 1,02$). Or, on peut s'attendre à une densité de défauts structuraux plus élevée dans le PC105 que dans le P25 qui a été préparé à température très élevée dans un réacteur à flamme. En revanche, la labilité des atomes d'oxygène superficiels serait plus élevée pour le PC105 que pour le P25, en raison d'une densité plus grande d'imperfections (marches, coins). On peut aussi considérer que la vitesse de recombinaison des charges photogénérées dépend non seulement de la densité de défauts structuraux mais aussi de la taille de cristallites. La probabilité de rencontre des charges au sein d'un cristallite augmente lorsque la taille du cristallite croît pour une densité donnée de défauts. La recombinaison est un phénomène spatial⁹⁴. La taille de cristallites interviendrait donc non seulement dans la valeur de la surface spécifique, mais aussi dans la durée de vie des charges photogénérées.

En résumé, les différences d'activité pour l'EIO observées par rapport à celles qui pourraient être attendues en considérant seulement l'absorption des photons et la surface spécifique, pourraient être expliquées en prenant en compte la labilité des atomes d'oxygène superficiels et la vitesse de recombinaison des charges photogénérées ; celle-ci serait régie non seulement par la densité des défauts, mais aussi par la taille des cristallites. L'échange dans les pores de faible rayon pourrait

aussi intervenir. Dans la série des PC_x, le PC105 aurait, de ces points de vue, les meilleures caractéristiques.

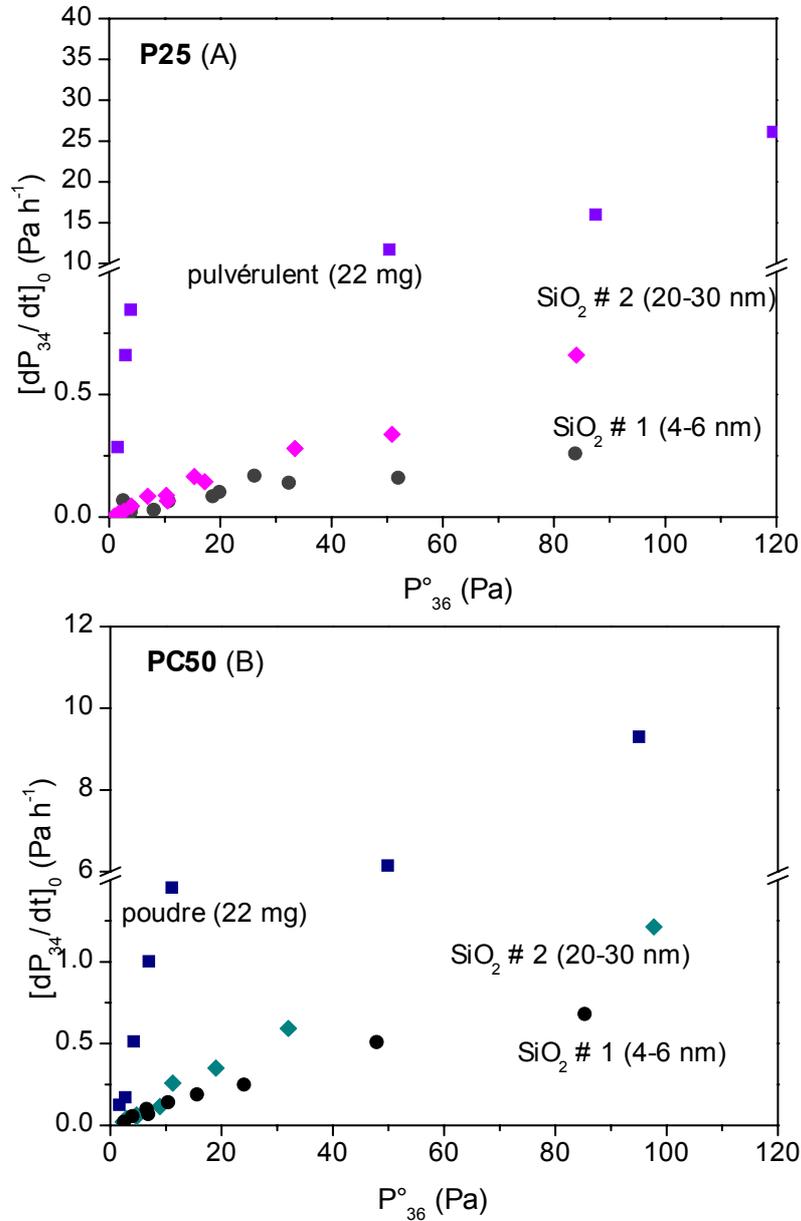
3.1.3.2. Cas des TiO₂ supportés

Les échantillons de TiO₂ supportés soumis à la réaction d'échange isotopique d'oxygène ont été le PC50 et le P25. Ces derniers solides à l'état pulvérulent ont été mélangés à masse égale avec de la silice colloïdale – n° 1 (4-6 nm) ou n° 2 (20-30 nm). La masse totale de poudre déposée est de 80 mg (SiO₂ + TiO₂) par m² de matériau fibreux.

3.1.3.2.1. Etude cinétique

Les variations de la vitesse de formation d'¹⁶O¹⁸O ($\Delta P_{34}/\Delta t$) en fonction de P₃₆⁰ sont représentées sur la figure 3.5 pour le P25 et le PC50, fixés à l'aide des silices n° 1 et n° 2.

Figure 3.5. Vitesse initiale de formation d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ en fonction de la pression initiale d' $^{18}\text{O}_2$ P_{36}° introduite pour les échantillons de TiO_2 supportés et pulvérulent P25 (A) et PC50 (B).



Comme attendu, la vitesse augmente avec P_{36}° pour tous les échantillons supportés ou non. La vitesse de formation d' $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ est ralentie de façon considérable lorsque TiO_2 est fixé, et ce d'autant plus que les particules de silice sont plus petites (Fig. 3.5 et Tableau 3.3). Selon P_{36}° et le type de silice, la vitesse initiale de l'EIO pour le TiO_2 fixé correspond seulement à 8 à 12 % de l'activité du TiO_2 pulvérulent dans le cas du PC50 et 1,5 à 5 % dans le cas du P25 (Tableau 3.3).

Cette diminution de la vitesse de l'EIO refléterait une mauvaise accessibilité d'O₂ aux particules de TiO₂ qui seraient enrobées par les particules de silice ; cet enrobage serait plus marqué lorsque les particules de silice sont plus petites (SiO₂ n° 1 : 4-6 nm).

Tableau 3.3. Pourcentage d'activité du TiO₂ déposé par rapport à l'activité de la poudre correspondante pour l'EIO. Effet de la taille des particules de silice et du type de catalyseur.

P ₃₆ ° (Pa)	PC 50/ SiO ₂ n°2	PC50/ SiO ₂ n°1	P25 / SiO ₂ n°2	P25/ SiO ₂ n°1
4	12,4	10,9	5,3	2,3
11	17,8	9,7	1,7	1,9
50		8,3	2,1	1,4

En revanche, cette hypothèse semble a priori infirmée (MEB-MSE) par les micrographies de ces matériaux (cf. Chap. 2, Fig. 2.4) montrant que le rapport Ti/Si augmente moins avec la profondeur de pénétration des électrons pour le P25 que pour le PC50. Cette contradiction peut être expliquée en considérant que le mélange de TiO₂ avec SiO₂ créerait de pores interparticulaires, et ce d'autant plus que le mélange est inhomogène, ce qui serait plus le cas pour le PC50 que pour le P25 (cf. Chap 2). Ces pores permettraient la pénétration du dioxygène et donc augmenteraient la vitesse de l'échange isotopique. L'hypothèse de la création des pores intergranulaires est reprise dans la section suivante (3.1.3.2.2). Les mesures de MEB-MSE ne prennent pas en compte ce type d'hétérogénéité du revêtement du matériau fibreux.

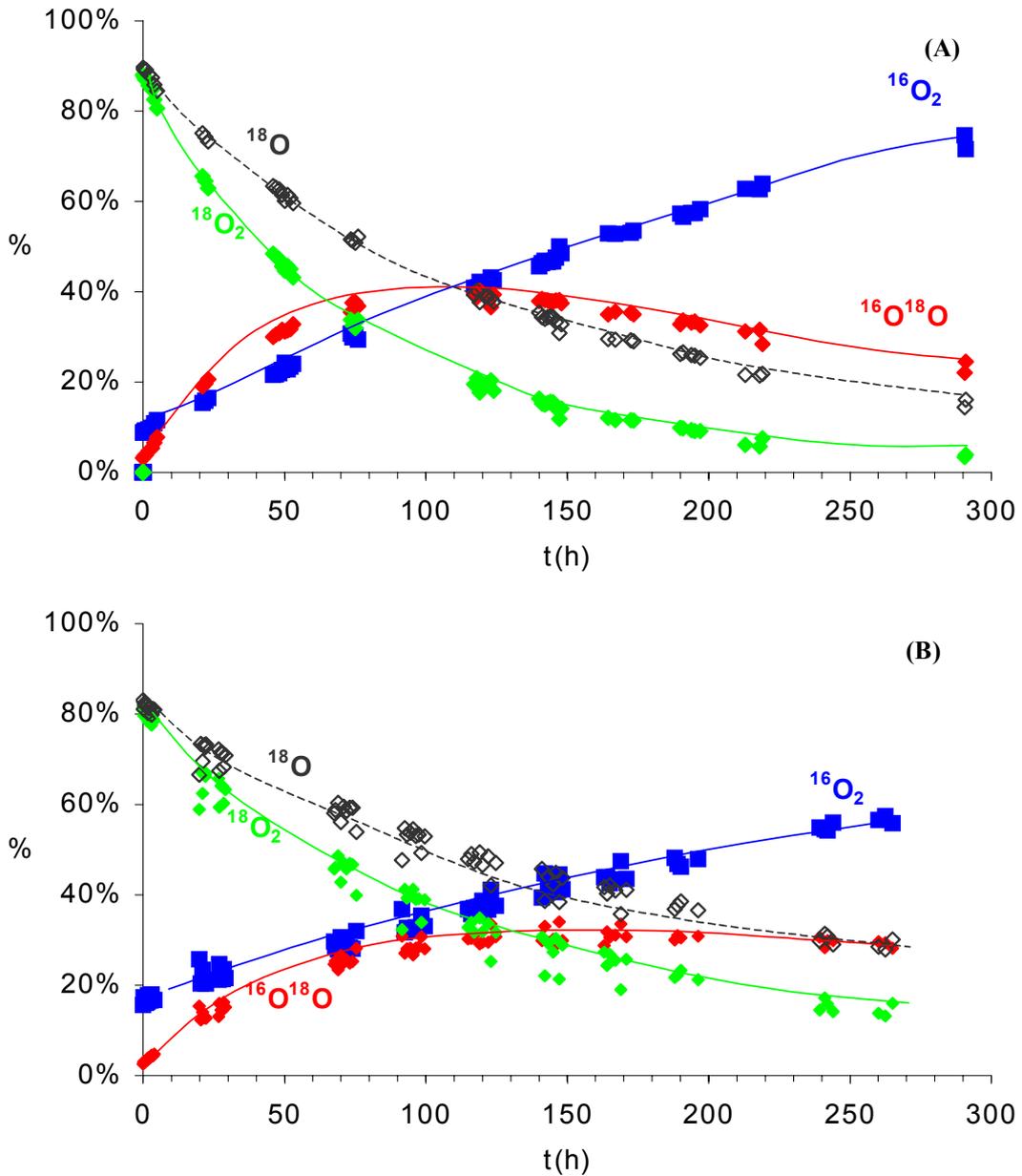
3.1.3.2.2. Détermination du mécanisme d'échange prédominant

Compte tenu de sa très faible vitesse, l'échange isotopique jusqu'à la quasi disparition d'¹⁸O₂ a été étudié seulement dans un cas (TiO₂ P25). La figure 3.6

montre les résultats de cette étude. Le mécanisme d'échange global semble se dérouler avec l'intervention d'un seul atome d'oxygène superficiel par molécule de dioxygène si l'on considère que la concentration d' $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ dans la phase gazeuse passe par un maximum. L'allure des courbes est similaire à celle présentée par l'échange isotopique sur les TiO_2 pulvérulents (Fig. 3.2), mais la vitesse de l'EIO est nettement inférieure.

En outre, la composition isotopique initiale dans le photoréacteur ne correspond pas à celle de la « rampe à gaz » (contrairement au cas du TiO_2 pulvérulent). Cette variation est plus importante lorsque la taille des particules de la silice est la plus petite (4-6 nm). De ce fait, le rapport $\beta = \frac{x_{34}^2}{x_{32}x_{36}}$ se trouve plus éloigné de la valeur d'équilibre ($\beta=4$) en phase gazeuse au début de la réaction. Ce phénomène provient du fait que la durée du dégazage de l'oxygène léger utilisé pour le prétraitement des échantillons pulvérulents n'était pas suffisante pour les échantillons supportés particulièrement lorsque la silice n° 1 (4-6 nm) est utilisée pour fixer le TiO_2 .

Figure 3.6. Variations des fractions isotopiques de dioxygène pour une pression initiale de 26 Pa. TiO₂ P25 (40 mg par m² de matériau fibreux) fixé avec (A) la silice n° 2 (20-30 nm) et (B) la silice n° 1 (4-6 nm) : 40 mg par m² de matériau fibreux.



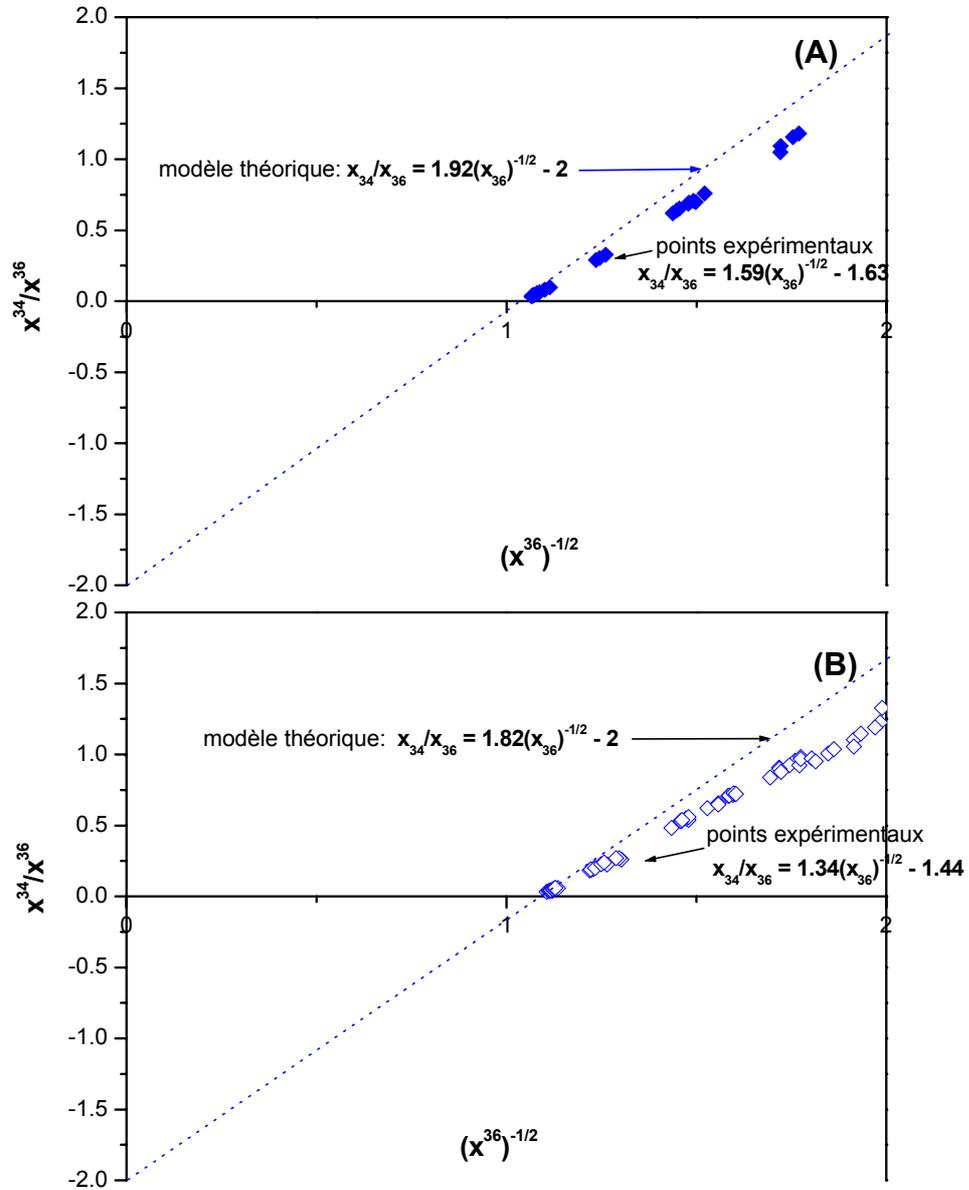
La composition d'équilibre isotopique ($\beta = \frac{X_{34}^2}{X_{32}X_{36}} = 4$), retrouvée à environ 90

% d'¹⁸O₂ échangé dans le cas des TiO₂ pulvérulents, n'est plus atteinte même pour l'échantillon comportant la silice n° 2 (20-30 nm), alors que la conversion d'¹⁸O₂ est de presque 92 %. L'écart avec la valeur d'équilibre est plus grand pour la silice n° 1

(4-6 nm). Ces incertitudes autour de la valeur de β , qui peuvent être dues à un pourcentage initial plus élevé d' $^{16}\text{O}_2$ ainsi qu'à un ralentissement net de l'EIO par rapport au P25 pulvérulent, ne permettent pas, une fois encore, l'utilisation de β pour déterminer le mécanisme de l'échange.

La représentation (Fig. 3.7) de x_{34}/x_{36} en fonction de $(x_{36})^{-1/2}$ s'écarte de la droite des valeurs calculées selon l'équation 3.4. Les déviations de la pente et de l'ordonnée à l'origine par rapport aux valeurs théoriques pourraient suggérer une contribution du mécanisme R_2 beaucoup plus importante que dans le cas du P25 pulvérulent puisque le rapport k_1/k_2 passe d'environ 6 (tableau 3.1) à seulement 2 pour le P25 supporté et une P_{36}^0 voisine de 30 Pa. Cette hypothèse semble extrêmement peu probable, car la nature du TiO_2 ne peut être modifiée par le mode de fixation qui comprend seulement une mise en suspension du TiO_2 avec la silice dans l'eau et une imprégnation du support par simple pressage suivi d'un séchage à température ambiante. Il a d'ailleurs été montré que des liaisons Ti-O-Si ne sont pas formées (cf. chapitre 2)⁸⁸. En outre, la silice est un solide isolant qui ne peut pas échanger ses atomes d'oxygène à température ambiante, sous irradiation à 365 nm.

Figure 3.7. Comparaison des points expérimentaux de l'EIO avec des droites représentatives relatives au mécanisme R₁. (A) Silice n° 2 (20-30 nm) et (B) silice n° 1 (4-6 nm) ; 40 mg par m²; TiO₂ Degussa P25 : 40 mg par m² de matériau fibreux. P₃₆⁰ : environ 27 Pa.



