

Chapitre 1 : Revue de littérature

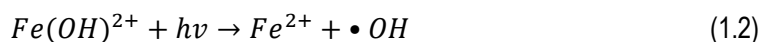
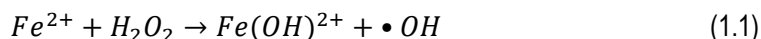
1.1 Les composés organiques volatils

Les COVs sont largement présents dans les procédés industriels et les produits domestiques. Le problème le plus important associé aux COVs est la production d'oxydants chimiques dans l'air comme l'ozone pouvant poser des problèmes environnementaux et sanitaires. Dans les COVs, on retrouve le benzène, toluène et xylène (BTX), les petites molécules volatiles comme le méthanol et l'acétone et aussi des molécules halogénées comme le tétrachloroéthylène (TCE). En 2012, l'émission de COVs au Canada était de 1798 kilotonnes/année. On avait noté une diminution des émissions depuis 1990, mais à partir de 2011 l'émission a recommencé à augmenter.²

Le méthanol est un COV qui peut poser des problèmes environnementaux et sanitaires. Ce composé est soluble dans l'eau et peut augmenter la demande biochimique en oxygène d'un milieu aqueux.³ Les émissions de méthanol proviennent de plusieurs sources dont l'usage domestique de produits à base de solvants organiques. Les rejets industriels de méthanol proviennent surtout de l'industrie des pâtes et papiers. En effet, le méthanol a été identifié comme le principal alcool rejeté par les effluents du procédé Kraft. ⁴ On retrouve aussi des rejets de méthanol dans la fabrication de panneaux de bois. Lors du séchage, le méthanol contenu dans la colle est évaporé et émis par les cheminées. Le méthanol rejeté sous forme gazeuse peut être traité directement ou être absorbé dans l'eau pour en augmenter la concentration et utiliser un procédé de traitement d'eau pour l'éliminer. Pour des rejets très importants de polluants organiques (demande en carbone organique (DCO) > 200g/L), l'utilisation d'un procédé d'incinération est recommandée. Pour des rejets moyens (DCO de 20 à 200g/L), les procédés d'oxydation humide sont généralement utilisés. Lorsque les polluants sont présents en faible quantité et qu'ils doivent tout de même être éliminés (DCO < 5g/L), de nouveaux procédés appelés procédés d'oxydation avancé (POA) sont de plus en plus utilisés.⁵

1.2 Les procédés d'oxydation avancés

Les POAs sont basés sur la formation du radical hydroxyle $\bullet OH$ en milieu aqueux. Cette espèce chimique est le deuxième oxydant le plus fort après le fluor. Ce radical oxyde les composés organiques jusqu'à minéralisation complète en CO_2 .⁵ Ces procédés sont utilisés pour l'élimination de polluants de toutes sortes : polluants pharmaceutiques persistants, polluants bio-organiques, composés chlorés, etc. On trouve parmi les POA des procédés chimiques et photochimiques de formation de radicaux hydroxyles. Parmi les procédés chimiques, on trouve entre autres la réaction de Fenton basée sur la réaction entre le Fe^{2+} et le H_2O_2 ⁶ et la peroxylation qui résulte du couplage entre l' O_3 et le H_2O_2 .⁷ Les procédés photochimiques sont considérés comme plus efficaces que les procédés chimiques. On retrouve deux procédés basés sur la photolyse de produits oxydants soit la photolyse d'ozone (UV/ O_3) et la photolyse de peroxyde (UV/ H_2O_2).⁸ Des lampes UV avec une longueur d'onde d'environ 250nm sont utilisées. En 1992, on découvre que la réaction de Fenton peut être améliorée en soumettant le milieu réactionnel au rayonnement UV-visible.⁹ En effet, après la réaction entre le peroxyde et le Fe^{2+} et l' H_2O_2 , le composé Fe^{3+} peut être plus rapidement régénéré par la réaction de photolyse en plus de généré d'autres radicaux hydroxyles¹⁰ :



La réaction 1.1 étant la réaction de Fenton standard. Le procédé photo-Fenton peut être amélioré en utilisant un complexe de ferrioxalate au lieu de fer libre dans l'eau.¹¹ Ce composé absorbe un plus large spectre (200-400nm) et peut donc mieux utiliser la lumière visible. On l'utilise donc pour des procédés photo-Fenton avec lumière solaire.¹² L'agent chélatant est oxydable et devra donc toujours être ajouté dans le procédé pour garder une haute efficacité.¹³ On retrouve enfin le procédé de photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation de TiO_2 soumis à des radiations UV afin de générer les radicaux hydroxyles à la surface du matériau.

