

Développement de surface autonettoyante à base de ZnO pour la dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lumière UV-visible

Marie LE PIVERT – 21/05/2019

Directrice de thèse : Prof. Yamin LEPRINCE (UPEM)



 EIFFAGE

 IFSTTAR

ADEME



UP
EM

UNIVERSITÉ
PARIS-EST
MARNE-LA-VALLÉE



Sommaire

Contexte

Etat de l'art

- Principe de la photocatalyse

Mode Opérateur

Résultats

- Synthèse sur des matériaux du génie civil et optimisation

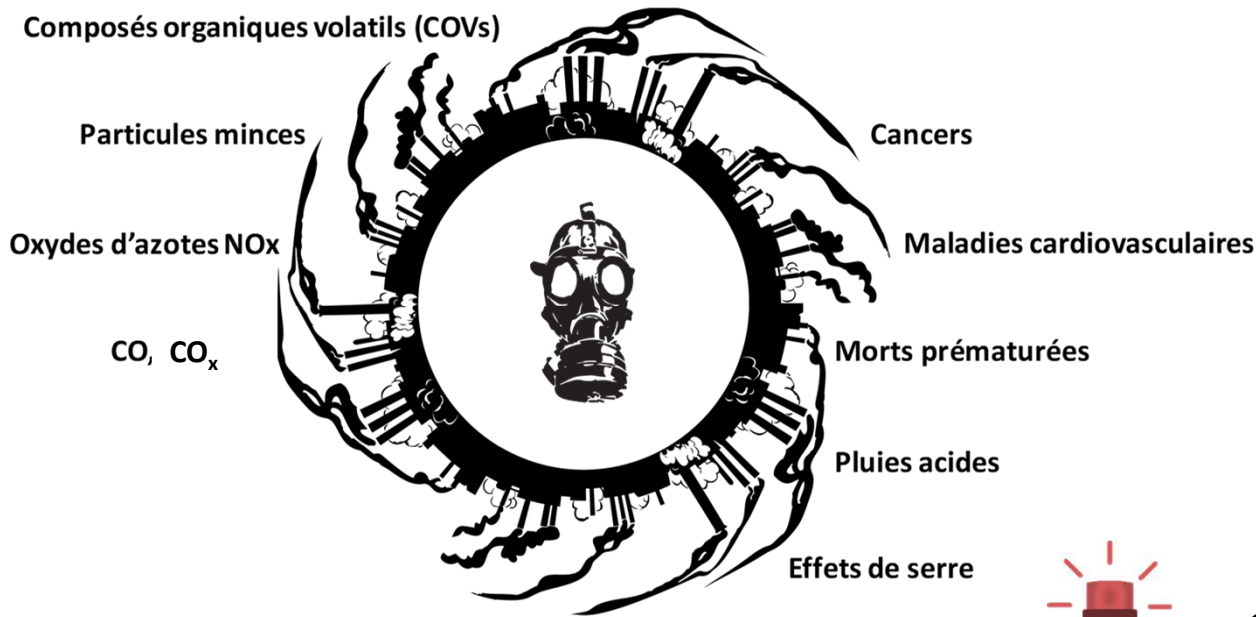
Conclusion

Perspectives



Contexte

Un air pollué



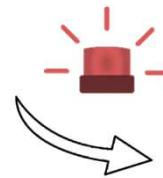
Objectifs de qualité de l'air (en moyenne annuelle civile)



PM ₁₀	PM _{2,5}	NOx	COVs
40 µg/m ³	25 µg/m ³	40 µg/m ³	10 µg/m ³ (benzène)