La mauvaise accessibilité de TiO₂ aux molécules de dioxygène, proposée pour rendre compte de la diminution considérable de la vitesse d'échange lorsque le TiO₂ est fixé, peut aussi permettre d'interpréter cet écart entre les points expérimentaux et la droite représentative du mécanisme R₁ (Fig. 3.7). En effet, on peut supposer qu'une molécule de ¹⁸O¹⁶O formée dans un pore intergranulaire, créé par le mélange de TiO₂ avec SiO₂, pourra être échangée pour donner ¹⁶O₂ avant de sortir du pore et

donc de pouvoir être détectée par spectrométrie de masse. L'écart des valeurs expérimentales avec la droite correspondant au mécanisme R_1 (Fig. 3.7) serait donc dû à un artefact ayant pour origine la mauvaise diffusion de l'oxygène entre la phase gazeuse et la phase adsorbée dans les pores créés par la présence de SiO_2 . Cet effet apparaît plus marqué avec la silice n° 1 (4-6 nm) qu'avec la silice n° 2 (20-30 nm).

3.1.4. Conclusions

La mesure de la vitesse d'échange, ainsi que la détermination du mécanisme par lequel celui-ci a lieu, nous ont permis d'étudier l'influence de certaines des caractéristiques du TiO_2 compte tenu la méthode de préparation. L'échange isotopique d' $^{18}\text{O}_2$ se déroule avec la participation d'un oxygène de surface (mécanisme R_1) pour tous les échantillons de forme cristalline anatase (PC_x). Dans le cas du P25 (anatase + rutile), le mécanisme R_2 impliquant deux atomes d'oxygène superficiels pourrait également intervenir de façon minoritaire. La vitesse initiale de formation d' $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ est une fonction non linéaire de la pression initiale P_{36}^0 d' $^{18}\text{O}_2$. Pour deux valeurs de P_{36}^0 , nous avons comparé la constante de vitesse d'échange des divers TiO_2 pulvérulents. Des différences d'activité pour l'EIO sont observées par rapport à celles qui pourraient être attendues en considérant seulement l'absorption des photons et la surface spécifique. Des paramètres comme la taille de cristallites et la densité des défauts structuraux doivent être considérés pour prendre en compte la vitesse de recombinaison de charges dans les photocatalyseurs et la labilité des atomes d'oxygène superficiels, c'est-à-dire leur aptitude à participer à l'échange

isotopique avec le dioxygène. L'échange dans les pores de faible rayon pourrait aussi intervenir.

La vitesse de l'EIO est considérablement diminuée lorsque les TiO_2 sont fixés sur un tissu en fibres de verre à l'aide d'une silice colloïdale (procédé Ahlstrom Research). Cette diminution dépend du type de TiO_2 , et est accentuée lorsque la taille des particules de SiO_2 est plus faible. Une explication plausible de cette diminution d'activité est la mauvaise accessibilité du dioxygène aux particules de TiO_2 qui seraient en partie recouvertes par la silice (cf. Chap. 2). Le mécanisme principal d'échange reste le mécanisme R_1 lorsque TiO_2 est fixé. Cela n'est pas surprenant car la méthode de fixation ne comprend pas d'étape de calcination, donc n'est pas susceptible de modifier TiO_2 .

L'hypothèse de la création de pores intragranulaires résultant du mélange de TiO_2 avec SiO_2 est suggérée. Elle permet de rendre compte :

- de la diminution de la vitesse d'EIO, provenant de la fixation sur le matériau fibreux, plus prononcé dans le cas du P25 que dans celui du PC50;
- du fait que les points expérimentaux s'écartent de la droite représentative du mécanisme R_1 , alors que ce n'est pas le cas pour les TiO_2 pulvérulents.

3.2. Dégradation photocatalytique dans l'air : cas du méthanol

L'activité photocatalytique a été mesurée dans le cas des échantillons de TiO_2 pulvérulent pour la dégradation photocatalytique en régime dynamique et en flux

traversant d'un courant gazeux d'air pollué par du méthanol. Ces mesures ont concerné les deux descriptifs suivants à l'état stationnaire :

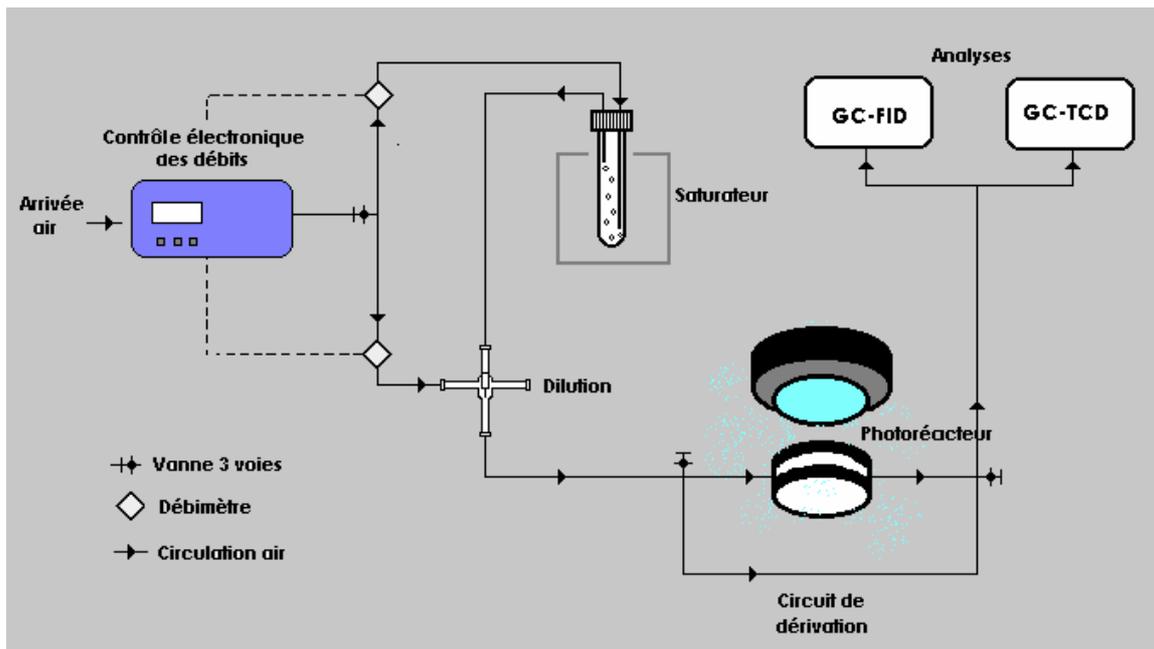
- la concentration de méthanol dans l'air à la sortie du photoréacteur,
- la concentration de CO₂ dans l'air à la sortie du photoréacteur.

3.2.1. Partie expérimentale

3.2.1.1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour étudier la dégradation photocatalytique en régime dynamique peut être schématisé selon la figure 3.8. Ce dispositif comporte trois parties principales à savoir : (i) la préparation du mélange gazeux, (ii) le photoréacteur et (iii) les analyses en ligne.

Figure 3.8. Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation photocatalytique du méthanol dans l'air.



(i) Préparation de l'effluent pollué

De l'air reconstitué ($N_2 + O_2$) traverse du méthanol liquide contenu dans un saturateur maintenu à température contrôlée et constante grâce à un cryostat Huber, modèle Unistat.

Il est admis que si la température ambiante est très supérieure à celle du cryostat, la concentration du méthanol à la sortie du saturateur et dans le circuit correspond à la pression de vapeur saturante qui est reliée à la température par la loi d'Antoine :

Equation 3. 7:
$$\log_{10} P = b - \frac{0.05224 a}{T}$$

avec $a = 39100$, $b = 8,9372$ pour le méthanol et des températures comprises entre 229 et 338 K ; P est exprimée en Torr et T en K.

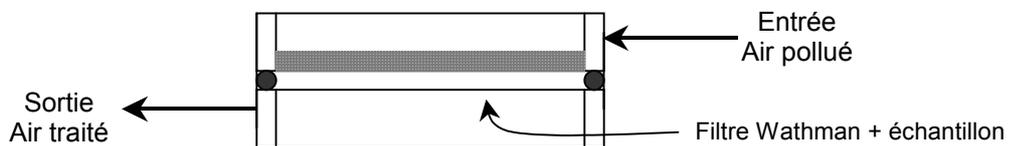
La concentration utilisée dans ce travail est d'environ 360 ppmv, ce qui correspond à la pression partielle du méthanol à 213 K. Le cryostat disponible ne permet pas d'atteindre des températures inférieures à 253 K, température que correspondrait à une concentration de 9985 ppmv ; une dilution importante de l'effluent à la sortie du cryostat (25 fois) est donc nécessaire. Afin d'obtenir un mélange homogène malgré la différence importante des débits, un mélangeur du type Venturi est utilisé (fig. 3.8). Des débitmètres à réglage électronique (Brooks Instruments) ont été utilisés.

L'air pollué par du méthanol ainsi préparé peut être conduit soit vers le réacteur, soit vers un circuit de dérivation pour vérifier la concentration du méthanol.

(ii) Photoréacteur

Le réacteur est composé de deux parties cylindriques en acier inoxydable ($d = 5 \text{ cm}$) comportant des disques optiques en verre Pyrex pour l'irradiation UV. Chacun de ces cylindres comporte une tubulure à l'extrémité de laquelle est fixé un raccord Swagelock 1/8" permettant le raccordement aux tubulures de circulation de l'air (Fig. 3.9). L'échantillon est placé entre les deux parties cylindriques. L'étanchéité est obtenue à l'aide de deux joints toriques ($d_i = 42 \text{ mm}$; $d_e = 2.5 \text{ mm}$) en Viton. Entre les deux parties cylindriques, un filtre inerte Whatman (réf. 1822 047) en fibres de verre est placé pour pouvoir déposer les échantillons pulvérulents.

Figure 3.9. Schéma de principe du photoréacteur



Le réacteur est irradié par une lampe à vapeur de mercure HPK-125 W. La puissance irradiante reçue par l'échantillon au travers d'un filtre optique (Corning 0.52, $\lambda > 340 \text{ nm}$) est de 22 mW cm^{-2} .

(iii) Analyses

Méthanol

La chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID) a été utilisée pour l'analyse du méthanol. L'injection est effectuée au moyen d'une vanne six voies (Varian). La colonne utilisée est une colonne capillaire Chrompack CP-Sil-5CB (L = 25 m ; d_i = 0.32 mm ; épaisseur de phase = 1.2 μm). Cette colonne, peu polaire avec une épaisseur de film assez importante, convient bien pour l'analyse du méthanol qui est une molécule polaire. Les conditions d'analyse avec un chromatographe Varian 3400 sont les suivantes : $T_{\text{four}} = 333 \text{ K}$; $T_{\text{injecteur}} = 423 \text{ K}$; $T_{\text{détecteur}} = 513 \text{ K}$; débit d'azote dans la colonne = 1,6 mL min⁻¹. Dans ces conditions le temps de rétention du méthanol est de 1,85 min.

Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est quantifié par chromatographie gazeuse aussi mais avec le détecteur à conductibilité thermique (GC-TCD) d'un chromatographe Intersmat GC 121 MB, relié à un intégrateur Hewlett Packard HP3396A, et une colonne Porapak Q (80/100 mesh ; L = 3 m ; d = 1/4"). Les conditions d'analyse sont les suivantes : $T_{\text{four}} = 363 \text{ K}$; $T_{\text{injecteur}} = 393 \text{ K}$; $T_{\text{détecteur}} = 403 \text{ K}$; débit d'hélium dans la colonne = 50 mL min⁻¹. Dans ces conditions le temps de rétention du CO₂ est de 2,35 min.

3.2.1.2. Mode opératoire

Les tests de l'activité photocatalytique ont été réalisées avec 25 mg de chacun des quatre échantillons de TiO₂ pulvérulent étudiés (Millennium PC10, PC50, PC105, PC500 et Degussa P25). La poudre est répartie de la façon la plus homogène possible sur l'ensemble de la surface du disque du filtre Whatman (cf. 3.3.1.1). La masse de TiO₂ déposée sur le filtre est déterminée par pesée, avant et après saupoudrage, du tube servant à saupoudrer le TiO₂ au travers d'un tissu.

L'échantillon est prétraité sous irradiation UV en présence de dioxygène (débit de 10 mL min⁻¹) pendant la nuit précédant l'expérience. Le but est de minéraliser totalement tous les composés organiques pouvant être adsorbés à la surface du TiO₂. Cela est vérifié par l'absence de CO₂ à la sortie du photoréacteur.

La concentration (C_e) de méthanol à l'entrée du photoréacteur est calculée selon l'équation 3.8 en tenant compte des débits. C_e (= 360 ppmv) est vérifiée avant chaque expérience par mesure de la surface du pic chromatographique de GC-FID. Le temps zéro correspond à la commutation des vannes du circuit de dérivation vers le photoréacteur, le TiO₂ étant irradié en permanence.

3.2.2. Résultats relatifs à l'activité photocatalytique des TiO₂ pulvérulents

Les échantillons pulvérulents ont été comparés, à l'état stationnaire, selon le pourcentage de disparition du méthanol (Fig. 3.10) et la quantité de CO₂ produit (Fig.

3.12). Sur ces figures, ces grandeurs sont normalisées en affectant la valeur 1 au TiO_2 PC500.

Figure 3.10. Influence du type de TiO_2 sur le pourcentage d'élimination photocatalytique (normalisée) du méthanol à l'état stationnaire. $C_e = 360$ ppmv ; $D = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$; $33,6 \text{ mg}$ de TiO_2 . La valeur 1 a été affectée au PC500.

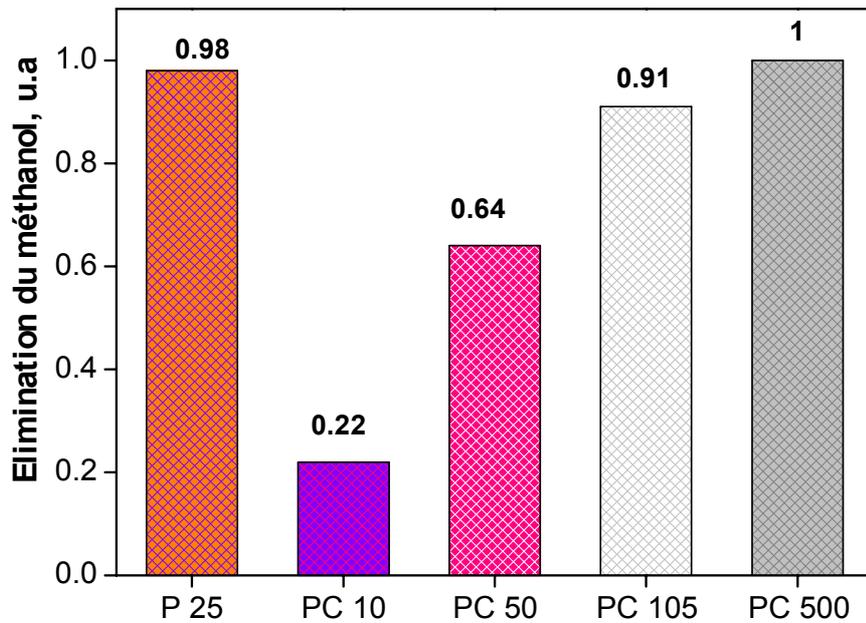
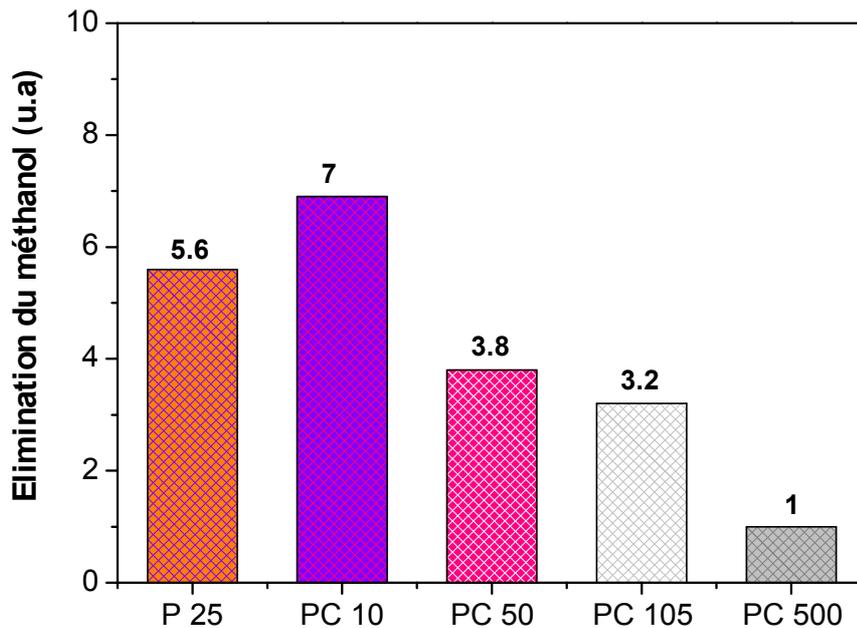


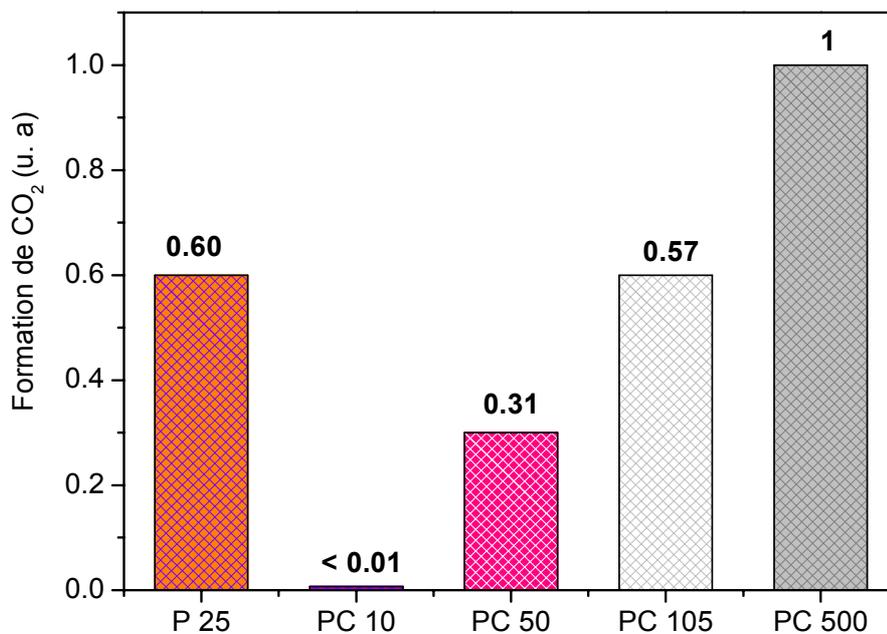
Figure 3.11. Influence du type de TiO_2 sur le pourcentage d'élimination photocatalytique (normalisée) du méthanol à l'état stationnaire par unité de surface de TiO_2 . $C_e = 360$ ppmv ; $D = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$; $33,6 \text{ mg}$ de TiO_2 . La valeur 1 a été affectée au PC10.



Pour la série PC_x de TiO₂, le pourcentage de disparition du méthanol par unité de masse de TiO₂ (Fig. 3.10) augmente avec la surface spécifique ; cependant lorsque celle-ci s'accroît au-delà de 85-95 m² g⁻¹ (PC105), l'augmentation de l'activité est faible. En comparant les deux photocatalyseurs (P25 et PC50) de même surface spécifique on observe que le TiO₂ P25 est environ une fois et demi plus actif que le PC50 et son activité est similaire à celle présentée par les échantillons PC_x de plus grande surface spécifique (Fig. 3.10).

La quantité de méthanol éliminée par unité de temps et par unité de surface de TiO₂ croît avec la température de calcination des PC_x, tandis que celle du P25 est assez proche de celle du PC10 (Fig. 3.11).