1.3 Photocatalyse

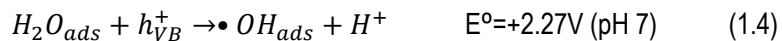
Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique du TiO₂ par Honda et Fujishima en 1972¹, un énorme intérêt est porté à la photocatalyse. En effet, plus de 38 000 publications sur ce sujet sont dénombrées sur le site Web of Science™. La pollution atmosphérique et les sources d'énergies propres sont deux des problèmes auxquels on a consacré le plus de temps et d'efforts en recherche. Les scientifiques se doivent de trouver des méthodes peu coûteuses, environnementalement bénignes et efficaces pour pallier à ces défis. La photocatalyse se veut une avenue intéressante pour ces deux problèmes.

1.3.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de génération d'une paire électron-trou lors de l'absorption d'un photon par un semi-conducteur. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevé, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur. La distance entre les bandes de valence et de conduction est appelée bande interdite. La valeur de la bande interdite détermine l'énergie minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande de conduction. Lors du processus d'absorption d'un photon, il y a déplacement d'un électron sur la bande de conduction (e_{CB}^-) et formation d'une lacune, qu'on nomme «trou» sur la bande de valence (h_{VB}^+).¹⁴ On considère l'électron et le trou comme des porteurs de charges.



L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut donc par exemple oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif¹⁵:



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et former un radical superoxyde capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation¹⁶:



Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes¹⁷:

1. Absorption de la lumière
2. Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
3. Réaction redox à la surface.
4. Désorption des produits.

Durant l'étape 2, une recombinaison de la paire électron-trou peut se produire par différents mécanismes. Cette recombinaison annihile la paire électron-trou et empêche la diffusion vers la surface pour effectuer la réaction.¹⁸ Cette recombinaison peut aussi s'effectuer après la migration sur la surface de la particule si l'électron ou le trou ne sont pas consommés rapidement. La recombinaison électron-trou pose problème, car elle limite l'activité photocatalytique d'un matériau.

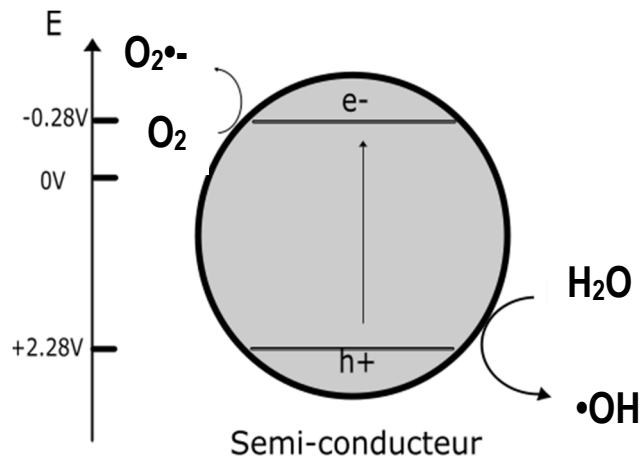
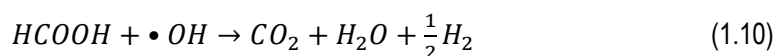
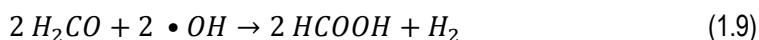
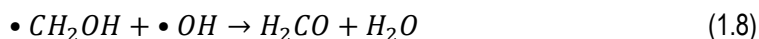
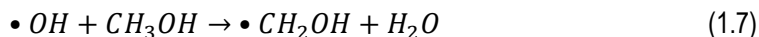


Figure 1: Mécanisme de photocatalyse représentant les réactions 1.4 et 1.6.

