



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **8 novembre 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **NGO Ha Son**

Titre de la thèse : «Dégradation photocatalytique de l'acide acétique en phase gazeuse en présence et en absence d'O₂ en utilisant différents TiO₂ et M-TiO₂ : Une étude comparative sur la conversion, la minéralisation et les sélectivités des intermédiaires»



Résumé

À l'heure actuelle, la pollution de notre environnement est devenue un problème mondial menaçant la santé de l'humanité, mais une autre préoccupation de notre société est également l'épuisement des ressources non renouvelables. Il est alors important d'une part de trouver des solutions de remédiation de la pollution, efficaces et peu coûteuse énergétiquement et d'autre part utiliser cette pollution pour élaborer de nouveaux produits ou générer de l'énergie. La photocatalyse hétérogène est l'un des moyens prometteurs pour répondre à ces problématiques. En effet, l'activation du photocatalyseur peut être réalisée sous lumière solaire, en utilisant les 4-5% de photons UV activant TiO₂, qui est le meilleur catalyseur actuellement sur le marché pour traiter efficacement la pollution. De plus, afin d'utiliser plus efficacement l'énergie solaire, un grand nombre de recherches sont dédiés à l'élaboration de nouveaux matériaux activables sous visible. On peut citer par exemple l'ajout de nanoparticules d'or ou d'argent qui peuvent absorber la lumière visible en raison de la résonance des plasmons de surface. Le dopage par ce type de métaux est également intéressant pour générer de l'hydrogène à partir de solution aqueuse contenant des piègeurs de trous, en absence d'oxygène. Cependant, quel que soit l'atmosphère de travail, les mécanismes sont toujours sujets à débat et les produits de dégradation peu étudié, principalement en absence d'oxygène. En effet, dans ce cas, la majorité des études se focalise sur la formation d'hydrogène.

L'objectif de la thèse est alors de mieux comprendre les mécanismes de dégradation photocatalytique se produisant sous air ou sous azote en étudiant la disparition, la minéralisation et les produits intermédiaires d'une molécule simple l'acide acétique. Les réactions sont réalisées sous ces deux atmosphères afin de se placer dans des conditions de dépollution ou de génération d'énergie. L'étude est réalisée en phase gazeuse et sous flux en prenant comme molécule organique une molécule simple l'acide acétique. L'utilisation d'acide carboxylique comme molécule modèle a été choisie car une quantité importante de polluants dans les eaux usées des industries des procédés chimiques, comme les colorants et les pigments, les peintures, les produits pétrochimiques ... sont des acides carboxyliques. Mais également car ces

acides carboxyliques sont des polluants de l'atmosphère issus d'émission anthropiques ou d'émission biogènes.

Dans un premier temps nous avons étudié la dégradation de l'acide acétique en utilisant le photocatalyseur de référence, TiO₂ P25. Quel que soit le flux gazeux de réaction, air ou N₂, nous avons montré que la réaction de décarboxylation est la première étape de la disparition de l'acide acétique. Cependant, le sort du groupe méthyle dépend du gaz porteur et du débit molaire (en d'autre terme de la concentration du polluant en phase gazeuse). Dans l'air, à faible concentration, le groupe méthyle est complètement minéralisé en CO₂, alors qu'il n'est que partiellement transformé en méthanol, formaldéhyde mais également éthane si le débit molaire excède 0.8 μmoles par minutes. D'autres composés sont également observés, diméthyl-éther, acétate de méthyl et formiate de méthyl. Dans tous les cas, les sélectivités obtenues en formaldéhyde sont plus importante que celles observés en méthanol. Ce résultat est expliqué en considérant la formation de HO₂[°] et sa participation majoritaire à la dégradation de l'acide acétique. Le mécanisme de dégradation se produisant à la surface du photocatalyseur est alors représenté pour expliquer l'importance de ce mécanisme comparé à celui faisant intervenir les radicaux hydroxyles. La schématisation du mécanisme inclut la régénération du photocatalyseur et la formation possible de H₂O₂, lequel a été observé dans la littérature. Il est également noté que la sélectivité d'éthane observé sous flux d'air augmente avec la concentration en polluant et correspond à la réaction de deux radicaux méthyl. Comme précédemment la formation de ce composé en surface du TiO₂ est proposée. En atmosphère N₂, trois nouveaux produits ont été détectés: le méthane (CH₄), l'acétone (CH₃COCH₃) et l'acétaldéhyde (CH₃COH). L'étude des produits de dégradation de l'acide acétique marqué par du carbone 13 sur le groupe carbonyle (CH₃¹³COOH) suggère que l'acétone et l'acétaldéhyde ne proviennent pas de la réduction du groupe carboxylique. Les mécanismes de formation du méthane et de l'éthane sont proposés.