Figure 3.12. Influence du type de TiO₂ sur la concentration (normalisée) du CO₂ dans l'air issu du photoréacteur. C_e (méthanol) = 360 ppmv ; D= 2,5 mL min⁻¹ ; 33.6 mg de TiO₂. La valeur 1 a été affectée au PC500.



Le pourcentage de minéralisation du méthanol (formation de CO_2 ; Fig. 3.12) au contact des PC_x à masse égale de TiO_2 dans le réacteur, augmente plus nettement avec la surface spécifique que le pourcentage d'élimination du méthanol (Fig. 3.10). Ainsi, il est quasiment nul avec le PC10.

La diminution de la quantité de méthanol éliminée par unité de masse de TiO_2 lorsque la température de calcination est accrue, c'est-à-dire lorsque la surface spécifique des photocatalyseurs PC_x décroît, montre que cette élimination est, dans les conditions de nos expériences, globalement plus sensible aux quantités de méthanol et de dioxygène potentiellement adsorbables sur le TiO_2 présent dans le réacteur qu'à la densité des défauts et donc au nombre d'espèces actives photoproduites présentes à l'état stationnaire. En effet, la densité en défauts structuraux et donc la vitesse de recombinaison des charges sont censées diminuer lorsque la température de calcination augmente. Cette influence prépondérante de la surface de TiO_2 disponible dans le réacteur apparaît également si l'on compare les activités des deux échantillons de TiO_2 traités aux plus hautes températures, le PC10 et le P25, qui devraient avoir la densité des défauts la moins importante. Effectivement, le pourcentage de disparition du méthanol est environ 4,4 fois plus élevé avec le P25 qu'avec le PC10. Or le rapport des surfaces spécifiques de ces deux échantillons est d'environ 5. Cela ne signifie pas, évidemment, que la vitesse de recombinaison des charges n'intervient pas. En effet, la meilleure activité du P25 comparée à celle du PC50, qui a la même surface spécifique ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), peut s'expliquer par la moindre densité des défauts structuraux du P25 due à sa méthode de préparation (réacteur à flamme). De plus, lorsque l'activité est divisée par la surface spécifique (ce qui correspond à l'activité spécifique), c'est effectivement,

dans la série des PC_x, les échantillons calcinés à plus haute température qui sont les plus actifs (Fig. 3.11). Cela fait ressortir l'importance de la vitesse de recombinaison des charges.

En ce qui concerne le pourcentage de minéralisation du méthanol à l'état stationnaire, il est concevable que la surface de TiO₂ disponible dans le réacteur soit un paramètre dont l'influence est encore plus importante que pour le pourcentage d'élimination du méthanol. En effet, les produits intermédiaires principaux sont le méthanal et l'acide méthanoïque qui correspondent aux degrés d'oxydation successifs du méthanol. Or le méthanal est volatil et, dans les conditions expérimentales employées, c'est-à-dire avec un apport constant de méthanol, l'équilibre d'adsorption du méthanal peut être très déplacé en faveur de la phase gazeuse, surtout lorsque la surface offerte est faible (expériences effectuées avec des masses égales de TiO₂). Avec le réacteur à simple passage employé, le méthanal entraîné par le courant d'air peut ne pas être complètement transformé. Cela expliquerait, notamment, que le TiO₂ PC10 (10 m² g⁻¹) élimine du méthanol à l'état stationnaire en ne formant presque pas de CO₂. Il conviendrait d'analyser le méthanal formé, ce que, faute de temps, nous n'avons pas pu effectuer.

Afin d'interpréter la dépendance de la minéralisation vis-à-vis de la température de traitement des échantillons de TiO₂ une hypothèse peut être avancée, en plus de la concurrence d'adsorption entre le méthanol et le méthanal. En effet, il se pourrait que la transformation en CO₂ nécessite l'intervention des atomes d'oxygène superficiels de TiO₂, et la labilité de ces atomes est a priori d'autant plus élevée que la température de traitement est plus faible.

3.3. Corrélations des activités photocatalytiques des TiO_2 pulvérulents entre les réactions d'échange isotopique d'oxygène et l'oxydation du méthanol.

Le tableau 3.1 montre que la vitesse d'EIO par unité de masse de TiO_2 diminue lorsque la température de calcination des PC_x augmente quel que soit P_{36}^0 . Comme dans le cas du pourcentage d'élimination du méthanol, cette variation peut être interprétée comme reflétant une influence plus grande de la quantité de dioxygène adsorbé sur le TiO_2 présent dans le réacteur que de la densité des défauts et donc du nombre d'électrons et de trous disponibles. Toutefois, ainsi que le montre la figure 3.13, les variations, d'un échantillon de TiO_2 à l'autre, de la vitesse d'EIO et du pourcentage d'élimination du méthanol par unité de masse de TiO_2 ont lieu selon des proportions différentes. Bien entendu, ces proportions peuvent varier selon les conditions expérimentales, sans, cependant, remettre en cause les grandes tendances discutées ci-après.

L'effet de la température de calcination est plus marqué pour l'EIO que pour l'élimination du méthanol lorsque cette température permet de passer du PC_{105} au PC_{50} . C'est l'inverse pour les différences d'activité entre le PC_{500} et le PC_{105} . La nature même de la réaction d'hétéroéchange isotopique entre le dioxygène, seule source initiale de ^{18}O , et Ti^{16}O_2 nécessite l'extraction d'atomes d'oxygène superficiels de TiO_2 (Fig. 3.14).

Figure 3.13. Activité des TiO_2 pulvérulents dans des réactions en phase gazeuse : (A) échange isotopique d'oxygène ($P_{36}^o \cong 50 \text{ Pa}$) et (B) élimination du méthanol. La valeur 1 a été affectée au PC500.

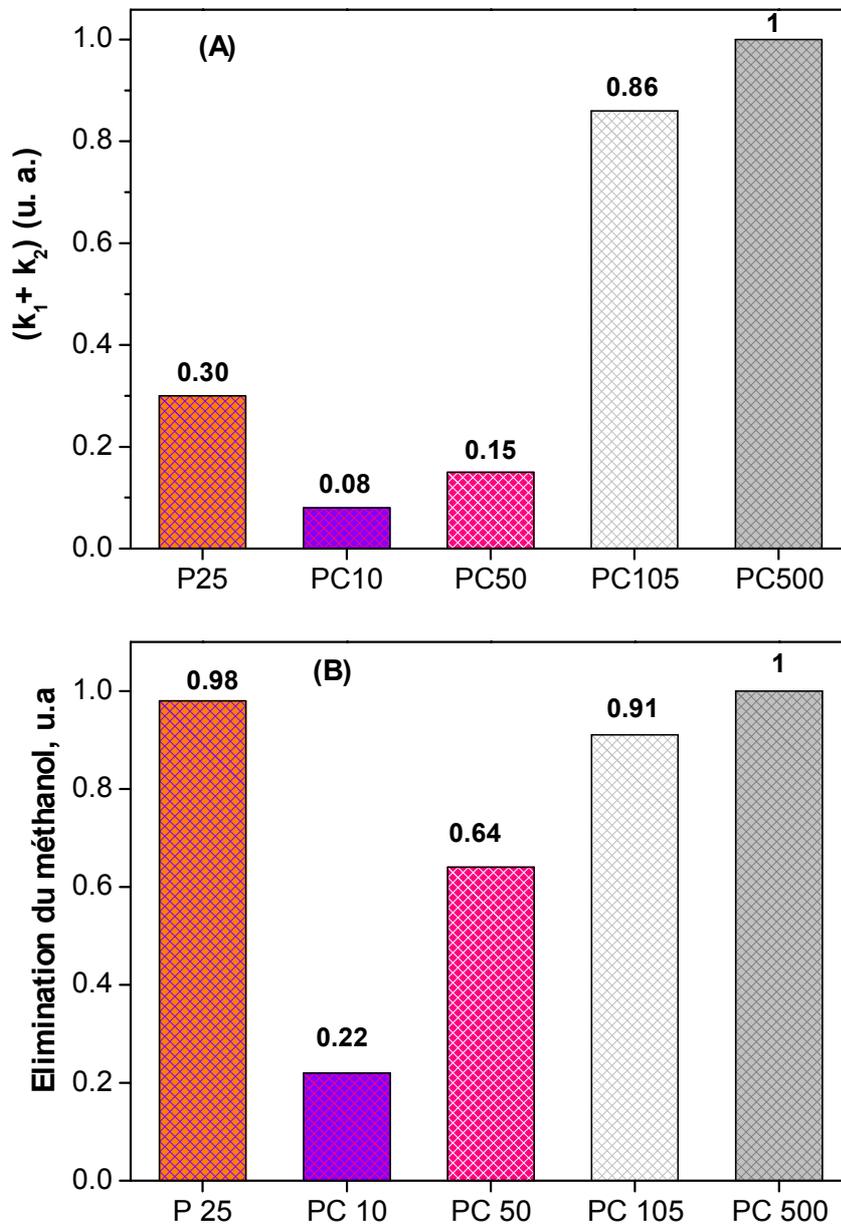
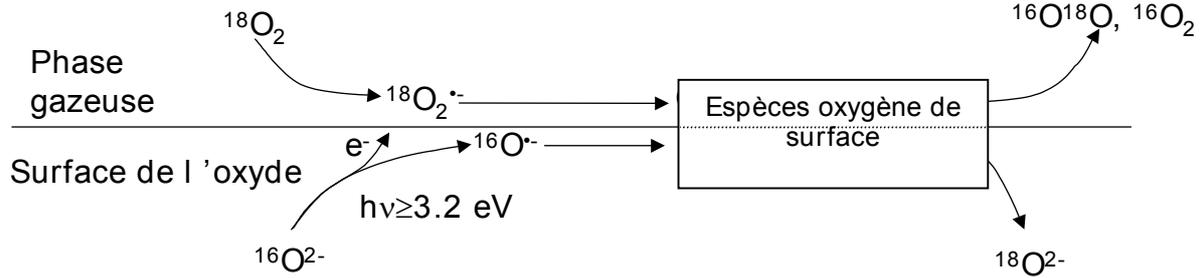
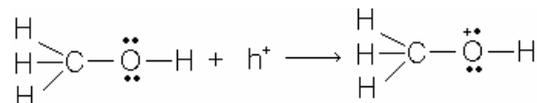


Figure 3.14. Schéma du mécanisme d'échange isotopique d'oxygène



La labilité de ces atomes est très vraisemblablement accrue pour les sites cristallographiques correspondant à des irrégularités : coins et marches. Il est très probable que ces sites sont beaucoup plus nombreux pour les échantillons PC500 et, à un degré moindre, PC105 que pour les échantillons PC50 et PC10 en raison des températures de calcination de plus en plus élevées. Pour l'EIO, l'existence de ces sites est indispensable, alors que l'élimination du méthanol n'exigerait pas l'extraction d'atomes de dioxygène superficiels. Dans le cas de l'EIO, le trou serait transféré sous forme $\text{O}^{\bullet-}$ (Fig. 3.14), tandis que l'activation du méthanol correspondrait seulement au transfert de la charge



En ce qui concerne les échantillons PC_x , l'EIO permettrait de conclure que la restructuration de la surface, c'est-à-dire la diminution de la densité des marches et coins, interviendrait surtout entre les échantillons PC105 et PC50, qu'elle serait bien moindre entre les échantillons PC500 et PC105 et entre les échantillons PC50 et PC10.

Le cas du P25 vient à l'appui de l'hypothèse de l'importance de la labilité des atomes d'oxygène superficiels pour l'EIO. En effet, l'activité de cet échantillon pour l'EIO se situe entre celles du PC50 et du PC105 en accord avec une surface présentant peu de marches et coins à cause du traitement à haute température, alors qu'elle est proche de celle du PC500 pour l'élimination du méthanol, réaction pour laquelle l'effet de la vitesse de recombinaison des charges serait plus important que celui de la labilité des atomes d'oxygène superficiels indispensable pour l'EIO.

CHAPITRE 4

Photocatalytic activity in water

4.1. Activity of TiO₂ nanoparticles in powder for photocatalytic degradation of organic pollutants

As it was mentioned in chapter 1, pollutant properties can play an important role in the photocatalytic degradation process. Several factors inherent to the system catalyst-substrate influence photocatalytic degradation. In an effort to improve our understanding of the relative importance of the factors involved in the TiO₂ photocatalytic activity in liquid water, we have tested the degradation of various pollutants over several industrial anatase-TiO₂ photocatalysts produced by the TiOSO₄ thermohydrolysis method (cf. Chap. 2).

The organic substrates used were dichloroacetic acid (DCAA), 4-chlorobenzoic acid (4-CBA), 4-chlorophenol (4-CP) and 2,5-dichlorophenol (2,5-DCP). They have been chosen by their aromatic/aliphatic structure, their different behavior to adsorption in TiO₂ and because they have been extensively studied hence there are enough information about how the photocatalytic degradation proceed.

4.1.1. Materials and methods

4.1.1.1. Materials

Four TiO₂ prepared by thermohydrolysis of TiOSO₄ – PC10, PC50 and PC500 (Millennium Chemicals) and CLUO10 (Rhône Poulenc/Rhodia) – as well as Degussa P25, used as a reference, were utilized in this study. TiO₂ characteristics are given in chapter 2 except for TiO₂ CLU010 which has a surface area of 150 m² g⁻¹ and an average pore size of 8.6 nm.

4-CBA, 4-CP, 2,5-DCP and DCAA were obtained from Aldrich. All the chemicals were used as received. A Milli-Q plus system (Millipore) provided the water used in all cases.

4.1.1.2. Experimental setup and procedures

(i) Photoreactor and light source

Photocatalytic degradations were performed in a cylindrical batch photoreactor (ca. 80 mL) with a bottom optical window (ca. 11 cm²) made of Pyrex. This photoreactor was open to air. It was placed above a Phillips HPK-125 W high pressure mercury lamp whose radiation was filtered through a circulating water cuvette (thickness = 2.2 cm) equipped with a 340 nm cut-off filter (Corning 0-52). The radiant power, received by the optical window and measured with a UDT 21 A powermeter, was found to be 33.3 mW cm⁻². The corresponding number of photons per second potentially absorbable by TiO₂ was estimated to be $(1.05 \pm 0.02) \times 10^{17}$.

(ii) Procedures

20 mL of a stock solution with the desired concentration of 4-CBA, 4-CP, 2,5-DCP or DCAA was poured into the reactor containing 44 mg of TiO₂ powder. The suspension was magnetically stirred and maintained in the dark for 1 h prior to irradiation. No buffers were used, the catalyst content and the pollutant concentration fixed the pH of the suspension. Table 4.1 lists the initial conditions of the tested solutions. Samples were filtered through 0.45 µm Millipore filters before high performance liquid chromatography (HPLC) analyses.

Table 4.1. Physical properties and initial concentration of the pollutants studied.

Pollutant	Molar weight (g)	Solubility (mg/L)	Log K _{ow}	pKa	Initial concentration (ppm)	Initial concentration (µmol L ⁻¹)	pH
4-CBA	156.57	72	2.65	3.98	22.8	145.6	4.2
4-CP	128.56	24 000	2.39	9.41	21.3	155.1	6.6
2,5-DCP	163.00	614	3.06	7.51	20.6	126.4	5.9
DCAA	128.94	1 000 000	0.92	1.26	50.0	165.7	3.8

* Not known.

(iii) Analyses

Quantitative analyses of the organic contents of the samples were carried out by HPLC. For the aromatic compounds analyses the instrumentation consisted of a LDC Constametric 3200 isocratic pump and a Spectromonitor UV detector fixed at 226, 228, 240 nm for 4-CP, 2,5-DCP and 4-CBA, respectively. An ODS-2 Waters column (25 cm x 4.6 mm) was used and the mobile phase was a mixed methanol/water (60/40 vol % : 4-CBA; 40/60 vol % : 4-CP; 55/35 vol %: 2,5-DCP) solution at 1 mL min⁻¹; the pH of the eluent was adjusted to ca. pH 3 by H₃PO₄ except for 2,5-DCP analyses. For DCAA determination, HPLC-UV apparatus consisted of a solvent delivery system (Waters 600 controller) fitted with an Aminex

HPX column and an UV detector (Waters model, 486) fixed at 210 nm. The mobile phase was 5 mmol L⁻¹ H₂SO₄ in water, and the flow rate was 0.2 mL min⁻¹.

4.1.2. Results and Discussion

Using the standard conditions described in the experimental section, we studied the kinetics of the photocatalytic disappearance of the chlorinated compounds. The activity of the different catalysts was determined from the pseudo first-order rate constant, k (in min⁻¹), as given by

Equation 4. 1:
$$\ln \frac{C_o}{C} = kt ,$$

where C_o was the initial concentration after the dark adsorption step and C was the concentration measured at irradiation time t .

Comparisons between the various TiO₂ samples

PC500/CLU010

Pseudo-first order rate constants for each of the chlorinated compound removal with PC500 and CLU010 are shown in Table 4.2. No significant difference for the photocatalytic activity between these TiO₂ samples was observed for the removal of the chlorinated phenols despite a decrease in surface area by about 55 %. By contrast, a decrease in k by a factor of more than 2 for DCAA removal was observed over CLU010 compared with PC500.

This latter observation indicates that for DCAA removal the decrease in surface area and especially the collapsing of the micropores (into which DCAA can penetrate), caused by the calcination used to obtain CLU010 from PC500, plays a greater role than the expected decrease in the density of defects in TiO₂. From that it can be inferred that the principal initial degradation pathway of DCAA is decarboxylation produced by surface-trapped holes and also that the PC500 micropores appear to enhance the removal of this small-size compound.

Table 4.2. Comparison of first-order rate constants (in min⁻¹) for the removal of the test pollutants. Case of PC500 (317 m²g⁻¹) and CLU010 (150 m²g⁻¹)

TiO ₂ samples	Cl ₂ HC-COO ⁻	ClC ₆ H ₄ COO ⁻	Cl ₂ C ₆ H ₄ OH	Cl C ₆ H ₄ OH
PC 500 (317 m ² g ⁻¹)	0.2	0.026	0.013	0.014
CLU010 (150 m ² g ⁻¹)	0.087	0.05	0.014	0.011
k _{PCLU010} / k _{PC500}	0.43	1.9	1.1	0.8

In the case of 4-CP and 2,5-DCP, the detrimental effect of the decrease in surface area would be compensated by the decrease in the density of defects. To explain the difference with DCAA, that is the lesser impact of the surface area, we hypothesize that chlorinated phenols, which are poorly adsorbed, can react not only on the surface but also in the multilayers of water in the neighbouring of the TiO₂ surface as it has been derived by Cunningham and co-workers³⁵ from experiments and suggested by Turchi and Ollis¹⁹ from an analysis of the kinetics possibilities. In the same line of reasoning, it has been inferred that OH radicals can migrate from the surface into the aqueous solution.³⁶

As 4-CBA can be initially degraded by an attack on its nucleus and by decarboxylation, an intermediate change between the changes observed for the chlorophenols and DCAA was expected on comparing CLU010 to PC 500. In fact, an

unexpected increase was found (Table 4.2). This result can be explained by the higher extent of 4-CBA adsorption, measured in the dark at equal mass of TiO_2 , on CLU010 in spite of the lower surface area of this sample; this increase in adsorption might have come from a lower amount of constitutional water in TiO_2 , which would facilitate the access of 4-CBA to the surface.

CLU010/PC50

Table 4.3 shows a decrease in k for DCAA removal over PC50 compared with CLU010, whereas for chlorinated phenols k is increased by a factor of about 3. For 4-CBA, k is only slightly increased. In other words, changes in TiO_2 related to a higher calcination temperature have a negative effect on DCAA removal and a positive effect on the removal of both chlorinated phenols, whereas negative and positive effects seem to compensate almost exactly in the case of 4-CBA removal.