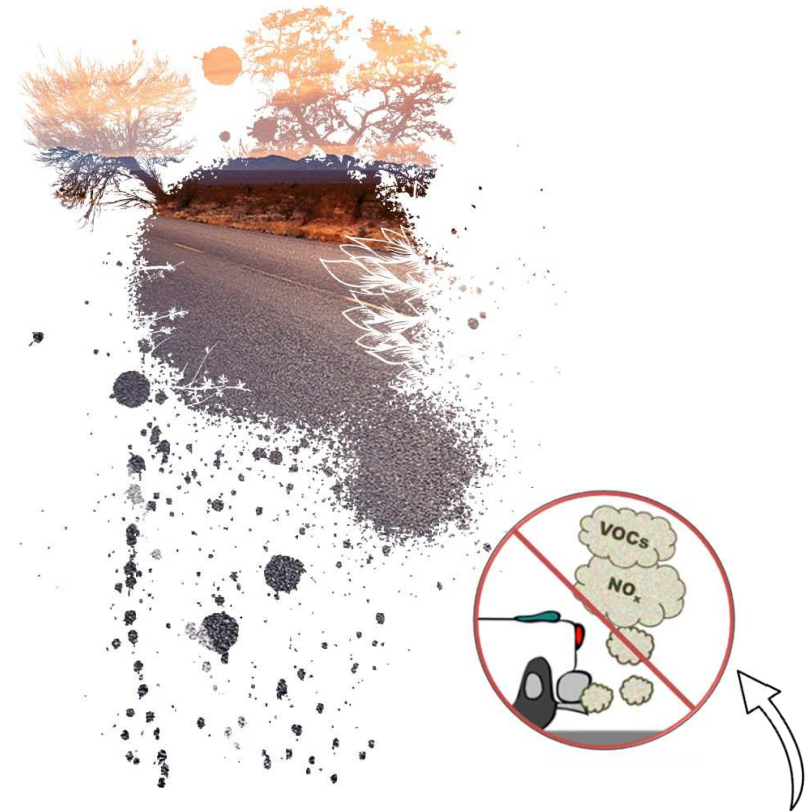
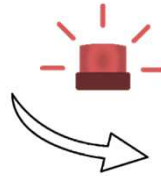
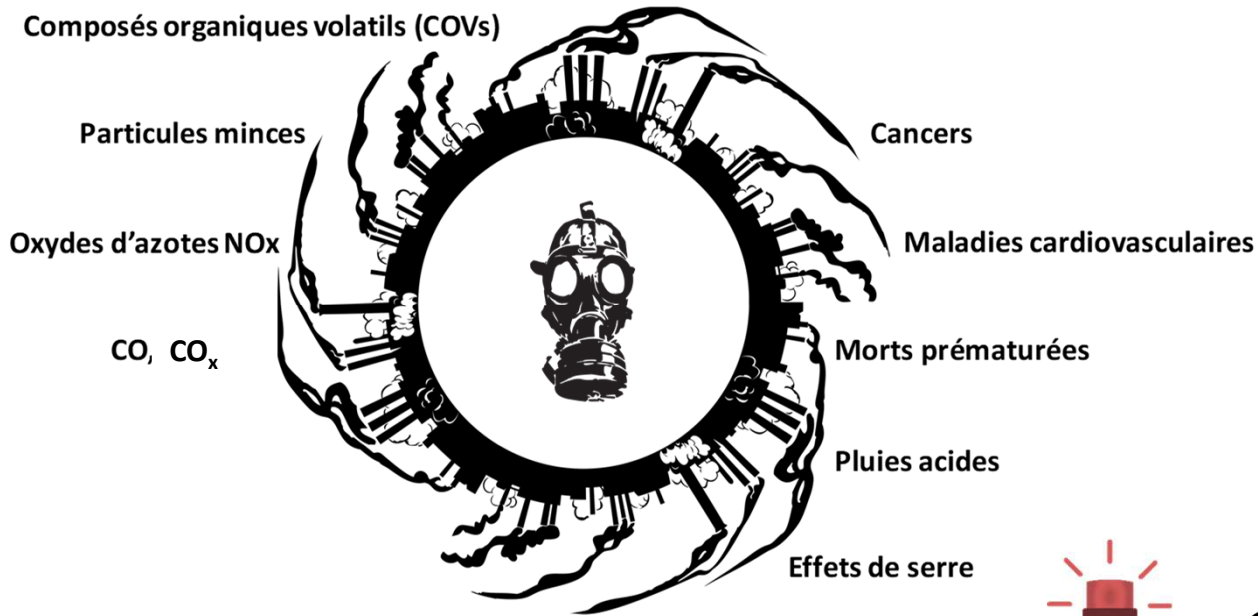
PM ₁₀	PM _{2,5}	NOx	COVs
20 µg/m ³	10 µg/m ³	40 µg/m ³	5 µg/m ³ (benzène)



Création de normes et d'objectifs de qualité

Contexte

Un air pollué



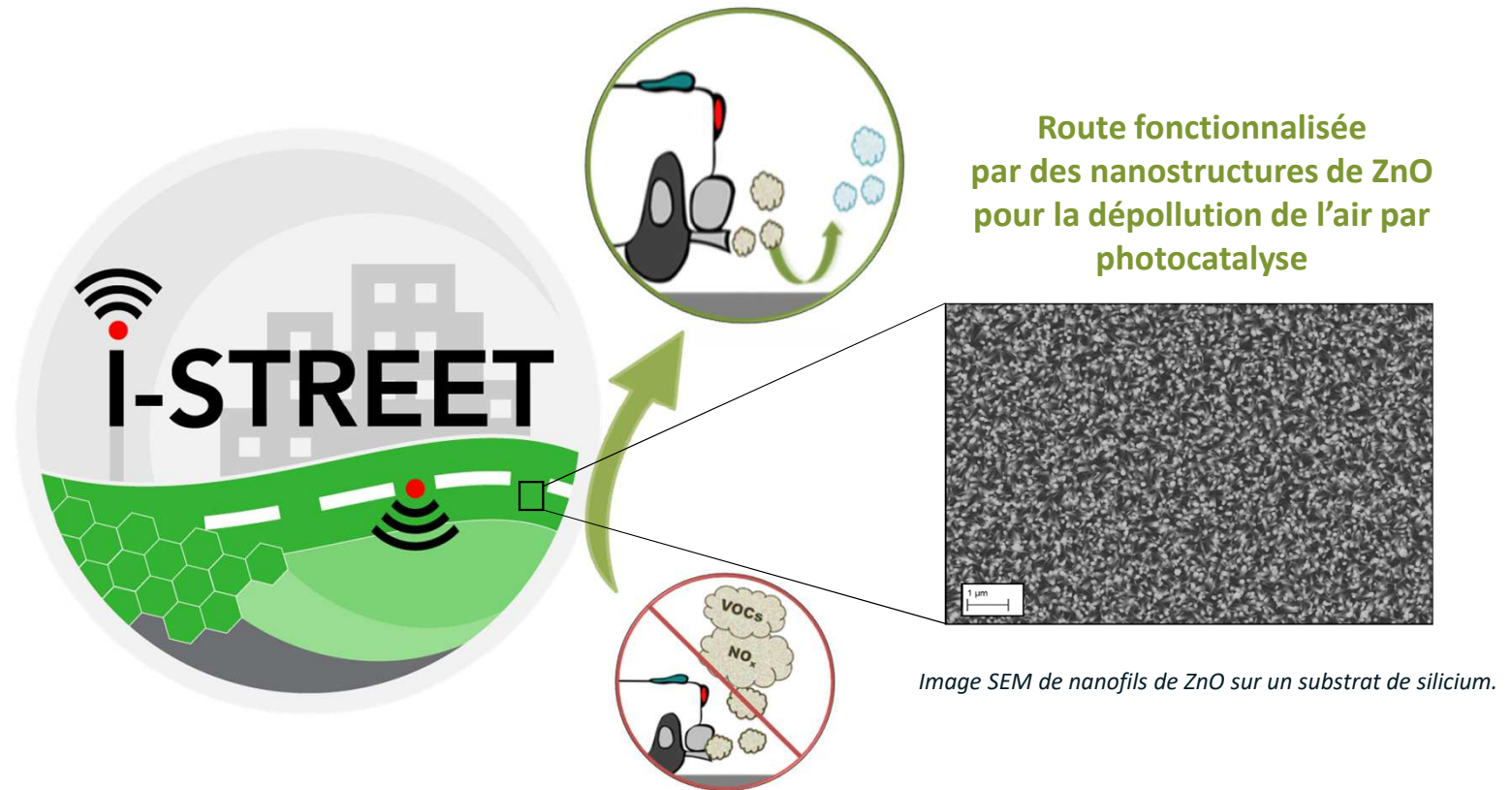
Développer une route de 5^{ème} génération !