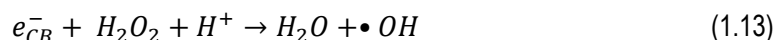
1.3.2 L'oxydation des COVs par photocatalyse

L'utilisation de la photocatalyse afin d'oxyder complètement des composés organiques nuisibles est largement étudiée. Certains COVs peuvent être oxydés en phase aqueuse si ils sont polaires donc absorbables dans l'eau. De plus, ces petites molécules sont rapidement oxydées en CO₂.¹⁹ Le méthanol est un COV commun

présent dans plusieurs rejets industriels tels que ceux de l'industrie du panneau de bois. Les effluents de méthanol peuvent être oxydés par photocatalyse en formant le radical OH• (généré par la réaction 1.4 et 1.5) ou par le trou à la surface du matériau.²⁰



La réaction de réduction (réaction 1.6) peut aussi mener à la formation d'autres composés oxydants. La réduction du composé superoxyde $O_2^{\bullet -}$ forme du peroxyde pouvant ensuite former un radical OH•.²¹



Ces réactions nécessitent la présence d'oxygène moléculaire et d'eau. En milieu aqueux, il faut un apport d'oxygène et en phase gazeuse, il faut un contrôle de l'humidité pour optimiser la vitesse de réaction. L'oxydation du méthanol serait cependant surtout induite par la réaction directe du trou avec la molécule. Le rendement quantique de la formation de CO₂ serait 10 fois plus élevé que le rendement de formation de radicaux •OH.²²

1.3.3 Les oxydes comme photocatalyseurs

Les oxydes de métaux semi-conducteurs démontrent de l'activité photocatalytique. Cependant, les réactions qui peuvent survenir avec les porteurs de charges dépendent des potentiels des bandes de valence et de conduction intrinsèques à l'oxyde (Figure 1). Par exemple, pour que les réactions 1.4 et 1.5 se produisent, le trou doit avoir un potentiel assez positif et pour la réaction 1.6, l'électron, doit avoir un potentiel assez négatif.¹⁸ La capacité d'un oxyde à produire ces réactions est donc directement liée à la largeur et la position

de la bande interdite de celui-ci soit du potentiel des bandes de valence et de conduction. Un oxyde avec bande interdite large formera des charges capables de produire ces réactions, mais seul un photon d'énergie élevée pourra générer la paire électron-trou. L'oxyde de titane (TiO_2) est un excellent candidat comme matériau photocatalytique. Il est chimiquement stable, non toxique et très réactif. La position de ses bandes de valence et de conduction est idéale pour effectuer les réactions 1.4 et 1.5 mais aussi pour les réactions de formation de dihydrogène à partir d'eau. Bien que plusieurs autres oxydes métalliques possèdent cet effet (par exemple l'oxyde de tungstène, WO_3), le TiO_2 est le plus largement utilisé et étudié. Cependant, le TiO_2 qui a une bande interdite d'environ 3.2 eV²³ n'absorbe que des photons dans l'ultraviolet limitant ainsi ses applications sous la lumière visible et solaire. L'oxyde de tungstène WO_3 est de plus en plus étudié, car il peut utiliser des photons visibles (bande interdite de 2.75 eV²⁴). Plusieurs autres oxydes et même des sulfures sont étudiés ou utilisés pour des systèmes binaires avec le TiO_2 . Par exemple, le sulfure de cadmium²⁵ ou l'oxyde de fer.²⁶

1.3.4 Les nanoparticules en photocatalyse

L'utilisation des oxydes sous forme de nanoparticules permet d'augmenter l'activité catalytique. En effet, la petite taille permet de limiter la recombinaison des électrons et des trous. D'abord, cela limite la récurrence de défauts dans la structure cristalline et diminue ainsi les sites de recombinaison. De plus, le parcours de diffusion des charges vers la surface en est réduit et la surface active du matériau est augmentée.²⁷ Pour favoriser au maximum l'activité photocatalytique et diminuer la recombinaison des porteurs de charge, on augmente la surface du matériau le plus possible et on diminue le volume interne. C'est donc pourquoi les nanoparticules sont largement étudiées comme photocatalyseurs. On peut classer les nanoparticules en fonction de leurs structures.²⁸

1.3.4.1 Particules sphériques

La sphère est la forme possédant le plus de surface par unité de volume et démontre ainsi de grandes performances dans les secteurs de l'environnement et de l'énergie.^{29, 30} On peut aussi induire de la porosité dans les nanosphères augmentant encore plus la surface de contact exacerbant ainsi l'activité catalytique.³⁰⁻³²

De plus, on peut produire des particules sphériques creuses ce qui crée une réflexion interne de la lumière permettant d'absorber un maximum de photons. Le changement d'indice de réfraction modifie la direction de la lumière et permet une réflexion à l'intérieur de la particule.³³