As in the case of the comparison between PC500 and CLU010, these observations can be taken as an indication that the initial main pathway of DCAA removal is decarboxylation induced by photoproduced holes – which necessitates a direct contact of DCAA with TiO_2 . The other initial pathway, that is the removal of the H atom of the CHCl_2 group by a OH^\bullet radical, would be less important; note that this atom is indeed poorly labile because of the electron-attracting effect of the Cl atoms. With these assumptions, a negative effect on k of the decrease in surface area greater than the positive effect of the decrease in the recombination rate of the photoproduced charges resulting from a lower density of structural defects in PC50 can be rationalized. These observations are also indicative for an attack of 4-CP and 2,5-DCP by OH^\bullet radicals in the water multilayers close to the TiO_2 surface, so that

the number of these radicals would have a greater importance than the surface area. As 4-CBA can be initially degraded by both hole-induced decarboxylation and addition of a hydroxyl radical onto the aromatic ring, an intermediate behavior between DCAA and chlorinated phenols can be expected in accord with what was observed.

Table 4.3. Comparison of first-order rate constants (in min^{-1}) for the removal of the test pollutants. Case of CLU010 ($150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) and PC50 ($54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

TiO ₂ samples	Cl ₂ HC-COO ⁻	ClC ₆ H ₄ COO ⁻	Cl ₂ C ₆ H ₄ OH	ClC ₆ H ₄ OH
CLU010 ($150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	0.087	0.05	0.014	0.01
PC 50 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	0.046	0.06	0.044	0.03
$k_{\text{PC50}}/k_{\text{CLU010}}$	0.53	1.2	3.1	2.7

PC 50/PC10

Increasing the calcination temperature to obtain PC10 resulted in a small rise in photocatalytic activity for the aromatic pollutants (Table 4.4). These higher activities would confirm that for these compounds the most important parameter would be the decrease in the density of structural defects, whereas the decrease in surface area would have a lesser influence. This is understandable for 4-CP and 2,5-DCP which are poorly adsorbed and are again supposed to be able of reacting in the water multilayers close to the TiO₂ surface. An increase in k for 4-CBA similar to that observed for 4-CP and 2,5-DCP is a priori surprising, since the surface area should weight more in the case of 4-CBA. However, dark adsorption measurements showed that the percentage of 4-CBA adsorbed was about the same on PC10 and on PC50, possibly because of a decrease in the amount of TiO₂ constitutional water allowing

an easier access of 4-CBA to the TiO₂ surface. Therefore the possibility for 4-CBA to react in the adsorbed phase would not be decreased over PC10 with respect to PC50, and the reduction in the density of defects would exert the same positive effect as in the case of the chlorinated phenols.

Table 4.4. Comparison of first-order rate constants (in min⁻¹) for the removal of the test pollutants. Case of PC50 (54 m²g⁻¹) and PC10 (10 m²g⁻¹).

TiO ₂ samples	Cl ₂ HC-COO ⁻	ClC ₆ H ₄ COO ⁻	Cl ₂ C ₆ H ₄ OH	Cl C ₆ H ₄ OH
PC 50 (50 m ² g ⁻¹)	0.043	0.06	0.044	0.03
PC 10 (10 m ² g ⁻¹)	0.031	0.08	0.05	0.045
k _{PC10} /k _{PC50}	0.7	1.3	1.1	1.5

By contrast, the increase in the TiO₂ calcination temperature to obtain PC10 instead of PC50 decreased k for DCAA (Table 4.4) as expected if DCAA is supposed to react mainly on the surface. Indeed, the DCAA dark adsorption percentage declined from 13 to 2 %, approximately; different adsorptive behaviors for DCAA and 4-CBA are understandable considering the miscibility of DCAA in water (1000 g/L), whereas 4-CBA is poorly soluble (0.07 g/L) and then has a greater tendency to partition to the TiO₂ surface.

Comparison of TiO₂ Millennium PC_x with Degussa P25

The greater importance, in the PC_x series, of the density of defects with regard to the TiO₂ surface area for the aromatic pollutants which we supposed to be able to react in the vicinity of TiO₂ and not uniquely on the surface, is corroborated by the k values calculated for P25 (Table 4.5). This latter sample is directly elaborated at high

temperature in a flame reactor; this process is prone to reduce the density of structural defects as is the high calcination temperature employed to synthesize PC10. The higher surface area of P25 compared with PC10 does not matter for these aromatics, again because they presumably do not react principally at the surface.

By contrast, for DCAA removal, P25 is more active than PC10 in line with its higher surface area (55 against $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), and more active than PC50, which has an equal surface area, owing to a lower density of defects. So, the reasoning used in the PC_x series allows us qualitatively to account for the variations in the photocatalytic activity of P25 for the removal of the pollutants investigated.

Table 4.5. Comparison of the first-order rate constants (in min^{-1}) for the removal of the test pollutants. Cases of Degussa P25 ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and PC10 ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

TiO ₂ samples	Cl ₂ HC-COO ⁻	ClC ₆ H ₆ COO ⁻	Cl ₂ C ₆ H ₆ OH	Cl C ₆ H ₆ OH
PC 10 ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	0.031	0.08	0.05	0.045
Degussa P25 ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	0.1	0.09	0.06	0.04
$k_{\text{PC10}}/k_{\text{P25}}$	0.31	0.9	0.8	1.1

On the whole, a difference in the photocatalytic disappearance reaction rate k appears between the aromatics and the aliphatic chlorinated compound studied. For the aromatic compounds, k rose when the TiO₂ calcination temperature increased. A contrasting tendency was observed for DCAA.

Similar rate constant over the first 30 min for 2,5-DCP and 4-CP are in line with their similar molecular structure. For 4-CBA, the possibility of decarboxylation in addition to an attack on the ring, as well as a much higher extent of adsorption, can explain the higher k with respect to the two other aromatics.

4.2. Activity comparison between various supported TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic degradation of organic pollutants

The same model pollutants (cf. Table 4.1) as for powder TiO₂ were used for the activity comparison of supported TiO₂.

4.2.1. Experimental section

4.2.1.1. Materials

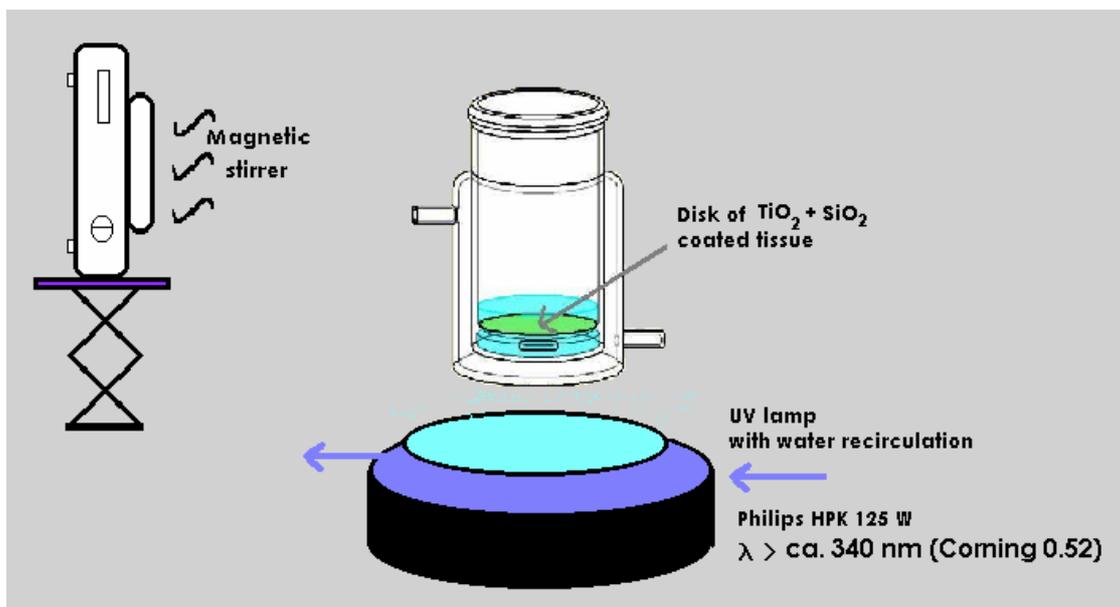
Four TiO₂ were utilized in this study: PC50 (Millennium), CLU010 and CLU009 (Rhône Poulenc/Rhodia) as well as Degussa P25, used as a reference. The characteristics of these materials are given in table 2.1 with the exception of the CLU009 sample, which has a surface area of 320 m² g⁻¹. They were supported on a thin fiber glass tissue – resembling papers sheets – by means of colloidal silica (Ahlstrom patent CT/FR99/00748). The coatings were made of a mixture containing TiO₂ and an aqueous colloidal suspension of SiO₂ (particle size: 2-4 nm or 20-30 nm; cf. Chap. 2). The TiO₂/SiO₂ mass ratio was 1 or 1.8 and the total mass supported 80 g per m² of the fiber glass tissue.

4.2.1.2. Experimental set-up and procedures

Photoreactor and light source

Photocatalytic degradations were performed in a cylindrical photoreactor made in Pyrex. One centimeter above the bottom optical window (diameter ca. 11 cm²), a glass ring enabled one to place a disk of TiO₂-coated tissue with the same diameter (Fig. 4.1). Magnetic stirring was permanently used during the experiments. The irradiation system was the same described in section 4.1.2.2.

Figure 4.1. Experimental device



Procedures

A 20-mL volume of stock solution containing the desired concentration of 4-CBA, 4-CP, 2,5-DCP or DCAA was poured into the reactor in which a disk of TiO₂-coated tissue with an area of ca. 11 cm² had been placed. The mass of TiO₂ powder tested in suspension corresponded to the TiO₂ quantity fixed on the tissue disk with a TiO₂/SiO₂ mass ratio of 1. Table 4.6 lists the initial conditions of the tested solutions.

The solution was magnetically stirred permanently and maintained in the dark for 1 h prior to UV irradiation. Water samples were filtered through 0.45 μm Millipore filters before high performance liquid chromatography (HPLC) analyses (cf. Sec. 4.1.2.2) as in the case of powder TiO_2 tests.

Table 4.6. Initial concentration and pH of the tested solutions

Pollutant	Concentration ppm	Concentration $\mu\text{mol L}^{-1}$	pH
4-CBA	22.8	145.6	4.2
DCAA	20.0	165.7	3.8
4-CP	21.3	155.1	6.6
2,5-DCP	20.6	126.4	5.9

Twelve samples were tested (Table 4.7).

Table 4.7. Type and supported amount of TiO_2 and SiO_2 on the glass fiber sheets (ref. Ahlstrom GFT-22H8-55).

TiO_2 Reference	SiO_2 Reference	TiO_2 amount g m^{-2}	SiO_2 amount g m^{-2}
PC50	1	52	28
PC50	2	52	28
PC50	2	40	40
PC50	1	40	40
P25	1	52	28
P25	2	52	28
P25	2	40	40
P25	1	40	40
CLU010	1	52	28
CLU010	2	52	28
CLU010	2	40	40
CLU010	1	40	40
CLU009	2	52	28
CLU009	2	40	40

4.2.2. Results and discussion

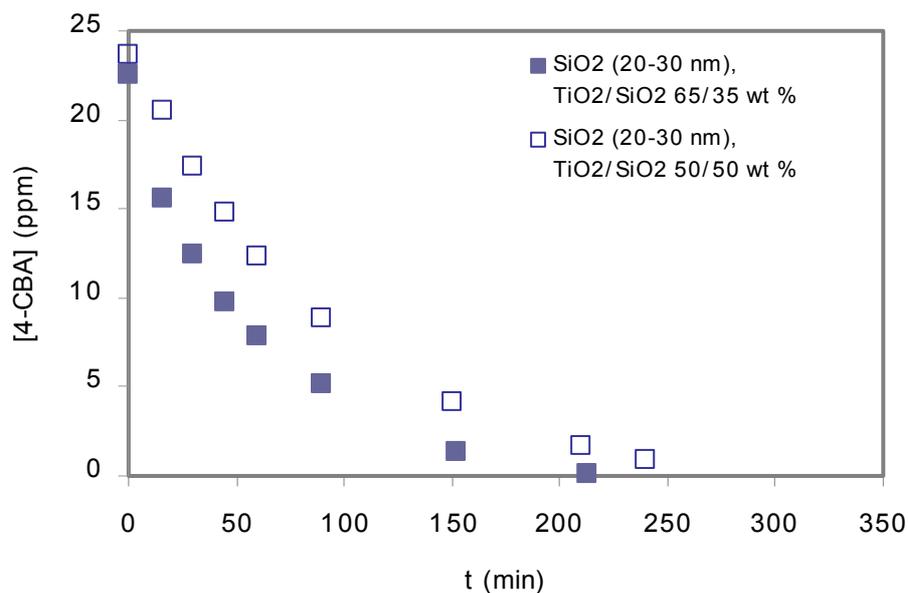
The different parameters affecting the photocatalytic removal of organic compounds were studied by analyzing the initial rate which was obtained from the best initial slope to each curve. This parameter was chosen because the kinetic order depended on the sample (see below).

In general, the removal rate of almost all pollutants decreased for TiO₂ supported by means of SiO₂ particles with respect to the same mass of suspended TiO₂. This decrease depended on the pollutant, the TiO₂/SiO₂ ratio, the SiO₂ particle size and the type of TiO₂.

4.2.2.1. Effect of the TiO₂/SiO₂ ratio

As expected, increasing the TiO₂/SiO₂ ratio on the tissue noticeably improved the photocatalytic removal rate of all the compounds studied (Tables 4.8 and 4.9) apart from the case of 4-CP when SiO₂ n° 2 (20-30 nm) was used as the binder. Figure 4.2 shows an example for 4-CBA removal. However, augmenting the TiO₂/SiO₂ ratio is detrimental to the anchoring of TiO₂. The TiO₂/SiO₂ mass ratio of 1.8 was found to be a critical value, corresponding to the best compromise between the adhesion and the photocatalytic activity.

Figure 4.2. Photocatalytic disappearance of 4-CBA with TiO₂ fixed on a fiber glass tissue. TiO₂ PC50 (54 m²g⁻¹); SiO₂ n° 2 (20-30 nm). Effect of the TiO₂/SiO₂ratio



4.2.2.2. Effect of the SiO₂ particle size

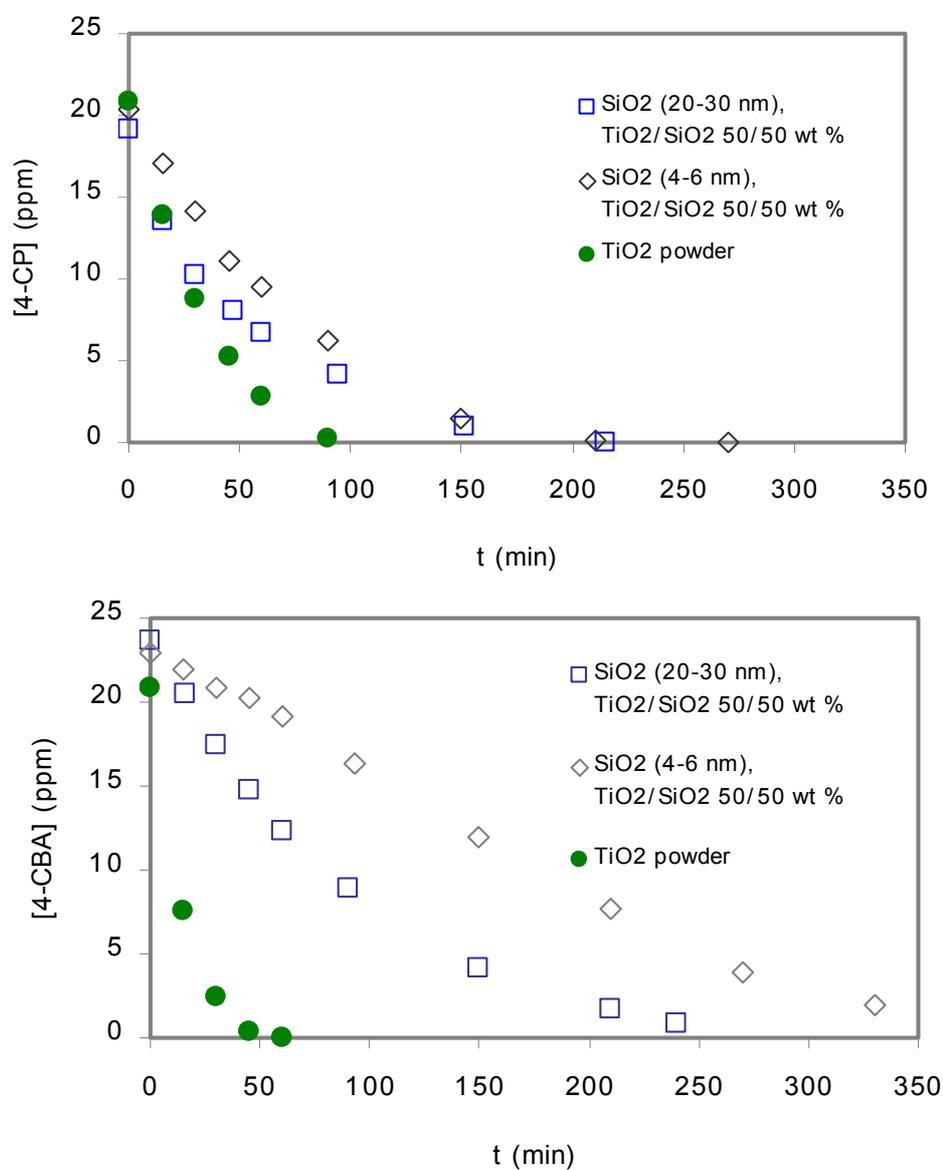
This effect depended on the organic compound.

For **4-CP**, the decrease in the initial removal rate when TiO₂ PC50 was fixed by use of SiO₂ n° 2 (20-30 nm) was greater than when smaller particles (4-6 nm) of SiO₂ were used as illustrated by Fig. 4.3A (also compare tables 4.8 and 4.9 for TiO₂/SiO₂=50/50 wt %).

In addition, it was observed that the decline of the initial 4-CP concentration in the dark was more important with the TiO₂-coated tissue than with suspended TiO₂. 4-CP is not significantly adsorbed on powder TiO₂ or on powder SiO₂ as was shown by control experiments. Another control experiment showed that the 4-CP concentration was diminished in the dark in the presence of the uncoated tissue,

evidencing some kind of adsorption or interaction between 4-CP and the tissue made of glass fibers fixed together by polymeric substances (cf. Chap. 2). Using SiO₂ n° 1 (4-6 nm) in place of SiO₂ n° 2 to fix TiO₂ decrease this adsorption or interaction, in line with a better coverage of the tissue by the TiO₂/SiO₂ mixture, as indicated by the MEB study (cf. Chap. 2).

Figure 4.3. Photocatalytic disappearance of (A) 4-CP and (B) 4-CBA with TiO₂ powder or fixed on a fiber glass tissue. PC 50 (54 m²g⁻¹); TiO₂/SiO₂ 50/50 wt %. Effect of the SiO₂ particle size. In all cases the TiO₂ mass was 44 mg.



The same phenomena were observed with **2,5-DCP**. They are not reported here.