Solution possible

Une route de 5^{ème} génération (R5G)

Un enrobé multifonctions

- Résistante
- Ecologique
- Adhérente
- Silencieuse
- Dépolluante
- Autonettoyante





Etat de l'art

Principe de la dépollution par photocatalyse

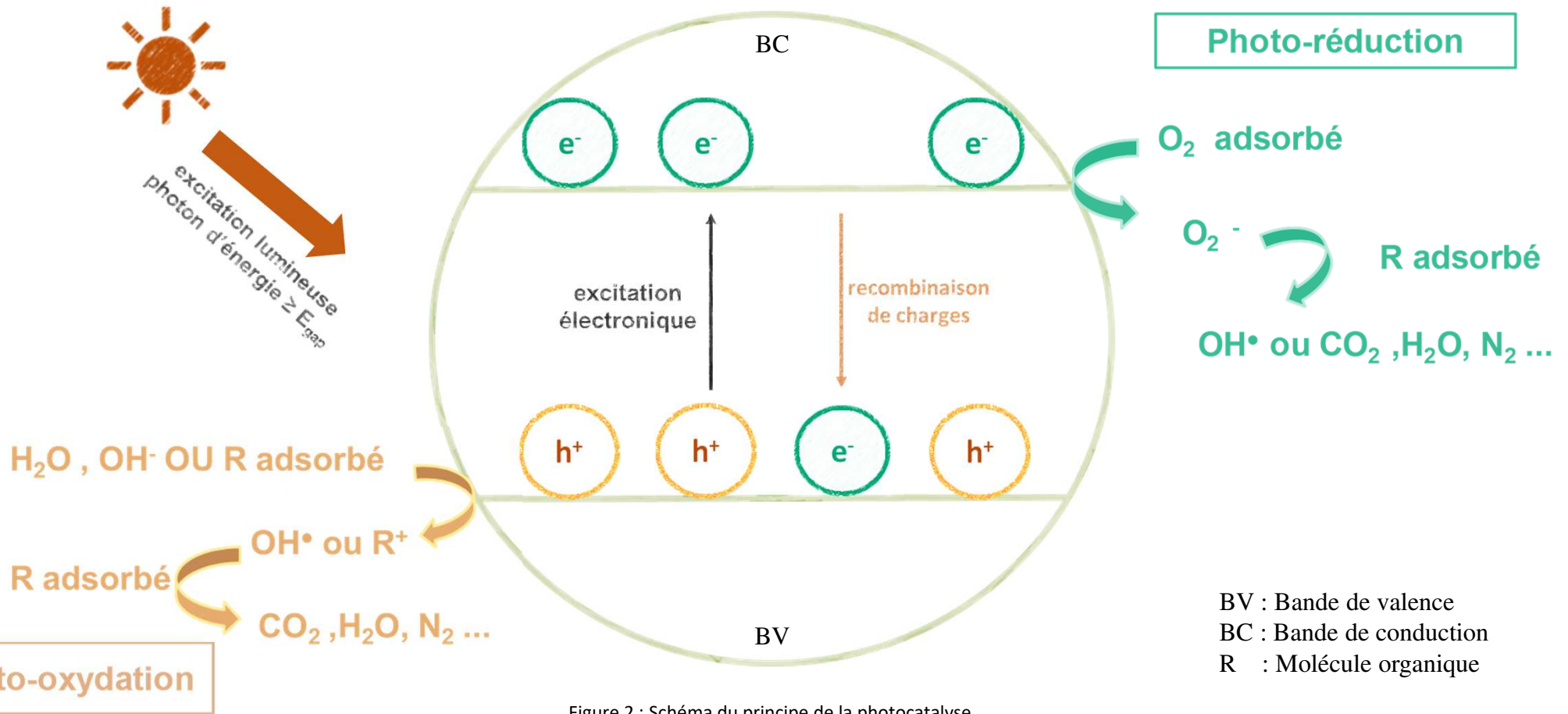


Figure 2 : Schéma du principe de la photocatalyse.