1.3.4.2 Structures allongées

On trouve dans les particules à structure allongée les nanofibres, nanotubes, nanoceintures et nanotiges.³⁴ Ces particules possèdent des propriétés uniques comme une grande mobilité électronique ou du confinement quantique. Ils possèdent aussi une grande surface spécifique et de bonnes propriétés mécanique.³⁵ Par leurs géométries, on peut intégrer ces particules dans des systèmes à plusieurs rôles. Par exemple, la formation de membrane de séparation à propriété photocatalytique. On peut utiliser un nanotube pour exclure des molécules de certaine taille et former une membrane photocatalytique à flux continu qui n'oxyde que les molécules désirées.³⁶ On utilise aussi les nanofibres pour des membranes d'ultrafiltration de l'eau.³⁷

La géométrie des nanoparticules a un effet direct sur l'activité photocatalytique. Les électrons et les trous se retrouvent plus rapidement à la surface lorsque la particule possède une forme plus allongée augmentant ainsi la vitesse de dégradation du composé. On rapporte aussi que le rapport longueur/largeur des nanotiges de TiO_2 peut influencer leur activité photocatalytique.³⁸

1.3.4.3 Structures planaires

Les nanoparticules avec structure planaire sont des particules représentant des structures en deux dimensions. Elles ont des surfaces lisses et sont très minces (1-10nm d'épaisseur)²⁸. Cette géométrie permet une turbidité faible en suspension et une bonne adhésion sur des substrats.³⁹ On peut profiter de cette géométrie et de ses propriétés pour former des « blocs de construction » à deux dimensions pour échafauder des nanostructures plus complexes.⁴⁰

On a développé par exemple des nanodisques de titanate largement dispersés dans l'eau, capables de former une variété de nanostructures composites à grande surface spécifique. On peut par exemple facilement y déposer des co-catalyseurs montrant une grande activité en production d'hydrogène sous la lumière visible.⁴¹

Il est possible lors de la synthèse de nanoparticules à deux dimensions de faire croître une face cristalline préférentiellement.⁴² Cela permet de profiter de certaines faces qui vont avoir un pouvoir d'adsorption plus élevé envers les molécules visées lors du processus catalytique.⁴³ Ce contrôle peut aussi avoir une influence sur la bande interdite du matériau.⁴⁴

1.3.4.4 Structures en trois dimensions

Les structures en trois dimensions possèdent généralement une grande surface spécifique interne ce qui offre un avantage pour accueillir des molécules dans les pores comme des polluants organiques. On peut utiliser ces structures pour la séparation, la purification ou la séquestration des produits désirés.²⁸ On retrouve aussi des particules sphériques avec une rugosité de surface très élevée. Ces particules, que l'on qualifie d'«urchin-like» (semblable à un oursin) ou de dendritique, possèdent des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées qu'une simple sphère démontrant ainsi une activité catalytique supérieure.⁴⁵

1.3.5 Les semi-conducteurs composites

Le design de semi-conducteurs composites est une stratégie très efficace pour augmenter l'activité photocatalytique en limitant la recombinaison des électrons et des trous.¹⁴ Puisque les électrons cherchent à atteindre un état le moins énergétique possible, ils migrent dans le semi-conducteur pour réduire leur potentiel. Dans un composé binaire, les électrons de conduction cherchent à migrer vers le composé ayant la bande de conduction la plus basse. Les électrons de valence se déplacent vers le composé ayant la bande de valence la plus basse faisant migrer le trou vers le composé avec bande de valence plus élevée. Cet effet permet de séparer la paire électron-trou. On compte trois types d'hétérojonctions (jonction des bandes entre les deux semi-conducteurs) classés en fonction de la position de la bande interdite des oxydes (Figure 2).¹⁸