The photocatalytic initial removal rate of **4-CBA** was markedly affected on decreasing the SiO₂ particle size for the same TiO₂/SiO₂ mass ratio (Fig. 4.3 B). Depending on the TiO₂ sample (cf. the following section) this rate was lowered by a factor of 3 to 7 when SiO₂ n° 1 (4-6 nm) instead of SiO₂ n° 2 (20-30 nm) was used (Tables 4.8 and 4.9). The apparent order of the reaction seemed also to change, from 1 for TiO₂ suspended or fixed with SiO₂ n° 2 (20-30 nm), to zero for TiO₂ coated with SiO₂ n° 1. A zero order means that the 4-CBA concentration does not limit the removal rate, indicating that the TiO₂ surface area exposed to the solution is drastically decreased when TiO₂ is anchored by SiO₂ n° 1.

Indeed, whereas for 4-CBA in a TiO₂ suspension, a relatively important dark adsorption was observed, the adsorption was nil when TiO₂ was supported.

Table 4.8. Ratio of the initial rate, r_0 , for the TiO₂-coated tissue (SiO₂ n° 2; 20-30 nm) over r_0 for the powder, for the pollutants, the TiO₂ samples and the TiO₂/ SiO₂ wt % indicated

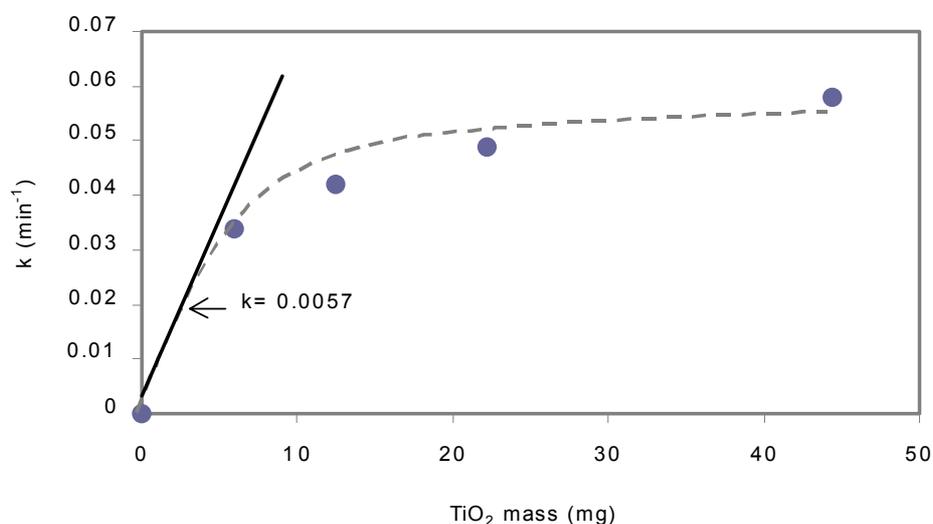
Pollutant	P25		PC50		CLU010		CLU009	
	65/35	50/50	65/35	50/50	65/35	50/50	65/35	50/50
4-CP	0.41	0.43	0.57	0.69	0.64	0.70		1.50
4-CBA	0.25	0.19	0.63	0.17	0.78	0.26	0.76	0.54
DCAA	0.01		0.09	0.01	0.12	0.03		

Table 4.9. Ratio of the initial rate, r_0 , for the TiO₂-coated tissue (SiO₂ n° 1; 4-6 nm) over r_0 for the powder, for the pollutants, the TiO₂ samples and the TiO₂/ SiO₂ wt % indicated.

Pollutant	P25		PC 50		CLU010	
	65/35	50/50	65/35	50/50	65/35	50/50
4-CP	0.35	0.27	1.02	0.44	0.96	0.67
4-CBA	0.16	0.07	0.17	0.06	0.1	0.06
DCAA			0.018	0	0	0

In order to have an idea of the amount of TiO_2 that can participate to the 4-CBA removal, we carried out a set of experiments with different masses of TiO_2 PC50 suspended in 20 mL of solution (Fig. 4.4). The mass of powder PC50 necessary for having the same activity as that of the supported sample ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; 50/50 wt %; TiO_2 PC50; SiO_2 n° 2) was only about 2 mg. This means that only about 4% of the TiO_2 PC50 mass supported was effective for the removal of 4-CBA. This can be accounted by the coverage of TiO_2 by SiO_2 as confirmed by the MEB study (Chap. 2). It also supports the fact that a close contact with TiO_2 plays a greater role in the case of 4-CBA than in the case of 4-CP.

Figure 4.4. Pseudo first-order rate constants for the photocatalytic removal of 4-CBA over powder TiO_2 PC50. Effect of the TiO_2 mass.



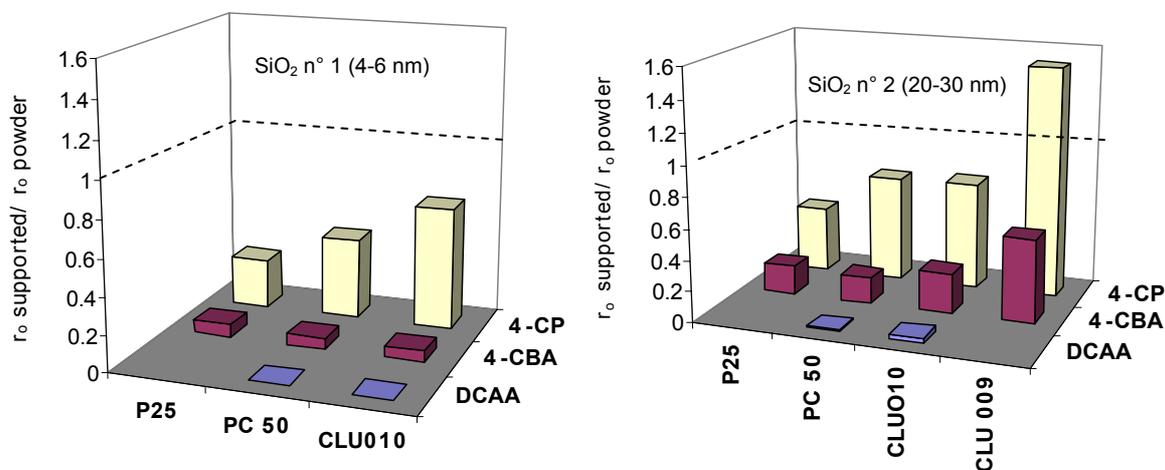
In the case of **DCAA** removal, the fixation of TiO_2 was especially detrimental. The activity even became nil when SiO_2 n° 1 was used for the TiO_2 samples studied (PC50 and CLUO10) – see Table 4.9. When SiO_2 n° 2 was utilized, the decrease in

activity was very important. These observations substantiate the hypothesis that a free access to TiO_2 is a prerequisite for DCAA removal.

4.2.2.3. Effect of the type of TiO_2

Figure 4.5 allows one to visualize some of the results given in tables 4.8 and 4.9. We can see the general decrease in activity caused by supporting TiO_2 , this decrease being in the order $\text{DCAA} > 4\text{-CBA} > 4\text{-CP}$. The more unfavorable effect of a silica of smaller particle size is also obvious when comparing the left histogram to the right one.

Figure 4.5. Ratio of the initial rate, r_0 , for the TiO_2 -coated tissue ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 50/50 wt %) over r_0 for the TiO_2 powder for the pollutants, the TiO_2 samples and the SiO_2 samples indicated.



Considering samples prepared by thermohydrolysis of TiOSO_4 , that is PC50, CLU010 and CLU009 (having a surface area of ca. $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), the ratio between the initial rate for supported TiO_2 to the initial rate for unsupported TiO_2 increased with decreasing TiO_2 particle size for all the pollutants, the growth depending on the

pollutant. For DCAA, even if the activity increased with the decreasing TiO₂ particle size, the growth was not significant. By contrast, an a priori unexpected ratio higher than one was found for 4-CP and TiO₂ CLU009 (Fig. 4.5, right; Table 4.8, last column).

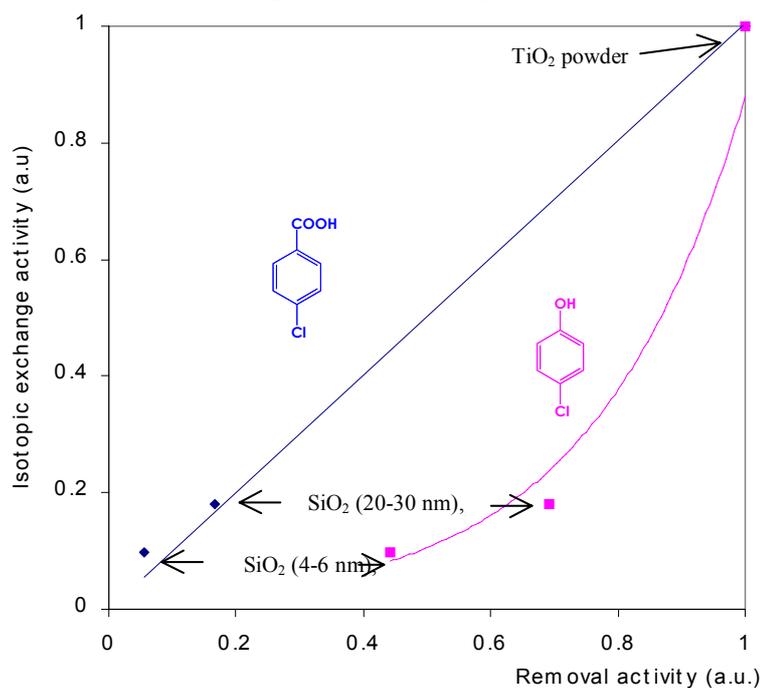
This would mean that more active species are created by use of the TiO₂-coated tissue instead of powder TiO₂. This might arise from a better harvesting of the photons by the TiO₂ particles anchored on the fiber glass sheet interposed perpendicularly to the UV beam than by the dispersed TiO₂ agglomerates in the case of a slurry. This difference in photon collecting efficiency is expected to be more pronounced for the TiO₂ samples having the smaller crystallite size, i.e. CLU009. Anyhow, this observation confirms that a good accessibility of 4-CP to TiO₂ is not the main factor intervening in the photocatalytic removal of 4-CP.

4.3. Comparison of pollutant removal in water with ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ isotopic exchange

The isotopic exchange ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ requires O₂ to be adsorbed on TiO₂ and therefore can be used to estimate the accessibility of coated TiO₂, at least to a gas like O₂, as shown in chapter 3. A comparison of the rate decrease for the isotopic exchange (Table 3.3), when TiO₂ was coated with regard to powder TiO₂, with the corresponding rate decreases for 4-CP and 4-CBA removal in water (Tables 4.8 and 4.9) is shown in Fig. 4.9 for TiO₂ PC50, the two SiO₂ and P₃₆^o ≅ 11 Pa. These decreases in rates were similar for the isotopic exchange and 4-CBA removal and differed for 4-CP removal. This comparison supports the fact that 4-CBA removal

occurs partially through a pathway for which accessibility to TiO₂ is essential. Much higher rate decreases for DCAA removal than for the isotopic exchange can be explained by a greater difficulty for DCAA, compared with O₂, to access to TiO₂; note that DCAA being very soluble tends to partition to water. We are conscious that these comparisons have, however, only a semiquantitative significance because of the very different experimental conditions. For example, the correlation between the 4-CBA removal (Table 4.8 and 4.9) and the isotopic exchange is not as good for TiO₂ P25 as for TiO₂ PC50.

Figure 4.6. Comparison between the ¹⁸O₂ isotopic exchange ($P_{36}^0 = \text{ca. } 11 \text{ Pa}$) and the removal rate of 4-chlorobenzoic acid or 4-chlorophenol over powder or coated TiO₂ PC50; (TiO₂/SiO₂ : 50/50 wt % ; 80 g per m² of fiber glass tissue)



4.4. Conclusions

In this chapter first section we have reported studies of the removal of 4 chlorinated pollutants (4-CP, 4-CBA, 2,5-DCP and DCAA) over Degussa P25 prepared from TiCl_4 in a flame reactor and 4 Millennium PC_x TiO_2 samples obtained from TiOSO_4 by thermohydrolysis with subsequent calcination at various temperatures. In the second section, similar data have been presented for TiO_2 coated on a fiber glass tissue by use of 2 silica samples differing by their particle size.

At equal TiO_2 mass in the slurry photoreactor, we have observed that for the 3 aromatic pollutants the removal rate constant k over the 4 powder PC_x increased with calcination temperatures, whereas it was the opposite for DCAA. Similar k values for 4-CP and 2,5-DCP are expected from their similar molecular structure. For 4-CBA, the possibility of decarboxylation in addition to an attack on the ring, as well as a much higher extent of adsorption, can explain a highest k with respect to the chlorophenols.

Clearly, these results show that one test pollutant does not suffice to quantitatively compare the photocatalytic activities of TiO_2 samples.

On the basis of these data, it may be proposed to use successive photocatalytic reactors, each containing a different grade of TiO_2 , to treat water in a continuous mode.

For the same mass of TiO₂, fixation of TiO₂ with SiO₂ decreased the removal rate of all pollutants, except in one case regarding 4-CP. The decrease was higher when the smaller particle size silica (4-6 nm instead of 20-30 nm) was used as the binder. It was drastic for DCAA, much less pronounced for 4-CBA, and still smaller for 4-CP (Tables 4.8 and 4.9). From the practical viewpoint, this means that this type of TiO₂ anchoring needs to be improved.

Both from the comparison of the activities over the powder TiO₂ samples and from the effect of the various decreases in TiO₂ accessibility resulting from the immobilization, it can be deduced that chlorophenols can react at some distance from the surface in the well-organized layers of water. This possibility was proposed by Turchi and Ollis¹⁹ on the basis of kinetics considerations and supported by a series of experiments reported and discussed by Cunningham and co-workers³⁵; also, from the interpretation of photoelectrochemical measurements, it was deduced that surface-formed OH radicals can escape into solution³⁶. By contrast, DCAA can react only when in close contact with TiO₂, as expected if one assumes that hole-induced decarboxylation is the only initial reaction pathway.

These conclusions are further supported by comparing the effect of TiO₂ fixation using SiO₂ on the ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ isotopic exchange and the removal rates in water.

Therefore, it is understandable that a low recombination rate of the photoproduced charges, which is favored by a high calcination temperatures of TiO₂, weights more for the removal of the chlorophenols, whereas the surface area is a more important factor for the removal of DCAA. An intermediate behavior of 4-CBA

between the chlorophenols and DCAA is expected, since this molecule contains both a carboxylic group and a benzenic ring.

CHAPITRE 5

Interactions of humic acid, quinoline and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal

5.1. Introduction

As photocatalysis over TiO₂ can remove any organic compound in pure water, apart from chlorofluorocarbons^{95,96}, trifluoroacetic acid⁵⁶ and 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazabenzene⁵⁵ (cyanuric acid), it is not surprising that this advanced oxidation process mineralizes humic acids^{68,97,98,99,100} (HA). The TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of Aldrich HA have indeed been investigated by use of methods related to the optical properties^{97,98,99} or molecular weight⁹⁸ of HA and by measurements of remaining organic carbon and formed CO₂^{68,97,98,99,100}. The number of studies dealing with the effect of HA on the photocatalytic degradation/mineralization of anthropogenic organic pollutants is still scarce. The cases of 2,4,6-trinitrotoluene¹⁰¹, phenol⁶⁸ and tetrachloroethene¹⁰² have been investigated in detail, the case of tetrachloromethane⁶⁸ has also been considered although more briefly, whereas 2,4-dichlorophenol⁶⁸ was only mentioned along with phenol.

Therefore, there is a need to expand the number of organic pollutants whose photocatalytic degradation is examined in the presence of HA and this was one of the purposes of this study. We have also addressed the questions of whether HA affects the extent of adsorption of the pollutant we have chosen and how HA interacts with

this pollutant. Finally, we have carried out experiments to determine to which extent, with respect to the photoexcitation of TiO₂, the photoexcitation of HA can induce the degradation of the pollutant. The objective was to reassess the relative importance of the phenomena related to HA susceptible of having an influence on the pollutant photocatalytic removal depending on the respective concentrations.

The anthropogenic pollutant we have chosen to complement previous studies about aromatics^{68,101} is quinoline (benzo [b] pyridine) for several reasons. Its photocatalytic removal has already been investigated⁵⁷. It is a common water pollutant, in particular near wood preservation and fossil fuel facilities. It is relatively soluble in water (6.11 g L⁻¹)¹⁰³. This solubility value is markedly lower than that of phenol⁶⁸ (82.8 g L⁻¹)¹⁰³ but much higher than that of 2,4,6-trinitrotoluene¹⁰¹ (0.13 g L⁻¹)¹⁰³, in line with the various capabilities of these aromatic compounds to be hydrogen bound to water molecules. Therefore partitions different from those of phenol and trinitrotoluene are expected for quinoline between the solution bulk, the TiO₂ surface covered by adsorbed water, and the vicinity of HA molecules. On the other hand, the aromatic rings of quinoline are not activated with respect to electrophilic attacks unlike the phenol ring and accordingly should be more photocatalytically stable; however, the pyridine ring is less deactivated than that of trinitrotoluene and thereby should be less stable. Consequently, the choice of quinoline should bring further information in regard of previous studies.^{68,101}

5.2. Materials

TiO₂ was Degussa P25 (50 m² g⁻¹ and more than 70 % of anatase). Quinoline, methanol (HPLC grade), tetraethylammonium bromide, sodium hydroxide and

potassium dihydrogen phosphate were provided by Aldrich and were used as received. HA (sodium salt) was also supplied by Aldrich and its total organic carbon quantity was confirmed to be 33% as was reported by Schmelling et al.¹⁰¹ Water used in all cases was ultrapure water from a Milli-Q plus system (Millipore).

5.2.1. Experimental set up and procedures

5.2.1.1. Dark adsorption measurements

Adsorption measurements of either quinoline or HA in the dark were carried in the same reactor as the experiments under light irradiation with 60 mL of solution and 150 mg of TiO₂. The concentrations in the filtrates (0.22 µm Millipore filters) were measured after 16 h.

5.2.1.2. Photocatalytic experiments

Photocatalytic degradations were performed in a cylindrical batch photoreactor (80 mL) with a bottom optical window made of Pyrex (ca. 11 cm²). This photoreactor was open to air. It was placed above a Phillips HPK 125-K high pressure mercury lamp whose irradiation was filtered through a circulating water cuvette (thickness = 2.2 cm) equipped with a 340 nm cut-off filter (Corning 0-52). The radiant flux, received by the optical window and measured with a UDT 21 A powermeter, was found to be $33.3 \pm 0.7 \text{ W cm}^{-2}$. The corresponding number of photons per second potentially absorbable by TiO₂ was estimated to be $(1.05 \pm 0.02) \times 10^{17}$. In some cases a 430 nm cut-off filter (Corning 3-71) was used.

For studies of quinoline degradation, 60 mL of a 22 ppm (0.17 mmol L⁻¹) solution was placed in the reactor and equilibrated in the dark with 150 mg of TiO₂ (2.5 g L⁻¹) during 1 h. If desired, doses of a concentrated solution of HA were added into the suspension to obtain a HA concentration in the 6-87 ppm range, the total volume and the quinoline concentration being the same as in the absence of HA. The pH of the quinoline solution ((C_{HA}^m)_o = 0) was ca. 6.4 and increased up to ca. 8.4 when (C_{HA}^m)_o = 87 ppm.

5.2.1.3. Measurements of HA absorption

UV-light absorption by HA was measured by introducing 60 mL of HA solution (0-87 ppm) in the reactor and by using a radiometer (UDT 21 A) whose sensor was placed at the air-solution interface. For HA mass concentrations up to 45 ppm these measurements showed that the Beer-Lambert law was followed.