Etat de l'art

Principe de la dépollution par photocatalyse

OH• Le radical hydroxyle

- Fort pouvoir oxydant
- Non sélectif pour les polluants organiques

Les paramètres influents :

- Le polluant
- Le milieu et ses propriétés
- Le semi-conducteur

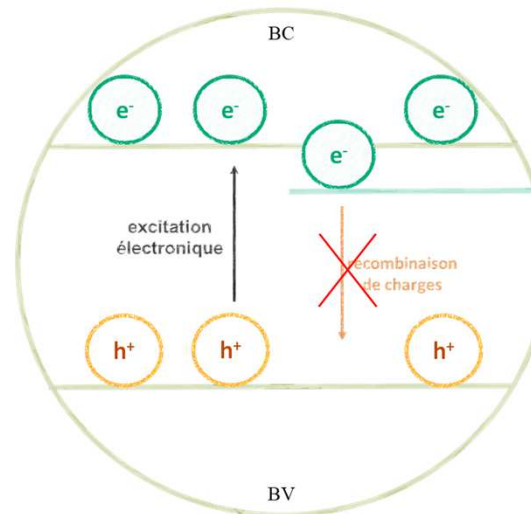
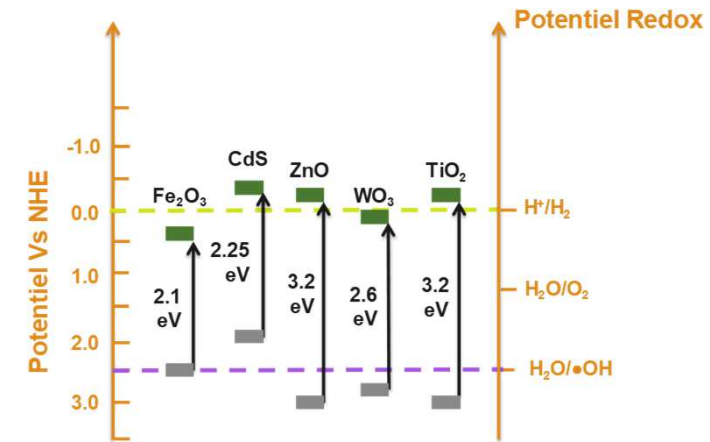


Schéma des niveaux d'énergie dans un semi-conducteur dopé.



Potentiel redox des bandes de divers semi-conducteurs.

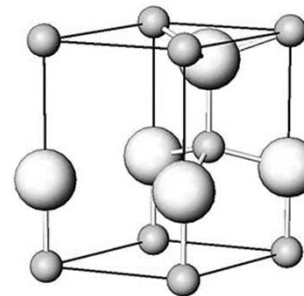
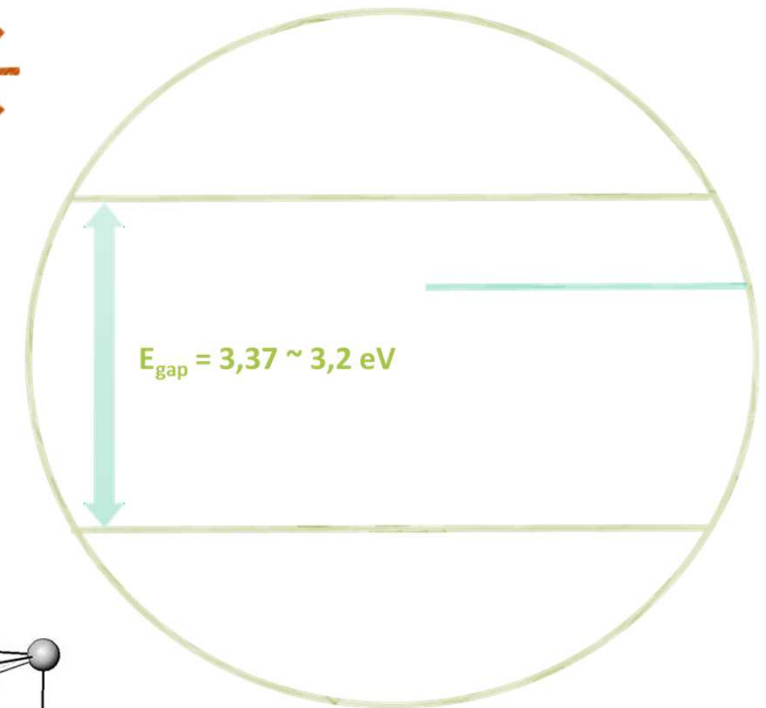


Etat de l'art

L'oxyde de zinc : un matériau de choix

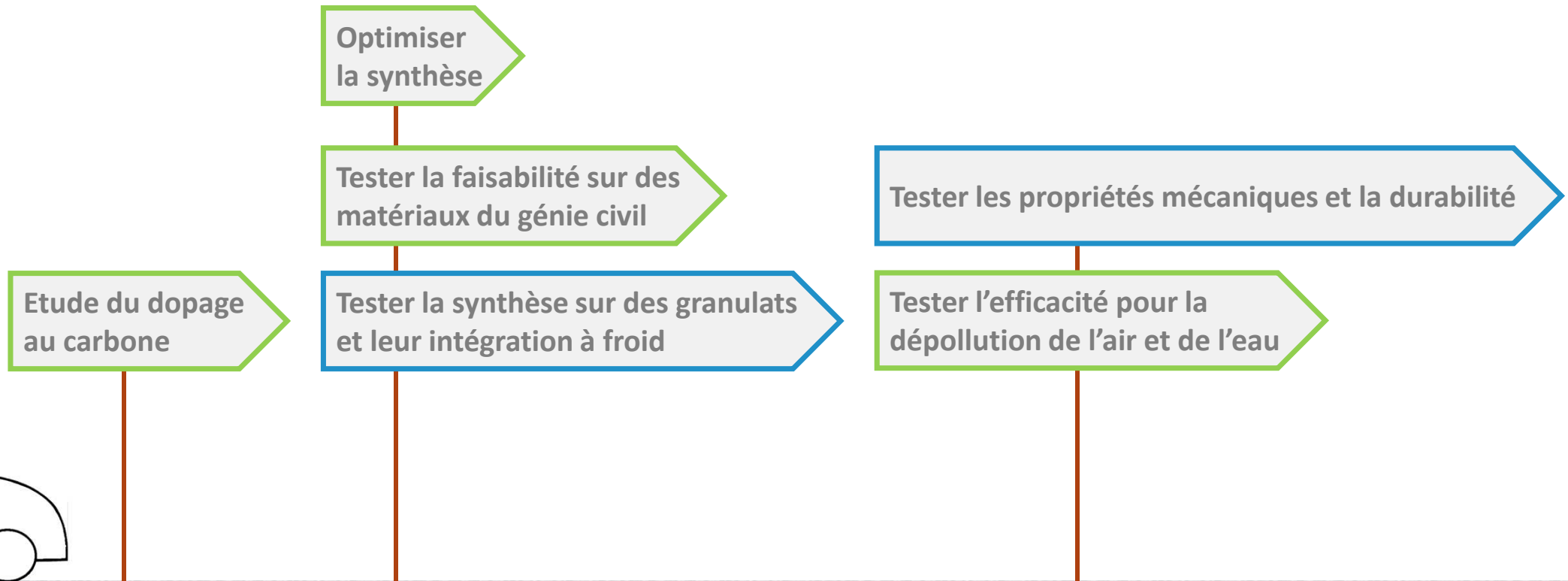
- **Propriétés photocatalytiques connues**
- **Possibilité de dopage pour réduire la bande interdite :**
 - **Le dopage permettrait de réduire les recombinaisons et d'augmenter l'efficacité par photocatalyse**