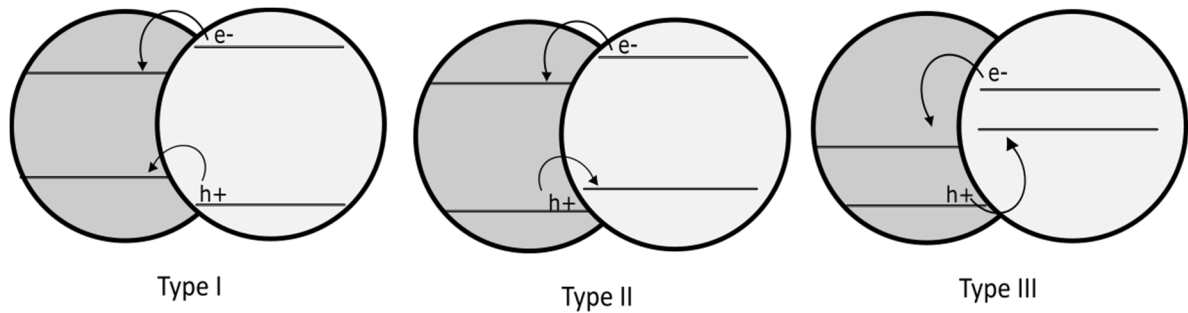


Figure 2 : Types d'hétérojonctions de composés binaires

Le type I ne donne aucun avantage par rapport à la séparation des porteurs charges car ils migrent tous vers le même semi-conducteur. Le type II permet une séparation des charges et une augmentation de l'activité d'un matériau. Le type III permet aussi une séparation des porteurs de charges.

1.3.6 Les co-catalyseurs

Généralement, les semi-conducteurs agissent comme collecteurs de photon et la réaction catalytique se produit à l'aide d'un co-catalyseur ajouté au semi-conducteur.⁴⁶ Le co-catalyseur peut servir pour l'oxydation, la réduction ou les deux. En photocatalyse, on voit typiquement des nanoparticules de métaux nobles utilisées comme co-catalyseurs de réduction. Le contact entre le métal et le semi-conducteur forme un champ électrique qui sépare les électrons excités et les trous. Une barrière de Schottky est formée à l'interface entre le métal et le semi-conducteur et augmente l'activité du photocatalyseur.⁴⁷ Cette barrière énergétique est formée par le niveau de Fermi très bas du métal noble et empêche l'électron de revenir vers le semi-conducteur. Puisque les trous du semi-conducteur n'iront pas vers le co-catalyseur, les électrons piégés ne pourront plus se recombinaer avec les trous.⁴⁸ Il y a deux méthodes principalement utilisées pour déposer un co-catalyseur métallique : la photodéposition et l'imprégnation. La première méthode consiste à réduire le métal sur le semi-conducteur par des électrons excités générés par la lumière à la surface du semi-conducteur. La seconde méthode est effectuée en imprégnant le semi-conducteur d'une solution contenant le précurseur du co-catalyseur. La solution est ensuite évaporée puis le semi-conducteur est chauffé sous atmosphère d'hydrogène pour obtenir le métal réduit. Le platine par exemple est considéré comme un

excellent co-catalyseur de réduction. Il augmente considérablement l'activité photocatalytique à des teneurs aussi basses que 1%.³²

1.3.7 Les composites $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

Un matériau composite de TiO_2 et WO_3 possède une hétérojonction de type II. Les trous vont migrer vers le TiO_2 tandis que les électrons iront vers le WO_3 (Figure 3). Un tel type de composite permet d'utiliser l'avantage qu'offre une hétérojonction de type II, mais permet aussi au photocatalyseur d'utiliser la lumière visible.⁴⁹

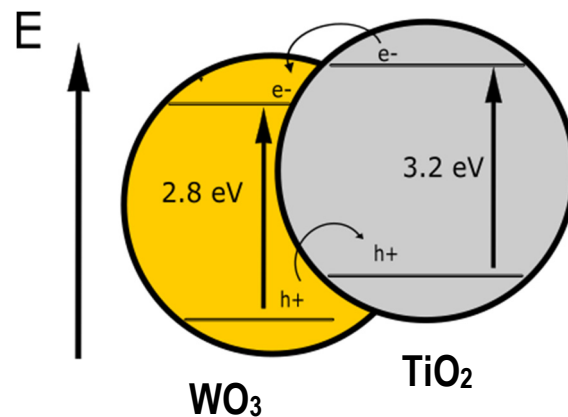


Figure 3: Hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et valeurs des bandes interdites

