

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DE COUCHES MINCES
NANOSTRUCTURÉES DE LA PHASE DE MAGNÉLI (Ti_4O_7) POUR DES
APPLICATIONS DE PHOTOTHERMIE ET
D'ÉLECTRO-DÉGRADATION DES SUBSTANCES PER- ET
POLY-FLUOROALKYLÉES (PFAS)**

Par

Loïck Pichon

Thèse présentée pour l'obtention du grade
de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Professeur Mohamed Mohamedi
INRS-EMT

Examineur externe

Professeur Dilip Kumar Sarkar
Département des sciences appliquées
UQAC

Examineur externe

Professeur Omur Dagdeviren
Département de génie mécanique
ÉTS

Directeur de recherche

Professeur My Ali El Khakani
INRS-EMT

Codirecteur externe de recherche

Professeur Patrick Drogui
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Cette thèse est pour moi un aboutissement de l'ensemble de mon cursus scolaire, entre France et Canada, de la chimie à la physique des matériaux. De nombreuses personnes ont croisé mon chemin durant cette période et ont contribué à la réussite de ce projet de vie.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de recherche, le Professeur My Ali El Khakani, qui m'a accueilli au sein de son groupe de recherche "NanoMat" à l'INRS-EMT. Je me souviens de notre première discussion, alors que je n'avais encore aucune idée que j'allais me lancer dans cette belle aventure du doctorat. J'ai tellement appris en travaillant à vos côtés, tant d'un point de vue scientifique que personnel et humain. Je ressors grandi de cette expérience, et vos enseignements m'accompagneront tout au long de ma carrière future. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée, les conseils que vous m'avez prodigués, et le partage de votre expérience.

Un tel projet de recherche se fait rarement seul, mais est plutôt le fruit d'une riche collaboration entre des personnes exceptionnelles. C'est pourquoi j'en profite pour remercier mon co-directeur de recherche, le Professeur Patrick Drogui, du centre ETE de l'INRS. Son suivi et tous ses enseignements dans le domaine du traitement des eaux ont été très formateurs pour moi. Dans la même lignée, j'aimerais remercier Ahmed Arab et Héla Rekik, respectivement post-doctorant et doctorante dans l'équipe du Professeur Drogui, avec qui j'ai travaillé étroitement sur l'intégration des matériaux que nous avons développés dans les réacteurs électro-oxydatifs.

J'adresse également ma gratitude à l'ensemble des membres du jury qui ont généreusement consacré leur temps à l'évaluation de cette thèse. Votre maîtrise incontestable et votre expertise pointue des sujets abordés sont de précieux atouts qui confèrent à ce travail toute sa légitimité.

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe technique du groupe "NanoMat" ainsi que ceux des autres groupes de recherche que j'ai eu l'occasion de solliciter. Rien n'égale l'apprentissage par l'exemple, j'ai appris avec vous comment identifier des pièces défectueuses, les réparer et/ou les remplacer dans des systèmes complexes. J'ai pu ainsi développer une confiance en mes capacités techniques pour faire face à divers problèmes techniques et les résoudre. Vous m'avez également formé sur un bon nombre d'appareils de caractérisations de matériaux, ce qui m'a permis de faire avancer mon projet de recherche. Vous l'avez fait avec une patience remarquable et une grande volonté de partager vos connaissances avec moi. Je vous en suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants que j'ai eu l'occasion de rencontrer à l'INRS-ÉMT. Les discussions avec vous ont toujours été très intéressantes. Échanger avec vous sur nos divers projets de recherches mutuels a été fort enrichissant pour moi. Vos avis extérieurs m'ont énormément aidé.

Finalement, il me reste à remercier toutes les personnes proches de moi qui me posent tout le temps la même question : « C'est bientôt terminé ta thèse ? » ou encore : « Est-ce que tu as fini d'écrire ton document ...? ». Eh bien, les amis, c'est bientôt fini ! Ma détermination est en partie grâce à vous, car nos moments ensemble m'ont vraiment permis de décompresser, que ce soit autour d'un repas, d'un verre, d'un café ou durant nos courses à pied habituelles. Le temps passé avec vous me donnait la force de continuer sans relâche.

Pour finir, merci à ma famille. Merci pour votre compréhension quant à mon choix de faire de longues études loin de notre petit village d'Échallon et de notre belle France. À ma sœur Erika et à mon frère Mickaël, qui ont chacun accueilli des petits garçons au cours des dernières années ! Maxence, Valentin et Martin, vous grandissez trop vite et loin de moi, mais Tonton du Canada est prêt à vous faire découvrir ce beau pays dans quelques années, si vos parents respectifs sont d'accord, bien sûr ! Papy Jean, même si je suis loin physiquement, j'ai toujours une grosse pensée pour toi.

Merci à mes parents, qui n'ont jamais cessé de me témoigner un soutien sans limites. L'éducation que vous m'avez donnée et les valeurs que vous m'avez transmises m'ont permis de grandir. Vous m'avez toujours fait confiance et laissé voler de mes propres ailes. Tout cela m'a permis de devenir l'homme que je suis aujourd'hui, et je ne vous en remercierai jamais assez.

I finally extend my thanks to the person who shares my life, Nicole. Your love and constant, unwavering support have been a great help to me over the past few years. You mean so much to me, and I wish you the same success with your own PhD. You know I'll always be there for you, as you've been for me.