Seulement 5% d'UV dans le rayonnement solaire
 - **Le dopage permettrait d'utiliser le soleil comme source lumineuse**
- **Non toxique, biocompatible**
- **Abondant dans la nature**
- **Stabilités chimiques et thermiques élevées**
- **Synthèse des nanostructures connues et développées**





Méthodologie : tester la validité de la réponse



Mode opératoire

Les tests de dépollution



Essai d'adsorption et de photocatalyse

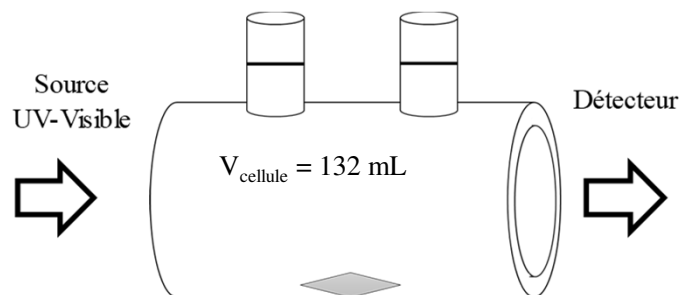


Schéma du montage expérimental dans l'air.

Essai de photocatalyse

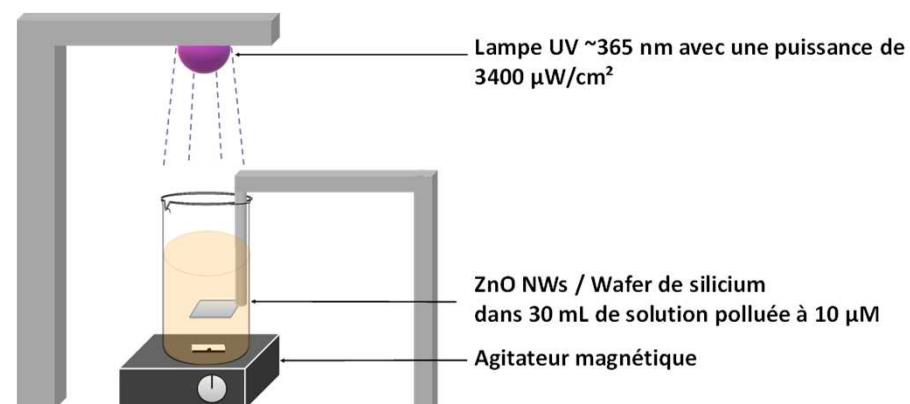


Schéma du montage expérimental dans l'eau.

Suivi du polluant dans le milieu par absorbance UV-visible :

$$\% \text{ adsorbé ou dépollué} = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \%$$

Résultats

Synthèse sur des bétons et des carrelages



Conditions de synthèse :

- Dépôt d'une couche de germes par « dip-coating »
- 0,025 M de nitrate de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h
- Non recuit et recuits 30 min à 350°C