Les composés mixtes de TiO_2 et WO_3 ont une meilleure activité photocatalytique à la lumière visible que le TiO_2 seul due à l'absorption de photons de trop basse énergie pour être absorbés par le TiO_2 . Il y a une amélioration de la vitesse d'oxydation du méthanol sous lumière visible pour des composés WO_3/TiO_2 par rapport au TiO_2 seul.⁵⁰ L'utilisation d'un composé mixte permet aussi d'augmenter l'activité à cause d'une meilleure séparation de charges. En effet, il y a augmentation de la vitesse de dégradation d'acide oxalique sous lumière ultraviolet et sous lumière visible avec un composé de WO_3/TiO_2 avec de l'or par rapport à du TiO_2 seul avec de l'or. Sous la lumière visible, on note aussi l'augmentation de la vitesse d'oxydation du phénol lorsqu'on utilise un composé WO_3/TiO_2 par rapport à un composé de WO_3 même s'il absorbe la même quantité de photons que le composé mixte.⁵¹ L'utilisation d'un co-catalyseur de platine augmente aussi l'activité que ce soit en ultraviolet ou en visible.^{32, 51}

Le tableau 1 présente une revue de divers composés mixtes à base de WO_3 et de TiO_2 préparés par diverses méthodes. Ces composés sont utilisés pour la dégradation de polluants par photocatalyse. On présente quelques-unes de ces méthodes au chapitre suivant.

Tableau 1 : Revue de divers composés mixtes de WO_3 et TiO_2 utilisés pour la destruction de polluants par photocatalyse.

Semi-conducteur 1	Semi-conducteur 2	Type de synthèse	Pourcentage de semi-conducteur 2	Co-catalyseur	Phase de la réaction	Composé oxydé	Type de lumière	Ref
TiO_2 Hombikat UV 100	WO_3 imprégné	Imprégnation	5%/m.m. à 20%/m.m.	-	Gazeuse	H_2S	8W UVA ($\lambda \sim 365nm$)	52
TiO_2	WO_3	Sonochimique « one-pot »	N.D.	-	Liquide	Bleu de méthylène	150W tungstène ($\lambda \geq 400 nm$)	53
TiO_2	WO_3	Sol-Gel	5%/m/m	-	Liquide	Rhodamine B	350W Xe ($\lambda \geq 420 nm$)	54
TiO_2 Degussa P25	WO_3 imprégné	Imprégnation	10%/mol.	-	Gazeuse	2-propanol	300W Xe ($\lambda \geq 400 nm$)	49
N- TiO_2	N- WO_3	Sol-Gel	4.96%/m.m.	Au 0.5%/m.m.	Liquide	2,4,6-trinitrotoluène	500W halogène ($\lambda = 400-700 nm$), 9W UVA ($\lambda \sim 365nm$)	55
Nanotubes TiO_2	WO_3 imprégné	Hydrothermale	2%/m.m. 4%/m.m. 8%/m.m.	-	Gazeuse	Sulfure d'éthyle	24W simulateur solaire	56
TiO_2 Degussa P25	WO_3 imprégné	Imprégnation	4%/m.m.	Au 0.4%/m.m.	Liquide	Acide oxalique	500W halogène ($\lambda = 400-700 nm$), 9W UVA ($\lambda \sim 365nm$)	57
TiO_2 Degussa P25	WO_3 commercial	Mélange	1%/m.m. À 100%/m.m.	Pt Ou Au 1%/m.m.	Liquide	Acide oxalique	40W Hg ($\lambda \sim 365nm$)	58
Nanotubes TiO_2	WO_3	Électrospinning (TiO_2), Oxidation thermique	N.D.	-	Liquide	Rhodamine B	250W Hg ($\lambda \sim 365nm$)	59

(TiO ₂ .WO ₃)								
Semi-conducteur 1	Semi-conducteur 2	Type de synthèse	Pourcentage de semi-conducteur 2	Co-catalyseur	Phase de la réaction	Composé oxydé	Type de lumière	Ref
TiO ₂	WO ₃	Sol-Gel	2%/m.m.	-	Liquide	Malathion	Soleil	60
TiO ₂	WO ₃	Sol-Gel	1,3,5%/m.m.	-	Gazeuse	Acide formique, Acétaldéhyde	450W Xe ($\lambda \geq 320$ nm)	61
TiO ₂ Degussa P25	WO ₃	Combustion de solution	0 à 100%/m.m.	-	Liquide	Divers colorants	125W Hg ($\lambda \sim 365$ nm)	62
TiO ₂	WO ₃	Peptisation	0 à 24%/m.m.	-	Liquide	Bleu de méthylène	Lampe Xe	63
Nanofibres WO ₃	Couches mince TiO ₂	Électrospinning (WO ₃), Déposition atomique de couches (TiO ₂)	Couches de 1.5nm à 19.3nm	-	Liquide	Bleu de méthylène	LED ($\lambda \sim 402$ nm), LED ($\lambda \sim 449$ nm),	64
Nanotubes TiO ₂	WO ₃ imprégné	Hydrothermale	4 à 51%/m.m.	-	Gazeuse	Butanone-2	8W UVA ($\lambda \sim 365$ nm), 8W Lampe de jour	65
Microsphères TiO ₂	WO ₃	Pyrolyse en jet à ultrasons	0 à 10%/m.m.	-	Gazeuse	Acétaldéhyde	150W Xe ($\lambda = 350-700$ nm)	66
Microsphères TiO ₂	WO ₃	Séchage en jet	1 à 4%/mol.	-	Liquide	Bleu de méthylène	9W UV, 9W visible	67