5.2.1.4. Fluorescence measurements

For the measurement of quinoline fluorescence quenching by HA, solutions were prepared by dissolving quinoline and HA in an aqueous solution buffered at pH 7 by a mixture of NaOH (0.1 mol L⁻¹) and KH₂PO₄ (0.1 mol L⁻¹). Fluorescence was recorded with a SPEX fluorolog spectrofluorimeter for an excitation wavelength of 313 nm. Slits were set at a 1 nm-bandpass. The fluorescence intensity, F, was corrected¹⁰⁴ according to eq. (5.1) that takes into account the absorption of HA:

Equation 5. 1:

$$\frac{F_{\text{corr}}}{F_{\text{obsd}}} = \frac{2.3A_{\text{ex}}}{1 - 10^{-A_{\text{ex}}}} \times 10^{0.45A_{\text{em}}} \times \frac{0.23A_{\text{em}}}{1 - 10^{-0.1A_{\text{em}}}}$$

In eq. 5.1, F_{corr} and F_{obsd} are the corrected and observed intensity and A_{ex} and A_{em} are the HA absorbance per centimeter at the excitation and the emission wavelength of quinoline respectively; the numerical values relate to the fluorescence apparatus. Fluorescence spectra of the aqueous HA solutions were also recorded and subtracted from the quinoline/HA fluorescence spectra before using eq. (5.1). The quinoline concentration was constant at 22 ppm and HA mass concentrations were in the range 0-30 ppm.

5.2.2. Analyses

HA concentrations were quantified with an UV-Vis spectrophotometer (Safas 2000) set at 254 nm. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to quantify quinoline concentrations. The instrumentation consisted of a LDC Constametric 3200 isocratic pump and a Spectromonitor UV detector fixed at 234 nm, a Chromspher B column (15 x 4.6 cm) and a reverse phase Chrompsep RP precolumn (10 x 2 cm). The mobile phase was a mixed solution of methanol (30% v/v) and water containing 5 mmol L⁻¹ tetraethyl ammonium bromide. The flow rate was 1 mL min⁻¹ and the injected volume was 20 μ L.

5.3. Results and Discussion

5.3.1. Dark adsorption studies.

5.3.1.1. Humic acid on TiO₂.

The linear transform (Fig. 5.2)

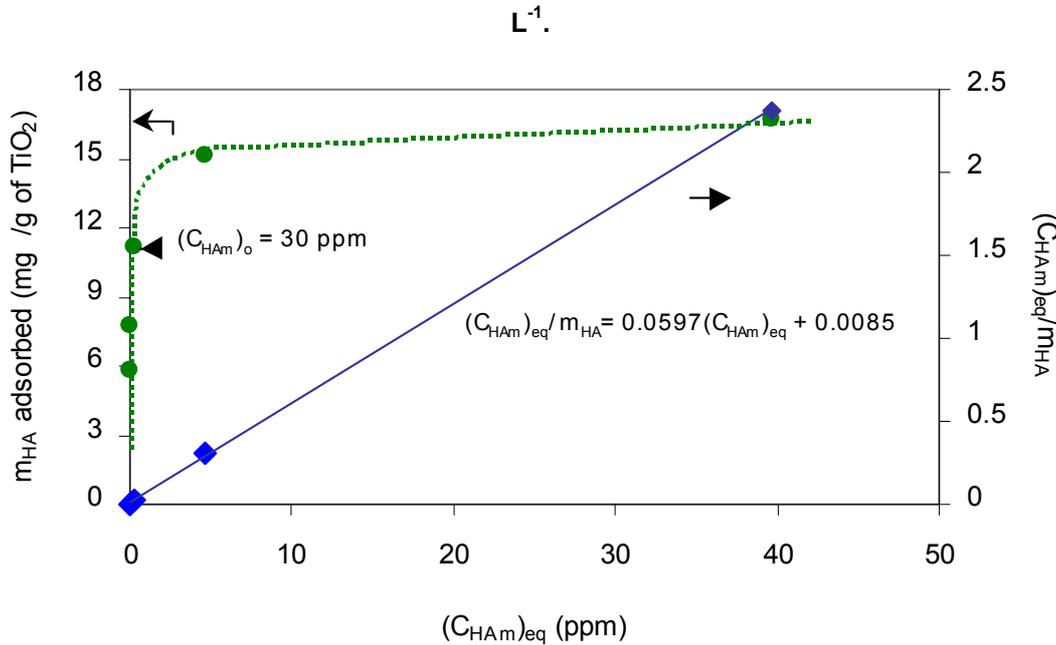
Equation 5. 2:
$$\frac{(C_{HA}^m)_{eq}}{m_{HA}} = \left[\frac{1}{(m_{HA})_{max}} \right] (C_{HA}^m)_{eq} + \frac{1}{K_{HA} (m_{HA})_{max}}$$

corresponding to

Equation 5. 3:
$$\Theta = \frac{m_{HA}}{(m_{HA})_{max}} = \frac{K_{HA} (C_{HA}^m)_{eq}}{1 + K_{HA} (C_{HA}^m)_{eq}}$$

is in agreement with the Langmuir model, where Θ is the TiO₂ surface coverage by HA, K_{HA} is the HA adsorption equilibrium constant, $(C_{HA}^m)_{eq}$ is the HA mass concentration at equilibrium, m_{HA} is the mass of adsorbed HA per TiO₂ mass and $(m_{HA})_{max}$ is the maximum value of m_{HA} .

Figure 5.1. Adsorption isotherm of HA on TiO₂ and linear transform; [TiO₂]=2.5 g L⁻¹; (C_{HA}^m)_o and (C_{HA}^m)_{eq} are the HA mass concentrations initially and at equilibrium, respectively; ppm= mg



According to this model for initial mass concentrations (C_{HA}^m)_o up to ca. 30 x 10⁻³ g L⁻¹, HA was totally adsorbed on TiO₂ (2.5 g L⁻¹; 50 m² g⁻¹). If we suppose the mean HA molar mass to be 4 x 10³ g, the number of HA molecules per nm² of TiO₂ is

Equation 5. 4:

$$\frac{(C_{HA}^m)_o N}{M[TiO_2]A_{TiO_2}} = \frac{30 \times 10^3}{4 \times 10^3} \times \frac{1}{2.5 \times 50 \times 10^{18}} \times 6.02 \times 10^{23} \cong 0.036 \text{ molecule nm}^{-2}$$

where M is the HA molar mass, N is the Avogadro constant and A_{TiO₂} is the surface area of TiO₂ (nm² g⁻¹).

AFM measurements¹⁰⁵ have shown that HA can adopt a flat structure in the adsorbed state. Therefore, if we consider that each molecule contains, on average, 40 substituted C₆-membered aromatic rings (which would be consistent with the

molar mass of 4000 g assumed in the above calculation) and if we suppose that each of these substituted rings covers *ca.* 0.5 nm² given the surface area of 0.4 nm² for benzene¹⁰⁶, a HA molecule would occupy *ca.* 20 nm² corresponding to a coverage of 0.04 molecule nm⁻². This value is in agreement with that calculated previously (Eq. 5.4). In other words, the experimental data are consistent with the above hypotheses regarding the mean molar mass of HA, the average number of aromatic rings in a HA molecule and the roughly flat structure of adsorbed HA.

5.3.1.2. Quinoline on TiO₂.

Only about 1.5 % of quinoline at the initial concentration $(C_Q)_o$ of 22 ppm (170 μmol L⁻¹) for $[TiO_2] = 2.5 \text{ g L}^{-1}$, i. e. *ca.* 0.012 molecule/nm² of TiO₂, was adsorbed. The coverage by quinoline molecules was about 1 % of that expected for a monolayer, assuming a molecular surface area of *ca.* 0.9 nm² for quinoline. In other words, quinoline does not access easily to the TiO₂ surface covered by water molecules.

For $(C_{HA}^m)_o = 87 \text{ ppm}$, the concentration in free quinoline ($(C_Q)_o = 22 \text{ ppm}$) decreased by an amount corresponding approximately to the quantity of quinoline adsorbed in the absence of HA. That means that HA does not hinder quinoline adsorption on TiO₂ (2.5 g L⁻¹) at least for the concentrations of quinoline, HA and TiO₂ used in this study.

5.3.1.3. Quinoline/ HA interaction.

In the absence of TiO₂ and at low $(C_{HA}^m)_o$, the fraction of quinoline bound to HA was difficult to measure. However, a chemical interaction exists as shown by a decrease of *ca.* 1.5 % in the concentration of free quinoline for $(C_{HA}^m)_o = 87 \text{ ppm}$.

Quinoline, despite its N atom, is loosely bound to HA unlike hydrophobic compounds. Indeed the quinoline fluorescence intensity F_0 was quenched by HA with a Stern-Volmer quenching constant K – corresponding to $F_0/F = 1 + K(C_{HA}^m)_o$ – of ca. $7.6 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$ which is considerably smaller than in the case of pyrene¹⁰⁷, a hydrophobic compound. However, this decrease in F indicates that much more quinoline molecules interact in some way with HA to allow energy transfer than the percentage deduced from the decrease in the concentration of free quinoline.

5.3.2. Quinoline photocatalytic degradation without HA.

The photocatalytic initial removal rate (evaluated over the first 10 min) of quinoline, r_o , without HA followed a Langmuir-Hinshelwood type kinetics as was shown by the variations of r_o as a function of the initial concentrations $(C_Q)_o$ ranging from 0.077 to 0.77 mmol L⁻¹. The double reciprocal plot r_o^{-1} vs. $(C_Q)_o^{-1}$ corresponded to a straight line ($R = 0.959$) whose slope and intercept provided $k = \text{ca. } 0.73 \text{ ppm min}^{-1}$ (ca. $5.6 \mu\text{mol min}^{-1}$), $kK_Q = \text{ca. } 0.027 \text{ min}^{-1}$ and hence $K_Q = \text{ca. } 0.037 \text{ L mg}^{-1}$ (ca. 4770 L mol^{-1}). This latter value was about three-fold greater than that deduced from the dark adsorption experiments, viz. $1970 \pm 400 \text{ L mol}^{-1}$, the large inaccuracy ($R = 0.545$) being due to the very low extents of adsorption. Cunningham et al.³⁵, for other poorly adsorbed aromatic compounds, have pointed out and discussed this discrepancy. If a change in the extent of adsorption because of UV irradiation is ruled out for quinoline as was experimentally shown for cyanuric acid¹⁰⁸, it would mean that the primary photocatalytic attacks of quinoline take place in the aqueous multilayer close to the TiO₂ surface rather than uniquely in the aqueous monolayer. The possibility that the adsorption of an organic molecule would be an aid but not a

requirement for a photocatalytic reaction has been presented on the basis of kinetic analysis¹⁹.

5.3.3. Effect of HA on the photocatalytic degradation rate of quinoline

Figure 5.2 shows the kinetic variations in the relative quinoline concentration without HA and in the presence of seven initial humic acid concentrations chosen within the range corresponding to waters from rivers and swamps. Over the first hour when less than half of quinoline was degraded, these variations followed an apparent first-order with a correlation coefficient comprised between 0.98 and 0.99, except for $(C_{HA}^m)_o = 87$ ppm ($R = 0.95$). The corresponding rate constant k is plotted against $(C_{HA}^m)_o$ in Fig. 5.3. Values of r_o for various $(C_{HA}^m)_o$ are indicated in Table 5.1, 2nd column. Although not very accurate they have the merit of being related to the degradation period when the competition between quinoline and its degradation products is minimum.

For $(C_{HA}^m)_o = 6$ ppm, both r_o and k values reveal a slight, however significant, favorable effect of HA on the photocatalytic removal of quinoline. The origin of this effect will be discussed later, after having first considered the cause of the HA detrimental effect visible for $(C_{HA}^m)_o \geq 18$ ppm (Fig. 5.1, Table 5.1).

Figure 5.2. Relative variations in the quinoline concentration C_Q for various initial HA mass concentrations $(C_{HA}^m)_o$ as a function of irradiation time. $(C_Q)_o = 22$ ppm (0.17 mmol L⁻¹); $[TiO_2] = 2.5$ g L⁻¹.

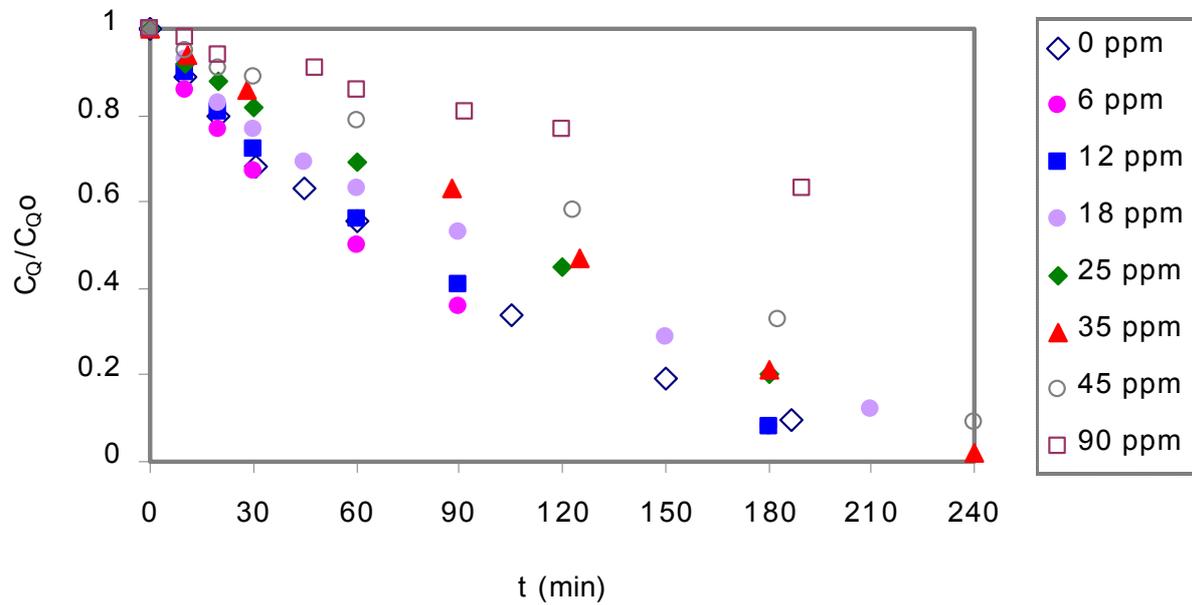


Figure 5.3. Variations in the rate constant k of the quinoline photocatalytic removal against the initial HA mass concentration. Conditions as in Fig. 5.1

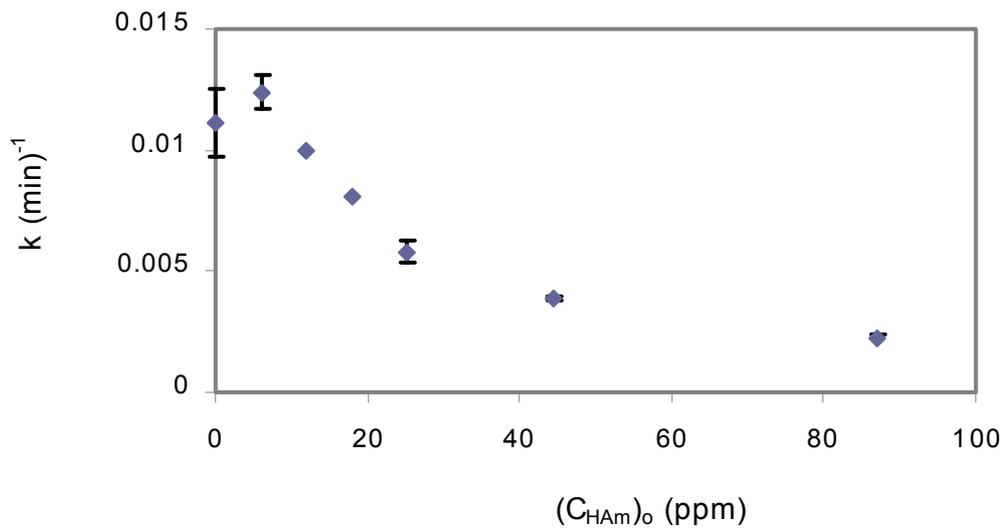


Table 5.1. Experimental and calculated initial rates r_o of photocatalytic quinoline removal for various initial HA mass concentrations $(C_{HA}^m)_o$. The data for $0 < (C_{HA}^m)_o < 18$ ppm are not included since the HA positive effect clearly affected the r_o experimental values and accordingly comparison with values derived from inhibiting effects are meaningless.

$(C_{HA}^m)_o$ pmm	r_o experimental	r_o calculated from LH competition model	r_o calculated by considering HA UV-light absorption
0	0.244	0.244	0.244
18	0.154	0.004	0.150
25	0.123	0.003	0.124
35	0.110	0.0024	0.095
44.5	0.088	0.0018	0.073
87	0.044	0.001	0.023

The decreases in r_o and k could be accounted for both by the competition for active species between quinoline and HA, and by UV light absorption by HA (inner filter effect). The first phenomenon can be represented by the Langmuir-Hinshelwood model, whereas k would be attenuated according to the Beer-Lambert law by the factor $\exp(-\mu\ell(C_{HA}^m)_o)$, where μ is the HA specific neperian absorption coefficient and ℓ the water height in the reactor, as discussed *infra*. The expression for r_o would then be

$$\text{Equation 5. 5: } r_o = \frac{kK_Q(C_Q)_o \exp\{-\mu\ell(C_{HA}^m)_o\}}{1 + K_Q(C_Q)_o + K_{HA}(C_{HA}^m)_o}$$

As this equation is non-linear with respect to $(C_{HA}^m)_o$ we propose to calculate first what would be the effect of the competition for active species in the absence of attenuation of the radiant flux, i.e. by removing the factor $\exp(-\mu\ell(C_{HA}^m)_o)$ in equation (5.5). In that case, equation (5.5) can be rearranged as

$$\text{Equation 5. 6: } r_o^{-1} = (r_Q)_o^{-1} + \frac{K_{HA}}{kK_Q(C_Q)_o} (C_{HA}^m)_o$$

where $(r_Q)_o$ is the initial rate of quinoline removal without HA. Equation (5.6) allows one to calculate r_o for each $(C_{HA}^m)_o$ by using the experimental values of $(r_Q)_o$, i.e. 0.244 ppm min⁻¹, kK_Q , i.e. 0.027 min⁻¹ (cf. section 5.4.2) and K_{HA} determined to be 7.03 L mg⁻¹ from Fig. 5.1. These r_o calculated values, listed in Table 5.1, are smaller by several orders of magnitude than the experimental values. Considering that in these calculations the effect of the UV irradiation absorption by HA, which would further decrease r_o , has been neglected, it is clear that the observed decline in r_o does not arise principally from the competition effect. In other words, under the conditions of our experiments (radiant flux, respective concentrations, reactor geometry, etc.), the density in active species created by TiO₂ photoexcitation appears to be largely sufficient to degrade quinoline and HA simultaneously without an inhibitory effect of HA due to the consumption of active species by HA.