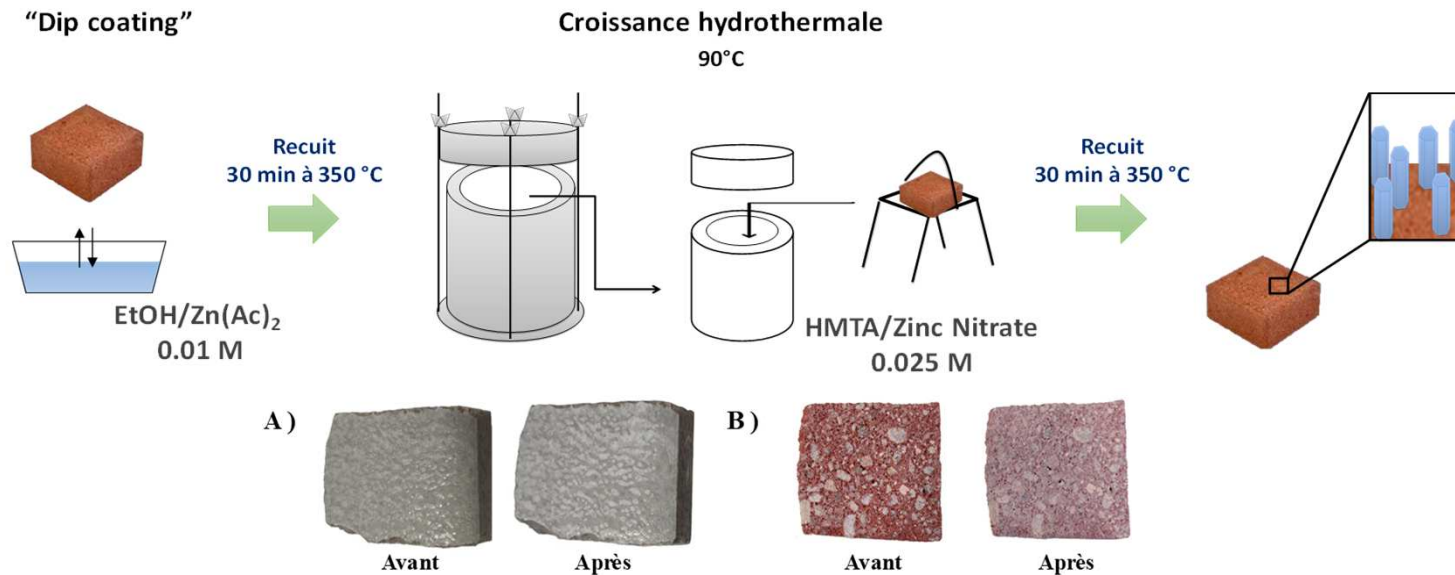


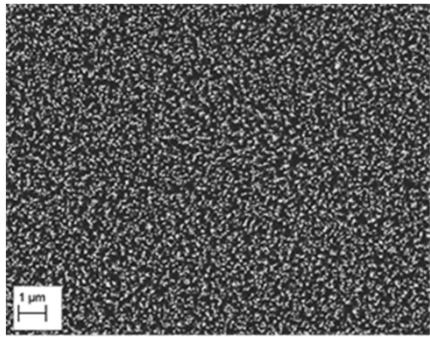
Schéma de la synthèse hydrothermale sur les matériaux du génie civile et photos d'échantillons avant et après synthèse.

Résultats

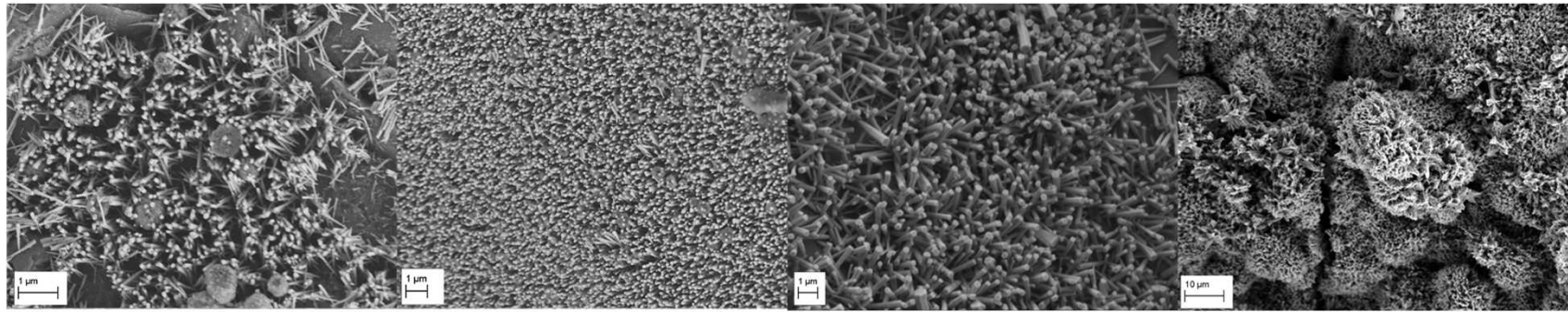


Synthèse sur des bétons et des carrelages

Analyse MEB



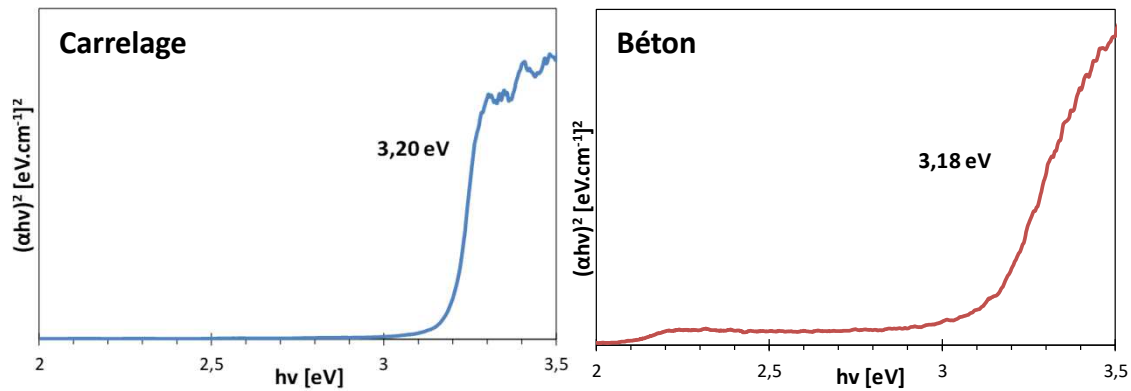
Carrelage



Béton

Top View MEB des nanofils de ZnO recuit à 350°C pendant 30 minutes.