1.4.1 Synthèse des nanoparticules d'oxyde

1.4.1 Les méthodes de synthèse

Plusieurs méthodes existent pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques dont la sonochimie, l'oxydation thermique, la combustion et la pyrolyse.⁶⁸ Certaines méthodes nécessitent une expertise particulière ou des installations coûteuses (par exemple la déposition par vapeur chimique). Des méthodes existantes certaines sont très accessibles et peu laborieuses. On trouve parmi celles-ci la précipitation, le sol-gel et la synthèse hydrothermale.

1.4.1.1 Précipitation

La précipitation consiste à faire précipiter un sel métallique sous l'effet d'une sursaturation induite par changement de température, de pH ou de force ionique. Les particules sont précipitées sous forme d'hydroxydes métalliques qui, après calcination, forment des oxydes. On limite la croissance des germes soit par contrôle de la concentration du précurseur, du pH ou de la température. On peut aussi utiliser des tensioactifs ou des agents stabilisants pour modifier la morphologie. Il est aussi possible d'utiliser deux précurseurs métalliques différents pour former des oxydes mixtes, c'est la co-précipitation. Par exemple, en faisant co-précipiter un sel de Fe^{2+} et un sel de Fe^{3+} , on peut obtenir des nanoparticules de magnétite.⁶⁹ Cette méthode est très facile à utiliser et peu coûteuse. Cependant, elle ne permet pas d'avoir un contrôle strict sur la morphologie des particules et certains oxydes sont difficilement obtenus par cette méthode (TiO_2 ou WO_3).

1.4.1.2 Méthode sol-gel

Cette méthode est très utilisée pour la synthèse de nanoparticules dont on souhaite un contrôle strict de la morphologie. On peut décomposer le processus en quatre étapes : la formation de précurseurs, la nucléation, la croissance et la maturation.⁷⁰ On utilise généralement un précurseur d'alkoxyde métallique (isopropoxyde de titane par exemple) que l'on hydrolyse. La formation de groupes hydroxyles vient diminuer la solubilité du

métal et le précurseur devient sursaturé. Il y a alors formation de germes jusqu'à ce que la concentration soit en dessous du point de nucléation. Ces germes croissent ensuite jusqu'à ce que la concentration soit en dessous de la saturation. Les particules peuvent ensuite continuer de croître par agrégation jusqu'à formation d'un gel. Pour la formation de nanoparticules, on limite le processus de maturation pour éviter la gélification. Cette méthode permet de former des particules de taille uniforme et permet de contrôler la porosité. Des matériaux poreux et binaires par exemple de nanoparticules d'oxyde de titane et silice peuvent être préparés.⁷¹ On peut aussi déposer un matériau photocatalytique sur un support poreux par cette méthode. Par exemple, on a récemment fabriqué un papier photocatalytique à partir de particules d'oxyde de titane immobilisé sur de la silice poreuse pour la destruction de COVs⁷². En limitant le processus de croissance, on peut former des particules de très petit diamètre, stables pendant plus d'un an. Un sol de TiO₂ est préparé à partir de tetraisopropoxide de titane stabilisé par de l'acétylacétone et de l'acide acétique limitant ainsi l'hydrolyse. Une suspension colloïdale de nanoparticules avec diamètre un moyen de 4nm est ainsi préparée.⁷³ On peut utiliser cette suspension pour former des films ou même imprégner le TiO₂ sur un autre oxyde métallique.