Alternatively, we now consider that the HA detrimental effect results primarily from UV light absorption by HA. Values of $\mu \ell$ were measured and incorporated in

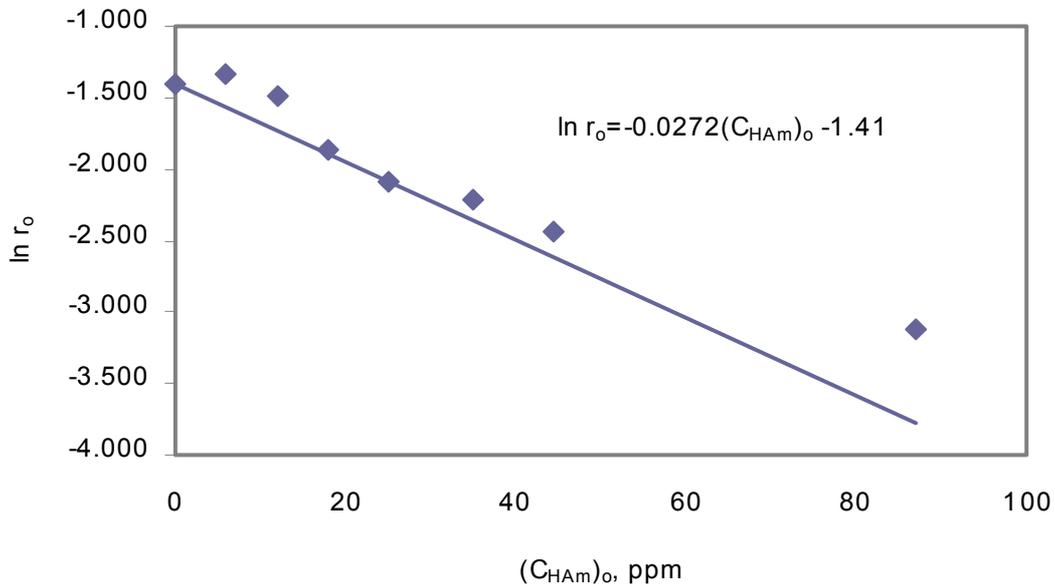
Equation 5. 7:
$$r_o = (r_Q)_o \exp(-\mu \ell (C_{HA}^m)_o)$$

This relationship corresponds to a model in which the photons entering the reactor are first filtered through a cell with an optical path ℓ containing an aqueous HA solution. The values of r_o calculated from Eq. (5.8) are listed in Table 5.1 and the corresponding relationship

Equation 5. 8:
$$\ln r_o = \ln(r_Q)_o - \mu \ell (C_{HA}^m)_o$$

is plotted in Fig. 5.4. In contrast to the case of the competition effect, the r_o values thus calculated are close to the experimental values, however somewhat smaller (Table 5.1, Fig. 5.4). Higher experimental values can result from the abovementioned HA positive effect, revealed at $(C_{HA}^m)_o = 6$ ppm. They can also stem from the fact that the HA filtering effect in the TiO₂ suspension is not equivalent to the filtering effect which would result from a cell of optical path ℓ containing an aqueous HA solution and interposed between the lamp and the reactor as was considered in the above calculations. Indeed, in the cases where the total amount of HA is not adsorbed on TiO₂, viz. $(C_{HA}^m)_o \geq 30$ ppm (Fig. 5.1), the filtering effect of *dissolved* HA with respect to a given TiO₂ particle depends on the distance d between this particle and the reactor optical window with, anyhow, $d \leq \ell$, i.e. the filtering effect is reduced. This reasoning is supported by the values of the gap between calculated and experimental r_o values (Table 5.1, Fig. 5.4); this gap is the greater, the higher $(C_{HA}^m)_o$ in agreement with increasing amounts of non-adsorbed HA with increasing $(C_{HA}^m)_o$ especially beyond 30 ppm (Fig. 5.1).

Figure 5.4. Plot of the logarithm of the initial quinoline removal rate, r_o , against the initial HA mass concentration $(C_{HA}^m)_o$. The straight line is described by Eq. 5.8 where $\mu \ell = 0.027 \text{ L mg}^{-1}$ has been determined by absorption measurements (Note that the Beer-Lambert law was not followed for $(C_{HA}^m)_o = 87 \text{ ppm}$ for our value of ℓ).



In a previous report,⁶⁸ to account for the inhibiting effect of $(C_{HA}^m)_o$ in the 5-50 ppm range on the phenol removal rate the absorption by HA of photons potentially absorbable by TiO₂ was not examined. The HA effect was attributed to the capture of hydroxyl radicals by HA, but without calculations equivalent to those we present. Possible competing adsorption between HA and phenol was also pointed out, but not based on experimental data unlike here. By contrast, in the case of tetrachloroethene elimination,¹⁰² light absorption by HA (5 or 10 ppm) was considered but found to be insufficient to fully explain the HA influence under the conditions employed (e.g. lower pollutant and TiO₂ concentrations than in our case), and competing scavenging of photoproducted holes by HA was therefore proposed on a qualitative basis. In fact this competition is not unexpected in view of the inhibition of tetrachloroethene photocatalytic degradation by benzene.⁶⁷ Depending on how close to the TiO₂

surface a pollutant should be to react efficiently presumably influences the type of preponderant inhibition by HA (mere light filtering or competing effect).

Figures 5.2-5.4 show that a small favorable effect of HA on the photocatalytic degradation of quinoline is revealed for $(C_{HA}^m)_o = 6$ ppm. Though small, this effect is significant especially because an opposite small variation was expected as a result of UV light absorption by HA (Fig. 5.4). Of course, this favorable effect should occur concomitantly with the detrimental effect, discussed above, so that the net effect of HA is unfavorable at $(C_{HA}^m)_o \geq 18$ ppm when UV light filtering by HA prevails.

Photoexcited HA can either generated active oxygen species¹⁰⁹ or inject an electron in TiO₂¹¹⁰. To test these hypotheses regarding the positive effect of HA, experiments were carried for $(C_{HA}^m)_o = 45$ and 87 ppm (i) at $\lambda > 340$ nm without TiO₂ to check whether active species created by HA photoexcitation might degrade quinoline at a significant rate relative to the photocatalytic rate, and (ii) at $\lambda > ca.$ 430 nm in the presence of TiO₂ to investigate whether photoexcited HA might sensitize TiO₂ and consequently cause quinoline degradation. Over 240 min, i.e. a duration equal to that of the longest photocatalytic experiments (Fig. 5.2) the decrease in quinoline concentration was negligible, whether HA was present or not, in the first case ($\lambda > 340$ nm, no TiO₂), and nil in the second case ($\lambda > 430$ nm, TiO₂). Consequently, the HA beneficial effect disclosed at $(C_{HA}^m)_o = 6$ ppm cannot be accounted for by (i) formation of active species by photoexcited HA without TiO₂ and (ii) TiO₂ photosensitization by HA because of the *total* absence of quinoline degradation even if the radiant flux absorbable by HA at $\lambda > 430$ nm was lower than at $\lambda > 340$ nm. Although the disappearance rate of phenol (20 ppm) under solar light simulated

irradiation ($\lambda > 340$ nm) in the presence of HA (20 or 50 ppm) at pH 5 was increased by one order of magnitude when TiO₂ (0.1 g L⁻¹) was added⁶⁸, that low efficiency of HA to generate active species observation was not further commented as no beneficial HA effect was found in the presence of TiO₂ under the conditions used.

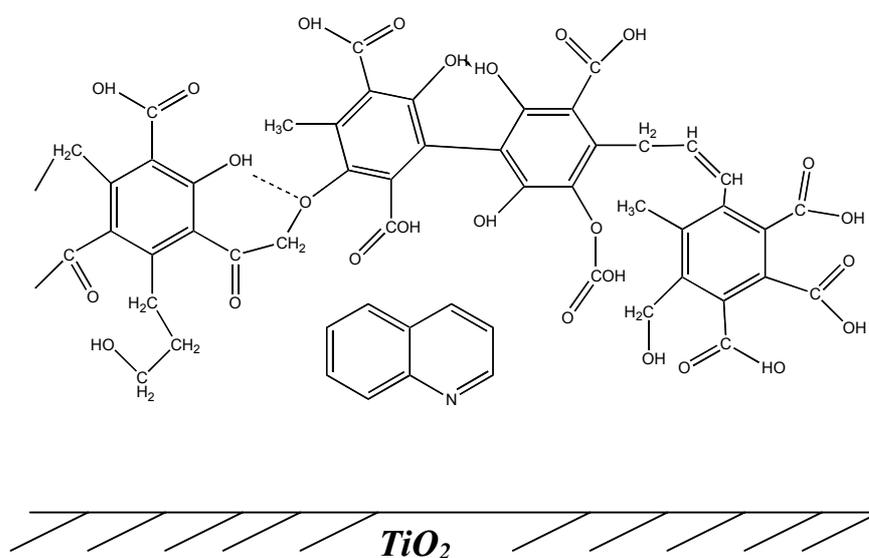
Since the favorable effect of HA on quinoline photocatalytic degradation revealed here at $(C_{HA}^m)_o = 6$ ppm cannot be readily explained by the photoexcitation of HA, we propose another hypothesis which is based on the capability of HA to sequester molecules^{105,111,112}. Indeed, the fluorescence experiments, carried out without TiO₂, illustrated that a fraction of the quinoline molecules and HA interact sufficiently for allowing energy transfer. The adsorption of HA creates a microenvironment around the TiO₂ particles (Fig. 5.5). In this microenvironment, quinoline molecules could be loosely bound. This sequestration phenomenon would diminish the probability of the quinoline molecules thus trapped to diffuse to the bulk solution and, accordingly, would increase their probability to react with the active species photogenerated at the TiO₂ surface. This phenomenon is demonstrated by an increase in k only at the lowest $(C_{HA}^m)_o$ investigated (6 ppm). At higher $(C_{HA}^m)_o$ the expected increase in k would be very widely counterbalanced and therefore screened by the decrease in the photoactivation of TiO₂ as a result of UV-light absorption by HA.

5.4. Conclusions

In addition to the negative effects of HA on the photocatalytic removal rate of quinoline a coexisting positive effect has been revealed. According to control experiments it does not seem that this beneficial effect can be attributed to chemical

events related to photoexcitation of HA. On the basis of fluorescence data indicating that quinoline loosely interacts with HA, we tentatively suggest that this favorable effect results from the sequestration of the pollutant molecules by adsorbed HA so that the space available to the molecules that are sequestered close to the TiO_2 surface (Fig. 5.5) is restricted with respect to free molecules. Consequently, the concentration of the pollutant in the water multilayers near the TiO_2 surface is increased because of HA. Considering that the photocatalytic degradations do not only concern the pollutant molecules in the monolayer, as illustrated by the discrepancy we observed between the values of the adsorption constant deduced from the adsorbed amount in the dark and of the adsorption constant derived from the Langmuir-Hinshelwood kinetic model, the photocatalytic removal rate should be enhanced by the sequestration phenomenon. Clearly, this favorable effect of HA and its interpretation can be extended to compounds whose partition between the bulk solution, the HA microenvironment and the TiO_2 surface are similar to the partition of quinoline.

Figure 5.5. Scheme showing the sequestration of a quinoline molecule in the microenvironment close to the TiO_2 surface as a result of HA adsorption.



In practice, the balance between the HA positive effect and the HA negative effect – which can be principally due to the absorption of UV photons by HA – can be somewhat controlled. For that, we propose to reduce, as a function of the water content in natural organic matter, the thickness either of the suspension layer or of the water film above the TiO₂ – coated material.

6. CONCLUSIONS GENERALES

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches contribuant à tenter de mieux comprendre les relations entre l'activité photocatalytique de TiO_2 , la surface spécifique (et la porosité) de ce solide et des traitements pouvant modifier la densité des imperfections structurales. Elle visait à montrer que ces propriétés interdépendantes de TiO_2 peuvent avoir un effet différent sur l'activité selon le réactif et selon le milieu réactionnel : air ou eau. Pour cela, nous avons combiné quatre **approches**.

Premièrement, nous avons employé quatre échantillons de TiO_2 issus de la même préparation – la thermohydrolyse de TiOSO_4 – et non calciné (PC500) ou calcinés à des températures croissantes (dans l'ordre : PC105, PC50, PC10). Ces deux premiers échantillons sont commercialisés par Millennium Chemicals et les deux autres sont en développement au stade pilote industriel. Pour des raisons de disponibilité au début de notre étude, nous avons aussi employé les TiO_2 , désignés par les références CLU009 et CLU010, qui correspondaient à des préparations préliminaires, au stade du laboratoire, des mêmes types d'échantillons. La calcination a pour effet de diminuer la surface spécifique par accroissement de la taille de particules et diminution du volume des pores. Elle fait décroître les imperfections superficielles, ce qui a pour conséquence de diminuer la vitesse de recombinaison des charges photogénérées et d'amoinrir la labilité moyenne des atomes d'oxygène superficiels. La calcination peut donc avoir des effets opposés sur la vitesse des réactions photocatalytiques. En conséquence, il nous a paru

intéressant de tester ces échantillons de TiO_2 vis-à-vis de réactions pouvant être influencées différemment par les changements induits par la calcination, et de les comparer au TiO_2 Degussa P25 qui sert habituellement de référence en photocatalyse.

Deuxièmement, afin de préciser l'importance, en milieu aqueux, de l'interaction directe des molécules à transformer avec la surface de TiO_2 , nous avons employé des matériaux fibreux minces sur lesquels TiO_2 avait été fixé à l'aide d'une silice colloïdale, ce qui laissait prévoir une diminution de l'accessibilité des particules de TiO_2 par rapport à un lit fixe de TiO_2 pur. Bien entendu, cet aspect de la présente étude apporte aussi des renseignements sur cette méthode de fixation de TiO_2 qui en est au stade du développement industriel (Ahlstrom).

Dans le cas du traitement de l'eau, la matière organique naturelle peut également gêner l'accès à TiO_2 des polluants à éliminer. L'étude de l'effet des acides humiques a donc été entreprise en prolongement de la recherche précédente relative à l'accessibilité de TiO_2 . De plus, cette étude a permis de remettre en cause des affirmations concernant l'origine de cet effet.

Troisièmement, nous avons mis en œuvre l'échange isotopique d' $^{18}\text{O}_2$ - Ti^{16}O_2 qui est une réaction dont la vitesse dépend de la labilité des atomes d'oxygène de TiO_2 et qui exige une interaction directe avec la surface. En outre, il nous a semblé intéressant de tester les TiO_2 pulvérulents ou fixés en l'absence de réactif autre que le dioxygène et, en ce qui concerne les TiO_2 pulvérulents, de comparer les résultats à ceux relatifs à l'élimination dans l'air d'un polluant organique simple tel que le méthanol.

Quatrièmement, afin de montrer que l'activité photocatalytique en phase aqueuse peut dépendre du mécanisme d'attaque, par les espèces actives photogénérées, du polluant organique selon sa structure moléculaire, nous avons testé les divers TiO_2 , pulvérulents et fixés, en employant quatre composés chlorés possédant, soit un cycle benzénique, soit un groupe carboxyle, soit les deux.

Les **résultats** concernant **l'échange isotopique** $^{18}\text{O}_2\text{-Ti}^{16}\text{O}_2$ ont montré, en accord avec des publications précédentes^{27,28,30,34}, que le mécanisme global correspond à l'échange d'un atome d'oxygène superficiel pour chaque molécule de dioxygène échangé (mécanisme R_1)^{25,26}. Cela signifie que la température de calcination des $\text{TiO}_2 \text{ PC}_x$ n'a pas d'effet sur le mécanisme d'échange. Il en est de même en ce qui concerne la fixation de TiO_2 . En revanche, la vitesse d'échange est considérablement abaissée lorsque TiO_2 est fixé par le procédé employant de la silice comme liant. L'échange isotopique d'oxygène est donc une méthode bien appropriée pour mettre en évidence l'accessibilité au TiO_2 lorsqu'il est supporté. Dans le cas présent, cette accessibilité est plus réduite lorsque les particules de silice ont un plus faible diamètre moyen (4-6 nm au lieu 20-30 nm), en accord avec les mesures qualitatives effectuées par MEB-MSE. De plus, nous avons attribué le léger écart observé, pour TiO_2 fixé, entre les droites correspondant au mécanisme R_1 et les points expérimentaux à l'existence de pores intergranulaires formés lors du dépôt. Pour les $\text{TiO}_2 \text{ PC}_x$ pulvérulents, la vitesse d'échange par unité de masse de TiO_2 est nettement plus faible pour les deux échantillons PC_x calcinés à plus haute température. Cela est a priori attendu, à masse égale de TiO_2 dans le réacteur, puisque la quantité de dioxygène adsorbé est plus petite pour ces échantillons.

La vitesse, par unité de masse de TiO_2 , d'**élimination du méthanol** dans l'air diminue aussi lorsque la température de calcination de TiO_2 PC_x augmente. Cependant, les variations selon les échantillons diffèrent pour cette élimination et pour l'échange isotopique, ce qui nous a amenée à proposer que l'attaque initiale du méthanol ne nécessite pas le transfert d'un atome d'oxygène superficiel, contrairement à l'échange isotopique. En outre, l'augmentation de l'activité spécifique pour l'élimination du méthanol avec la température de calcination des PC_x met en évidence le rôle de la vitesse de recombinaison des charges.

En ce qui concerne les **réactions en phase aqueuse**, à masse égale de TiO_2 dans le réacteur, nous avons déduit, des mesures d'activité photocatalytique relatives aux TiO_2 pulvérulents et de la comparaison TiO_2 pulvérulent - TiO_2 fixé, que l'acide dichloroacétique ne peut que réagir que s'il est en interaction directe avec la surface de TiO_2 . Au contraire, les constantes de vitesse d'élimination du 4-chlorophénol et du 2,5-dichlorophénol sont plus élevées pour les échantillons de TiO_2 calcinés à plus haute température, et moins sensibles à la décroissance d'accessibilité du TiO_2 lorsqu'il est fixé en employant de la silice comme liant. Le comportement de l'acide 4-chlorobenzoïque est qualitativement assez proche de celui des chlorophénols, mais cependant influencé par la présence du groupe carboxyle. Ces observations nous ont amenée à proposer, en accord avec divers auteurs^{19,35}, que les deux chlorophénols employés et, dans une moindre mesure, l'acide 4-chlorobenzoïque n'ont pas besoin d'être en interaction directe avec le TiO_2 pour réagir. Cela permet de comprendre que la diminution de la vitesse de recombinaison des charges photoproduites a plus d'importance pour ces composés aromatiques que la diminution de la surface spécifique entraînée par l'élévation de la température de calcination de TiO_2 . Cette hypothèse est étayée par la comparaison

des décroissances des constantes de vitesse dues à la fixation de TiO_2 et donc à la réduction de son accessibilité, pour, d'une part, l'échange isotopique d'oxygène et, d'autre part, les éliminations du 4-chlorophénol et de l'acide 4-chlorobenzoïque.

L'effet positif de l'**acide humique** à faible concentration sur la vitesse d'élimination d'un autre polluant aromatique, la quinoléine, a été interprété comme pouvant être dû à la séquestration de molécules de ce polluant dans le microenvironnement – sorte de poche – créé près de la surface de TiO_2 par les macromolécules d'acide humiques adsorbées. Cette interprétation est à rapprocher de la possibilité pour la quinoléine de réagir, comme les chlorophénols, sans être en interaction directe avec TiO_2 . En outre, cette étude nous a permis de montrer que l'effet néfaste de l'acide humique à concentration plus élevée ne provient pas, dans les conditions de nos expériences, d'une concurrence avec la quinoléine pour les espèces actives créées par l'irradiation UV de TiO_2 , mais de l'absorption de cette irradiation par l'acide humique.