Analyse UV-Visible



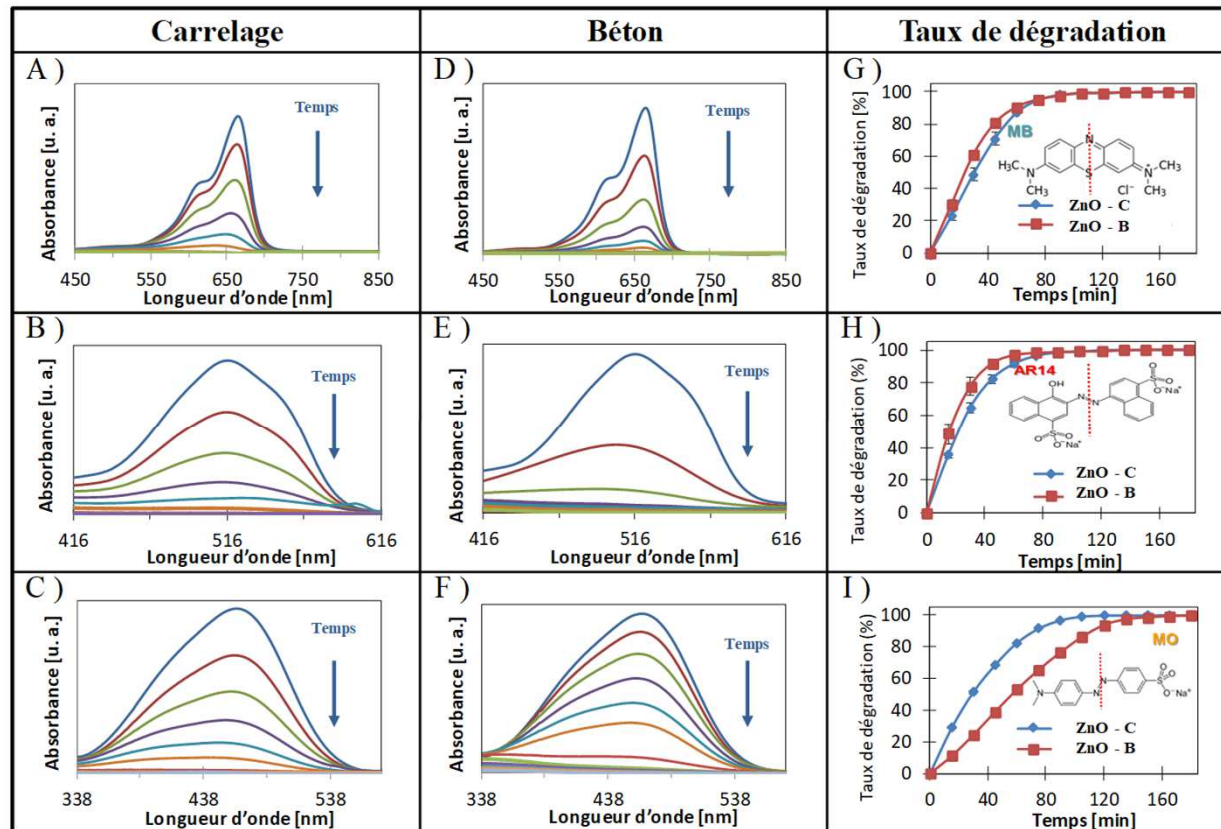
Tauc-Lorentz modèle des absorbances UV-Visible des nanofils de ZnO.

Résultats

Synthèse sur des bétons et des carrelages



Dépollution de colorants dans l'eau [10 μM]



- Grande efficacité des matériaux innovants.
- Le béton est plus efficace que le carrelage sauf pour la dépollution du Méthyl Orange.

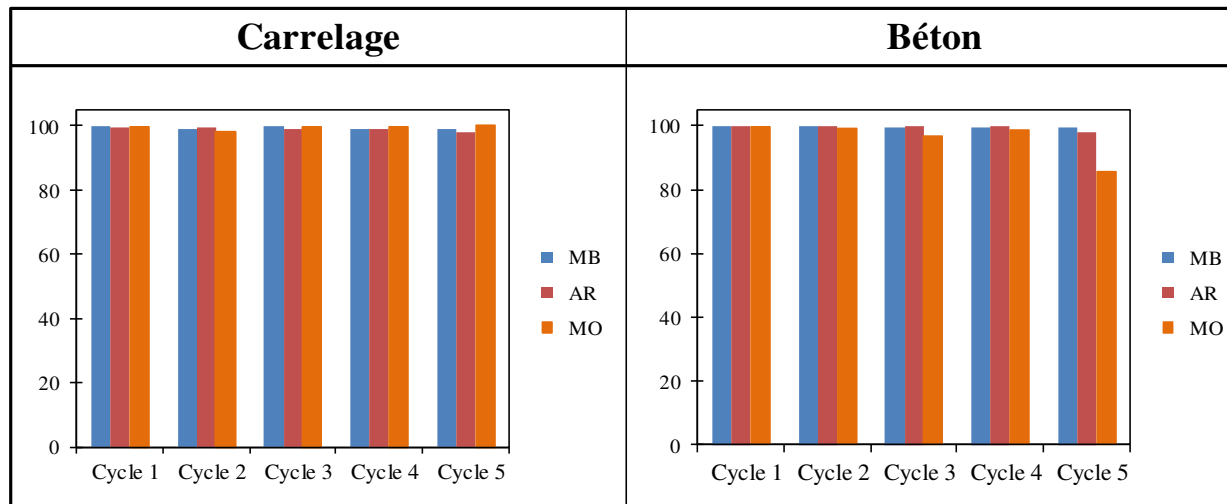
Pourcentage de dégradation par photocatalyse sous lumière UV ($V = 30$ mL agité, $\lambda \sim 365$ nm) avec les nanofils de ZnO.