Dans une seconde étape l'impact du flux photonique et de l'humidité en présence de TiO₂ P25 et l'effet de différents TiO₂ commerciaux sur la conversion et plus particulièrement la distribution des produits intermédiaires ont été étudiés. La comparaison de l'efficacité de différents TiO₂ commerciaux a été discutée en considérant la présence de phase rutile, la nature des espèces actives, la surface spécifique de TiO₂, le nombre de groupes OH à la surface des catalyseurs, la présence d'impuretés et la porosité des matériaux.

Notre étude s'est ensuite focalisée sur la détermination de l'efficacité d'échantillons de TiO₂ modifiés par ajout d'or afin d'améliorer la séparation des charges et ainsi la dégradation de polluant en présence d'air ou la formation de produit en présence de flux d'azote.

Deux séries de Au/TiO₂ avec les mêmes charges d'or (~ 0,16% en poids) ont été préparées par les deux méthodes: pyrolyse laser et pyrolyse par pulvérisation de flamme (Au-TiO₂ LP et Au-TiO₂ FSP). Les catalyseurs ont été premièrement caractérisés par RX, BET, MET, UV-visible et analyse chimique. Tous ces catalyseurs ont été testés dans la dégradation de l'acide acétique en phase gazeuse en présence ou en l'absence d'air puis comparés au TiO₂ élaboré par la même méthode. L'impact du métal noble sur TiO₂ a été discuté en considérant l'efficacité photocatalytique, la minéralisation et la nature des intermédiaires formés. Les résultats ont montré que la

présence d'or améliore l'activité photocatalytique dans l'air dans le cas des échantillons préparés par pyrolyse laser alors qu'aucun effet n'est observé avec les catalyseurs préparés par pyrolyse à flamme (FSP). Ce résultat s'explique en considérant la taille des nanoparticules d'or plus petite dans le cas des échantillons obtenus par pyrolyse laser, 2-3 nm contre environ 5nm dans le cas de la méthode FSP. L'effet inverse est observé sous atmosphère de N₂, la présence d'or diminue de plus de moitié la dégradation de l'acide acétique mais favorise la formation d'éthane. La formation de méthane est dans ce cas légèrement diminuée. Ce résultat est discuté en considérant la présence d'or sous forme cationique. Malheureusement, par XPS, il n'a pas été possible d'observer d'or probablement dû à sa faible quantité.

L'impact du dopage à l'azote de TiO₂ LP et Au-TiO₂ LP a également été étudié. Ce dopage diminue l'efficacité de cet échantillon. Enfin, les références Pt-TiO₂ (0,5 et 5,0% en poids de Pt) ont été testées en l'absence d'O₂.

Finalement des études préliminaires ont été conduites d'une part sur l'efficacité de textile luminescent photocatalytique pour dégrader l'acide acétique afin d'améliorer les rendements quantiques et d'autre part sur les efficacités de catalyseurs Ag/TiO₂ lesquels, outre diminuer la pollution organique permettrait également l'inactivation des microorganismes.