Du **point de vue pratique**, nos résultats et interprétations montrent qu'il n'existe pas en photocatalyse de TiO_2 à usage universel. L'activité résulte d'un compromis entre surface spécifique, vitesse de recombinaison des charges photoproduites et labilité des atomes d'oxygène superficiels, si bien que dans une série d'échantillons, le TiO_2 le plus actif dépend du milieu réactionnel et du réactif. Dans un procédé d'épuration en photocatalyse, il serait même concevable de mettre en œuvre des types différents de TiO_2 , par exemple, initialement et ensuite lorsque les polluants organiques de la phase fluide ont été, dans une large mesure, transformés en acides carboxyliques. Nos résultats montrent également que la méthode consistant à employer de la silice pour fixer TiO_2 sur un tissu en fibre de

verre, rend inaccessible une partie du TiO_2 , ce qui est plus ou moins dommageable selon le milieu réactionnel et le réactif. Cela doit orienter les recherches d'amélioration de cette méthode, notamment en considérant les tailles des particules du photocatalyseur et du liant. Du point de vue pratique également, l'attribution de l'effet néfaste des substances humiques à leur absorption dans le domaine spectral UV, peut conduire à utiliser, lorsque ces substances sont présentes en forte concentration, des réacteurs où l'eau s'écoule en film mince sur le matériau recouvert de TiO_2 .

7. BIBLIOGRAPHIE

-
- ¹ Blake, D. M. (2001). *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*; Update Number 4 to October; 2001, 272 pp.; NICH Report No. TP-510-31319; <http://www.nrel.gov/dd.html>.
- ² Pichat, P.; Fox, M. A. In *Photoinduced Electron Transfer, Part D*; Fox, M. A.; Chanon, M. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988; pp 241-302.
- ³ Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *TiO₂ photocatalysis*; BKC: Tokio, 1999.
- ⁴ Soggiu, N.; Cardy, H.; Habib-Jiwan, J. L.; Leray, I.; Soumillion, J. Ph.; Lacombe, S. *J. Photochem. Photobiol.* **1999**, *124*, 1-8.
- ⁵ Rius, M.; Castro-Acuña, C. M. *La Química hacia la Conquista del Sol*; FCE: Mexico, 1986. <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/10/htm/quimsol.htm>
- ⁶ Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735-758.
- ⁷ Anpo, M.; Shima, T.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305-4310.
- ⁸ Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 183-188.
- ⁹ Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16646-16654.
- ¹⁰ Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. Pelizzetti, E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16655-16661.
- ¹¹ Brus, L. *J. Phys. Chem. B* **1986**, *90*, 2555-2560.
- ¹² Pichat, P.; Herrmann, J.-M. In *Photocatalysis Fundamentals and Applications*; Serpone, N.; Pelizzetti, E. Eds.; Wiley: New York, 1989, pp 217-250.
- ¹³ Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley: New York, 1990.

- ¹⁴ Somorjai, G. A. *Adv. Catal.* **1977**, 26, 1-68.
- ¹⁵ Morrison, S. R. *The Chemical Physics of Surfaces*; Plenum: New York, 1977.
- ¹⁶ Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1993.
- ¹⁷ Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *De la solution à l'oxyde*; CNRS Editions: Paris, 1994.
- ¹⁸ Augustynski, J. in *Structure and Bonding*, Springer; Verlag: Berlin, 1988; Vol. 69, pp 1-61.
- ¹⁹ Turchi, C. S.; Ollis, D. F. *J. Catal.* **1990**, 122, 178-192.
- ²⁰ Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 61-69.
- ²¹ Oosawa, Y.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 197-205.
- ²² Kobayakawa, K.; Nakazawa, Y.; Ikeda, M.; Sato Y.; Fujishima, A. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1990**, 94, 1439-1443.
- ²³ Bickley, R. I.; Munuera, G.; Stone, F. S. *J. Catal.* **1973**, 31, 398-407.
- ²⁴ Munuera, G.; Rives-Arnaud. V.; Saucedo, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, 75, 736-747.
- ²⁵ Borekov, G. K. *Adv. Catal.* **1964**, 15, 285-339.
- ²⁶ Winter, E. R. S. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2889-2902.
- ²⁷ Courbon, H.; Pichat, P. *Acad. Sci. Paris, C. R.* **1977**, 285, 171-174.
- ²⁸ Courbon, H.; Formenti, M.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 550-554.
- ²⁹ Cunningham, J.; Gold, E. L; Fierro, J. L. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, 78, 785-801.

- ³⁰ Sato, S.; Kadowaki, T.; Yamaguti, K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2930-2931.
- ³¹ Courbon, H.; Herrmann, J.-M.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5210-5214.
- ³² Sato, S. *J. Catal.* **1987**, *106*, 195-300.
- ³³ Métrat, G.; Courbon, H.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5491-5494.
- ³⁴ Puzenat, E. *Caractérisations par photoéchange isotopique/photosorption de dioxygène et par spectroscopie FTIR-ATR, UV-DR des couches photocatalytiques de TiO₂ fixées sur verre*; Ecole Centrale de Lyon: France, 2002.
- ³⁵ Cunningham, J.; Al-Sayyed, G.; Srijaranai, S. In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz, G. R.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G., Eds.; Lewis: Boca Raton, FL; 1994; pp 317-348.
- ³⁶ Peterson, M. W.; Turner, J. A.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 221-225.
- ³⁷ Bahnemann, D.; Cunningham, J.; Fox, M. A.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Serpone, N. In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz, G. H.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G., Eds.; Lewis: Boca Raton, FL, 1994, pp 261-316.
- ³⁸ Pichat, P. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Eds.; VCH: Weinheim, 1997; pp 2111-2122.
- ³⁹ Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1-21.
- ⁴⁰ Ollis, D. F. *Catal. Technol.* **1998**, *2*, 149-156.
- ⁴¹ Matthews, R. W. *J. Catal.* **1988**, *111*, 264-272.
- ⁴² Matthews, R. W. In *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Pelizzetti, E.; Schiavello, M. Eds.; Kluwer: Dordrech, 1991.
- ⁴³ Litter, M. I. *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *23*, 89-114.

- ⁴⁴ Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6028-6034.
- ⁴⁵ Borgarello, E.; Serpone, N.; Barbeni, M.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Fox, M. A. *J. Photochem.* **1987**, *36*, 373-388.
- ⁴⁶ Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Catal.* **1988**, *113*, 72.
- ⁴⁷ Heller, A. *Acc. Chem. Res.* 1995, *28*, 503.
- ⁴⁸ Roméas, V.; Pichat, P.; Guillard, C.; Chopin, T.; Lehaut, C. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 365-373.
- ⁴⁹ Roméas, V.; Pichat, P.; Guillard, C.; Chopin, T.; Lehaut, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3878-3885.
- ⁵⁰ Roméas, V. *Dégradation photocatalytiques de l'acide palmitique et du fluoranthène déposé sur verre autonettoyant à base de TiO₂*; Université Claude Bernard-Lyon 1: France, 1998.
- ⁵¹ Matrix Photocatalytic Inc., London, Ont. Canada.
- ⁵² Purifics Environmental Technologies Inc., London, Ont. Canada.
- ⁵³ Blake D. M. In *Alternative Fuels and the Environment*; Serret, F. Ed., Lewis: Boca Raton, Fl.; 1994; p 175.
- ⁵⁴ Plataforma Solar, Almeria, Spain.
- ⁵⁵ Pelizzetti, E.; Maurino, V.; Minero, C.; Carlin, V.; Pramauro, E.; Zerbini, O.; Tosato, M. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1559-1565.
- ⁵⁶ Mas, D.; Delprat, H.; Pichat, P. In *Photoelectrochemistry*; Rajeshwar, K.; Peter, L. M.; Fujishima, A.; Meissner, D.; Tomkiewich, M. Eds.; The Electrochemistry Society: Pennington, NJ, 1997; PV 97-20, pp 289-300.

- ⁵⁷ Cermenati, L.; Pichat, P.; Guillard, C.; Albini, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2650-2658.
- ⁵⁸ Li, X.; Cubbage, J. W.; Tetzlaff, T. A.; Jenks, W. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8509-8524.
- ⁵⁹ Li, X.; Cubbage, J. W.; Jenks, W. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8525-8536.
- ⁶⁰ Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Vione, D.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 8964-8972.
- ⁶¹ Robert, D.; Parra, S.; Pulgarin, C.; Krzton, A.; Weber, J.-V. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *167*, 51-58.
- ⁶² Martin, S. T.; Kesselman, J. M.; Park, D. S.; Lewis, N. S.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2535-2542.
- ⁶³ Rodriguez, R.; Blesa, M. A.; Regazzoni, A. E. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1996**, *177*, 122-131.
- ⁶⁴ Regazzoni, A. E.; Madelbaun, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. *Langmuir* **1998**, *14*, 868-874.
- ⁶⁵ Heintz, O.; Robert, D.; Weber, J.-V. *J. Photochem. Photobiol.* **2000**, *135*, 77-80.
- ⁶⁶ Renzi, C.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; Pichat, P.; Baldi, G. *Chemosphere* **1997**, *35*, 819-826.
- ⁶⁷ Turchi, C. S.; Ollis, D. F. *J. Catal.* **1989**, *119*, 483-496.
- ⁶⁸ Minero, C.; Pelizzetti, E.; Sega, M.; Friberg, S. E.; Sjöblom, J. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1999**, *20*, 643-661.
- ⁶⁹ Enriquez, R.; Pichat, P. *Langmuir* **2001**, *17*, 6132-6137.

- ⁷⁰ Wiszniowski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J.-V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *152*, 267-273.
- ⁷¹ Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, R. D.; Koval, C.A. *J. Catal.* **1995**, *157*, 87-96.
- ⁷² Luo, Y.; Ollis D.F. *J. Catal.* **1996**, *163*, 1-11.
- ⁷³ d'Hennezel, O.; Ollis, D. F. *Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 435-442.
- ⁷⁴ (a) Fu, X.; Clark, L. A.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *97*, 181-186 ; (b) Selvaggi, A.; David, A.; Zappelli, P. *J. Adv Oxid. Technol.* **2002**, *5*, 107-112.
- ⁷⁵ Obee, T. N. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2034-2038.
- ⁷⁶ Obee, T. N. ; Brown, R.T. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1223-1231.
- ⁷⁷ Obee, T. N. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3578-3584.
- ⁷⁸ Kim, J. S.; Itoh, K.; Murabayashi, M. *Denki Kagaku* **1997**, *65*, 966-968.
- ⁷⁹ Obee, T. N. ; Satyapal, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *118*, 45-51.
- ⁸⁰ Poncet-Vincent, S. *Desodorisation de l'air par photocatalyse au contact de TiO₂:dégradation de l'acide pentanoïque, du limonène et du sulfure d'hydrogène*; Université Claude Bernard-Lyon 1: France, 1999.
- ⁸¹ Bideau, M.; Claudel, B.; Dubien, C.; Faure, L.; Kazouan, H. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **1995**, *91*, 137-144.
- ⁸² Pozzo, R. L.; Baltanas, M. A.; Cassano, A. E. *Catal. Today* **1997**, *39*, 219-231.
- ⁸³ Minero, C. *Catal. Today* **1999**, *54*, 205-216.
- ⁸⁴ Cunningham, J.; Al-Sayyed, G.; Sedlak, P.; Caffrey, J. *Catal. Today* **1999**, *53*, 145-158.

- ⁸⁵ Porter, J. F.; Li, Y.-G.; Chan, C. K. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 1523-1531.
- ⁸⁶ Tanaka, K.; Capuli, M. F.V.; Hisanaga, T. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 73-76.
- ⁸⁷ Sclafani, A.; Herrmann, J.-M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *113*, 181-188.
- ⁸⁸ Mietton-Ceulemans, E. *Corrélations entre l'activité photocatalytique pour la dégradation du méthanol dans l'air, la mobilité des charges photogénérées et les propriétés de surface de TiO₂ pulvérulents et fixés* ; Université Claude Bernard-Lyon 1: France, 2001.
- ⁸⁹ Sanchez, E.; Lopez, T. *Mater. Lett.* **1995**, *25*, 271-275.
- ⁹⁰ Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 535-532.
- ⁹¹ Nozik, A. J.; Williams, F.; Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Micic, O. I. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 397-399.
- ⁹² Nozik, A. J. In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* ; Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; Vol. 89, pp 39-48.
- ⁹³ Courbon, H.; Puzenat, E. Communication personnelle.
- ⁹⁴ Gerisher, H.; Heller, A. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 114-118.
- ⁹⁵ Sabin, F.; Turk, T.; Vogler, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *63*, 99-106.
- ⁹⁶ Delprat, H. Ph D thesis n° 144-96, University of Lyon, France, **1996**.
- ⁹⁷ Ogawa, S.; Tanigawa, M.; Fujioka, M.; Hanasaki, Y. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health.* **1995**, *41*, 7.
- ⁹⁸ Eggins, B.R.; Palmer, F. L.; Byrne, J.A. *Water Res.* **1997**, *31*, 1223-1226.
- ⁹⁹ Bekbolet, M.; Ceçen, F.; Özkösem, G. *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 65-72.

- ¹⁰⁰ Bekbolet, M.; Balcioglu, I. *Wat. Sci. Technol.* **1996**, *34*, 73-80.
- ¹⁰¹ Schemelling, D.C.; Gray, K.A.; Kamat, P. V. *Water Res.* **1997**, *3*, 1439-1447.
- ¹⁰² Selli, E.; Baglio, D.; Montanarella, L.; Bidoglio, G. *Water Res.* **1999**, *33*, 1827-1836.
- ¹⁰³ Howard, P. H.; Meylan, W. M. Eds. *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*. Lewis: Boca Raton, FL, 1997.
- ¹⁰⁴ Gauthier, T.D.; Shane, E. C.; Gerin, W.F.; Seitz, W. R.; Grant, C.L. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 1162-1166.
- ¹⁰⁵ Plaschke, M.; Römer, J.; Klenze, R.; Kim, J. I. *Coll. Surf. Sci. A* **1999**, *160*, 269.
- ¹⁰⁶ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic: New York, 1967; p 80.
- ¹⁰⁷ Ragle, C. S.; Engebreston, R. R.; Wandruszka, R. *Soil Sci.* **1997**, *162*, 106-114.
- ¹⁰⁸ Pelizzetti, E.; Minero, C., as personal communication in Cunningham, J.; Al-Sayyed, G.; Sedlak, P. *Catal. Today*, **1991**, *53*, 145-158.
- ¹⁰⁹ Zepp, R. G. *Proceeding of the 8th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Pelizzetti, E.; Schiavello, M., Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 1991, pp 497-515.
- ¹¹⁰ Vinogodpal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1963-1966.
- ¹¹¹ Lassen, P.; Carlsen, L. *Chemosphere* **1999**, *38*, 2959-2968.
- ¹¹² Puchaiski, M. M.; Morra, M. J. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1787-1792.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur P. PICHAT

et les rapports de

Madame Sylvie LACOMBE

Directeur de Recherche au CNRS - Laboratoire de Chimie Théorique et de Physico-Chimie Moléculaire -
UMR CNRS 5624 - Faculté de Sciences - BP 1155 - 64013 PAU Cedex

et de

Monsieur David F. OLLIS

Distinguished Professor - Chemical Engineering Department - North Carolina State University -
RALEIGH, NC 27695-7905 (USA)

Mademoiselle ENRIQUEZ ROSADO Maria del Rosario

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 4 novembre 2002

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



F. LEBOEUF

ECOLE CENTRALE DE LYON	
María del Rosario ENRIQUEZ ROSADO	Date de la soutenance : 12 November 2002
École Doctorale Matériaux	N° ordre : 2002-25
Thèse : Mécanismes photocatalytiques et relations activité-propriétés de TiO₂ en phases gazeuse et aqueuse. <i>Echange isotopique d'oxygène. Oxydations (méthanol, acide dichloroacétique, aromatiques). Effets d'un acide humique et de la fixation de TiO₂.</i>	
<p>L'objectif était de contribuer à évaluer l'effet des propriétés de TiO₂ pulvérulents, issus d'une même voie de préparation (thermohydrolyse de TiOSO₄) et calcinés à différentes températures, sur l'activité photocatalytique pour des réactions en phases gazeuse et aqueuse. Nous avons aussi employé certains de ces TiO₂ fixés sur un matériau fibreux mince à l'aide de SiO₂. Les propriétés structurales, texturales (MEB, MSE) et absorbantes (UV-RD) de ces TiO₂ pulvérulents et fixés ont été caractérisées. L'échange isotopique ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ (EIO) et l'élimination du méthanol ont été employés comme réactions en phase gazeuse. Dans l'eau, les éliminations de polluants chlorés (4-chlorophénol, 2,5-dichlorophenol, acide 4-chlorobenzoïque et acide dichloroacétique), ainsi que l'effet de l'acide humique sur l'élimination de la quinoléine, ont été étudiés.</p> <p>L'EIO étant sensible à l'accessibilité de TiO₂ et à la labilité des atomes d'oxygène, sa comparaison avec les réactions d'oxydation a fourni des indications précieuses. La comparaison des activités spécifiques et des activités massiques a permis de montrer les importances respectives de la vitesse de recombinaison des charges et de la surface spécifique selon les réactions. Les principales conclusions sont les suivantes : (1) l'attaque initiale du méthanol ne nécessite pas le transfert d'un atome d'oxygène superficiel ; (2) les chlorophénols peuvent être attaqués dans les multicouches d'eau proches de la surface, alors que CHCl₂-COOH ne peut l'être que lorsqu'il est en contact direct avec TiO₂ ; (3) la silice rend partiellement inaccessible TiO₂, la conséquence pour l'activité étant plus importante pour l'EIO et pour l'élimination de CHCl₂-COOH que pour celle de chlorophénols ; (4) les acides humiques (AH) adsorbés peuvent, à faible concentration, augmenter la vitesse d'élimination de la quinoléine grâce, vraisemblablement, à un effet de séquestration, tandis que l'influence globale néfaste, à forte concentration, est due à l'absorption UV des AH.</p> <p>Mots clés : TiO₂, photocatalyse, échange isotopique d'oxygène, acides humiques, 4-chlorophénol, 2,5-dichlorophénol, acide 4-chlorobenzoïque, acide dichloroacétique.</p>	

<p>The objective was to assess the effect of several properties of TiO₂ powders over the photocatalytic activity for reaction in the gaseous and aqueous phases. These powders were produced by TiOSO₄ thermohydrolysis and calcined at various temperatures; some were fixed over a fiber glass tissue with SiO₂ as a binder. The structural, textural (SEM, EDX) and absorptive (UV-DR) properties of powder and fixed TiO₂ were characterized. Oxygen isotopic exchange ¹⁸O₂-Ti¹⁶O₂ (OIE) and methanol removal were used as gas-phase reactions. In water, the elimination of chlorinated pollutants (4-chlorophenol, 2,5-dichlorophenol, 4-chlorobenzoic acid, and dichloroacetic acid), as well as humic acid effect over quinoline photocatalytic removal were studied.</p> <p>Useful results were obtained from the comparison between oxidation reactions and OIE, based on the fact that OIE is sensitive to TiO₂ accessibility and surface oxygen atom lability. Comparison between activities per surface and mass units showed the respective significance of charge recombination rates and surface area according to the reactions. The main conclusions are: (1) initial attack of methanol does not need the transfer of surface oxygen atom; (2) chlorophenols can be attacked into water multilayers near the surface, whereas CHCl₂-COOH needs to be in direct contact with TiO₂; (3) silica decreases the accessibility to TiO₂; this results in a more important decrease in the rates of OIE and CHCl₂-COOH elimination compared with that of chlorophenols; (4) for concentrations, adsorbed humic acids (HA) increase the removal rate of quinoline, presumably because of the effect of quinoline sequestration by adsorbed HA, whereas, at high concentrations, the unfavorable overall influence is due to UV absorption by HA.</p> <p>Keywords: TiO₂, photocatalysis, oxygen isotopic exchange, humic acid, 4-chlorophenol, 2,5-dichlorophenol, 4-chlorobenzoic acid, dichloroacetic acid.</p>
--