1.4.1.3 Synthèses hydrothermales

Les synthèses hydrothermales sont effectuées dans des autoclaves en acier et à haute température (100°C et plus). C'est en fait une précipitation sous haute pression. Elle permet ainsi de former des nucléus qui ne se formeraient pas à température et pression ambiantes ou sous simple chauffage. L'eau à haute pression peut ainsi monter en température et on peut former des nucléides d'oxydes ayant des énergies de formation de nucléus très élevées (WO₃ et TiO₂ par exemple). Les étapes de nucléation et précipitation sont très lentes sous cette méthode. On peut ainsi contrôler plus facilement la morphologie et la distribution des tailles de particules. Des nanoplaques de WO₃ sont synthétisées par cette méthode en utilisant un précurseur de Tungstate de sodium.⁷⁴ On peut aussi modifier le temps de synthèse et ajouter des agents structurant pour modifier la structure d'un même matériau sans changer de précurseur. Par exemple, on peut fabriquer des nanotiges de WO₃ en faisant chauffer 24 heures et en ajoutant du chlorure de sodium à une solution de

tungstate de sodium.^{75, 76} En utilisant un agent chélatant comme l'acide citrique au lieu du NaCl, on peut former des particules rugueuses de WO_3 en trois dimensions.⁷⁷

1.4.2 Le traitement sous hydrogène

Le traitement sous hydrogène consiste à réduire la surface d'un matériau en l'exposant à l'hydrogène à haute température. En général, on place le matériau sous forme de poudre dans un bateau d'alumine que l'on insère dans un four tubulaire étanche dans lequel un débit d'hydrogène est envoyé. Les photocatalyseurs à base de WO_3 sont de plus en plus soumis à ce traitement, car une meilleure activité photocatalytique est constatée. Des nanoparticules de WO_3 ont subi un traitement sous hydrogène à 200°C et l'activité photocatalytique sous lumière visible a plus que doublé par rapport au matériau non traité.⁷⁸ On explique cet effet par la formation d'une hétérojonction $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{WO}_3$ formée à la surface du matériau. Le H_xWO_3 métallique facilite le transfert d'électron et la séparation des charges en agissant comme un co-catalyseur de réduction. Le matériau bénéficie même d'une activité photocatalytique en proche infrarouge.⁷⁹ La formation de lacunes d'oxygène pourrait aussi être à l'origine de cette augmentation d'activité. Ces lacunes fourniraient aussi un pouvoir de stockage d'électrons au matériau lui conférant la capacité de continuer la réaction de réduction même sans lumière.⁸⁰ Les nanoparticules de TiO_2 ont aussi un pouvoir photocatalytique amélioré lors d'un traitement sous hydrogène. Le désordre induit à la surface des nanophases lors du traitement serait à l'origine de l'activité photocatalytique améliorée. En effet, les défauts de surface aideraient à trapper les porteurs de charge et à empêcher leur recombinaison.⁸¹ Que ce soit par formation de lacunes d'oxygène ou par formation d'un composé H_xWO_3 , l'apparition d'espèces réduites W(V) et W(IV) est notable. L'utilisation du TiO_2 avec le WO_3 comme composé hybride offre ainsi une activité catalytique et un stockage d'électron encore meilleur après traitement sous hydrogène.⁸²

1.5 Objectifs

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour augmenter l'activité d'un photocatalyseur. Le traitement sous hydrogène est employé pour améliorer l'activité des composés de WO_3 ou de TiO_2 . Il est pertinent de

soumettre un composé mixte de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ à ce traitement pour évaluer l'impact de l'ajout du TiO_2 sur un matériau de WO_3 . De plus, l'ajout d'un co-catalyseur métallique au WO_3 avant le traitement sous hydrogène peut permettre une augmentation plus élevée de l'activité catalytique. L'objectif est de déterminer et de comprendre l'impact de chaque modification apportée au matériau à base de WO_3 . Dans une perspective future de développer des photocatalyseurs efficaces sous lumière solaire, les matériaux préparés sont testés sous lumière ultraviolette et visible. Ce travail de synthèse et d'essais des photocatalyseurs est un premier pas vers le développement d'un procédé photocatalytique d'oxydation des COVs par des photocatalyseurs encore plus avancés dans des conditions optimisées. Il permettra aussi à la compagnie Exp. de mieux comprendre les enjeux et les défis qui découlent de ce procédé.