Résultats



Synthèse sur des bétons et des carrelages

Dépollution de colorants dans l'eau [10 µM] et tests de durabilité

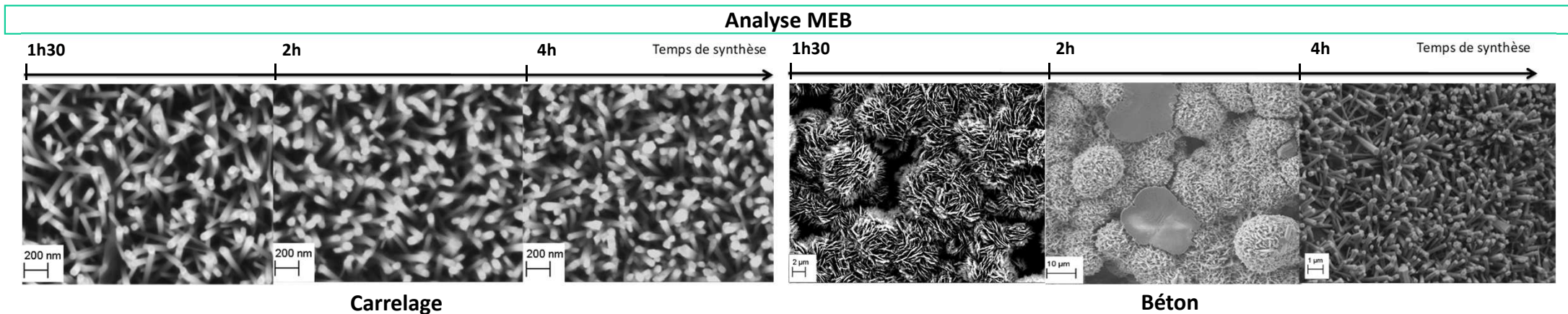


➤ Grande efficacité des matériaux innovants et ce même sans régénération.

Pourcentage de dégradation par photocatalyse sous lumière UV au bout de 3h (V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm) avec les nanofils de ZnO sans régénération.



Optimisation de la durée de synthèse



Top View MEB des nanofils de ZnO recuit synthétisés pendant 4, 2, et 1h30 à 350°C pendant 30 minutes.

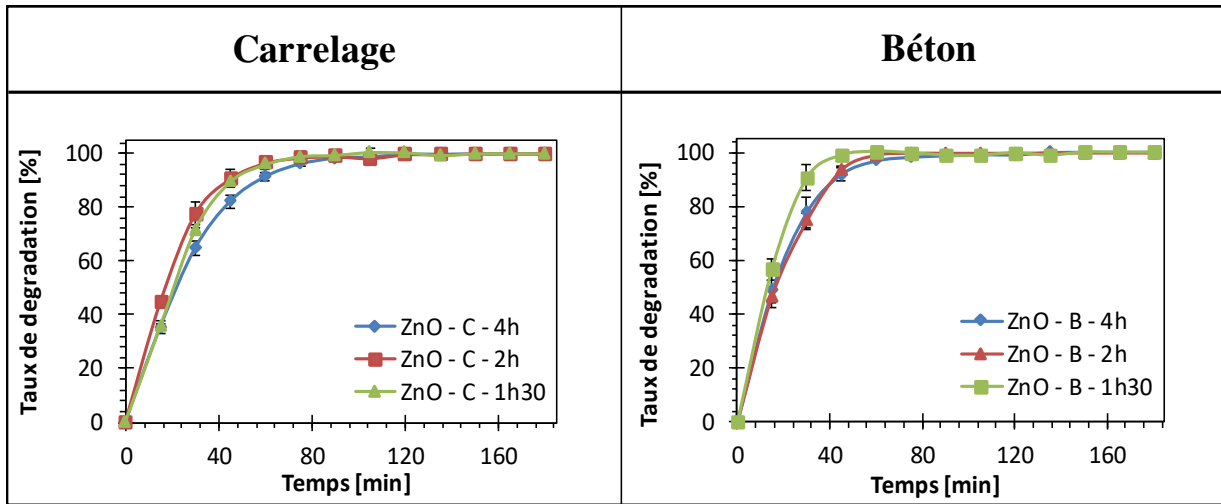
- Pas d'effet de la durée de synthèse sur le diamètre des nanofils de ZnO synthétisés sur les carrelages.
- Un effet marqué sur l'obtention de nanofils de ZnO sur béton est observé.
- Pas d'effet sur les gaps mesurés hormis la qualité des spectres pour les bétons.

Résultats

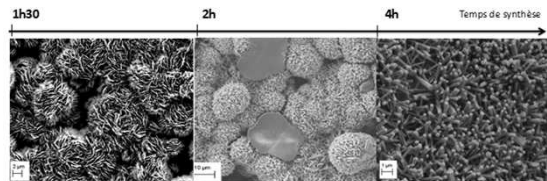
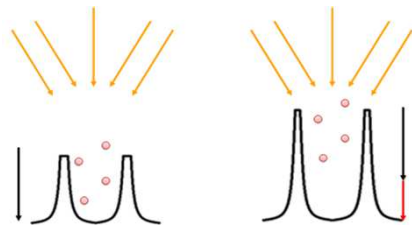


Optimisation de la durée de synthèse

Dépollution de l'AR14 dans l'eau [10 µM]



➤ Meilleure efficacité pour des temps de synthèse plus courts.



Pourcentage de dégradation par photocatalyse sous lumière UV ($V = 30 \text{ mL}$ agité, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$) avec les nanofils de ZnO synthétisés à différents temps et hypothèses associées.

Conclusion et perspectives

- Un dopage au carbone est possible : poursuivre des essais sous lumière solaire naturelle.
- La synthèse hydrothermale a prouvé son efficacité et le temps de synthèse peut être réduit à 2 heures au lieu de 4 heures : synthèse à plus grande échelle pour créer des murs de quelques m² à tester dans Sense City.
- La fonctionnalisation des granulats semblent accélérer le désenrobage : Chercher à fonctionnaliser ou modifier la surface des nanofils pour améliorer l'enrobage.



Merci pour votre attention