RÉSUMÉ

De nos jours, l'ensemble de la population devrait avoir accès à une eau de bonne qualité et en quantité suffisante. Cependant, avec le développement industriel, de nouveaux types de polluants organiques persistants (POPs), tels que les substances per- et poly-fluoroalkylées (PFAS), ont fait leur apparition dans l'eau que nous consommons quotidiennement. De plus, dans certaines régions du monde, l'accès à l'eau potable en quantité suffisante est limité pour des raisons géographiques, climatiques ou politiques. Il est donc nécessaire, non seulement, de développer des technologies efficaces afin de dégrader les polluants présents dans l'eau, mais également d'offrir de l'eau potable à un plus grand nombre de personnes. Parmi les approches qui contribuent à répondre à cet objectif, nous pouvons citer (i) l'électro-oxydation-catalytique avancée (ECA), qui offre une perspective très intéressante pour la dégradation des PFAS sans ajout d'additifs chimiques, ou encore (ii) les technologies de dessalement de l'eau de mer par évaporation. Le développement de ces procédés de traitement et de production d'eau potable nécessite la mise au point de matériaux spécifiques et performants. En effet, pour ce type d'applications, les matériaux utilisés doivent répondre à plusieurs critères : (i) être efficaces pour assurer une dégradation optimale des polluants ou une production d'eau suffisante ; (ii) être abordables afin de permettre une large adoption des technologies ; (iii) être chimiquement stables pour garantir leur durabilité ; (iv) être non polluants afin de ne pas introduire de nouvelles substances nocives ; et (v) enfin, présenter une bonne conductivité électrique (critère essentiel dans le cas de l'ECA) pour assurer une bonne circulation du courant dans le procédé électrochimique.

Au cours des dernières décennies, les matériaux appartenant à la famille des oxydes de titane ont suscité un grand intérêt dans divers domaines d'application en raison de leurs propriétés photo-catalytiques fort attrayantes, de leur abondance, de leur stabilité chimique et de leur non-toxicité. Plus particulièrement, les phases sous-stœchiométriques du dioxyde de titane, connues sous le terme de « phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) », sont fort intéressantes pour les applications électrochimiques et/ou photothermiques ; la composition Ti_4O_7 étant celle qui présente la plus grande conductivité électrique (qui est quasi-métallique). Durant ce projet de thèse, nous avons élaboré des couches minces de Ti_4O_7 , sous différentes formes et avec différentes nano/microstructures, en utilisant aussi bien des procédés assistés par plasma que par anodisation chimique. Une fois les couches de Ti_4O_7 élaborées, elles ont été caractérisées systématiquement et leur potentiel applicatif évalué aussi bien comme anode dans des procédés ECA que pour la photoconversion. Ces deux applications visent respectivement la décontamination des eaux contenant des PFAS et la production de vapeur d'eau par photothermie.

Dans un premier temps, des anodes consistant en des revêtements de Ti_4O_7 ($\sim 100 \mu\text{m}$ d'épais) sur des substrats de Ti, ont été produites par projection de poudres par torche à plasma (PTP). Après leurs caractérisations physico-chimiques, ces électrodes ont été intégrées dans un réacteur d'électro-oxydation-catalytique avancée (ECA) pour la dégradation des PFAS. Les résultats de dégradation, obtenus sur des eaux synthétiques et réelles, montrent que plus de 98 % des PFAS ont été dégradés après 3 heures de traitement, en appliquant un courant de 50 mA.cm^{-2} . De plus, une étude de vieillissement accéléré de ces électrodes (PTP- Ti_4O_7) a démontré que ces dernières sont très stables dans le temps, avec une durée de vie de 75 jours d'opération continue en conditions normales de dégradation de PFAS par ECA.

Parallèlement, nous avons développé un procédé plasma-RF permettant la déposition par pulvérisation-magnétron (DPM) de couches plus minces de Ti_4O_7 (de l'ordre de 450 nm). En variant les différents paramètres du procédé DPM, en particulier la température du substrat (T_s) dans la gamme ($25 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$), nous avons identifié $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ comme la température optimale permettant d'obtenir des couches minces (DPM- Ti_4O_7) de Magnéli qui cristallisent dans la phase Ti_4O_7 pure, qui montrent une conductivité très élevée de 740 S.cm^{-1} , et une excellente efficacité de conversion photothermique de $\sim 74 \%$. La température maximale atteinte par la surface des films de Ti_4O_7 sous insolation solaire est de $54 \text{ }^\circ\text{C}$. Enfin, en caractérisant l'absorption optique de nos films de Ti_4O_7 , nous avons réussi à établir, pour la première fois, une corrélation linéaire entre leur efficacité de conversion photothermique et leur absorbance optique intégrée. Cette corrélation est fondamentale pour optimiser davantage la performance de photoconversion des films de Ti_4O_7 en augmentant leur absorbance optique sur tout le spectre solaire.

Enfin, forts des résultats de conversion photothermique des films de DPM- Ti_4O_7 et de la corrélation avec l'absorbance optique, nous avons développé un procédé d'élaboration d'électrodes de Ti_4O_7 nanostructurées (NS- Ti_4O_7) ayant une grande porosité (grande surface effective pour favoriser une plus grande absorption optique de la lumière). Ces électrodes de NS- Ti_4O_7 présentant une morphologie très poreuse ont été développées par anodisation de titane métallique (Ti), suivie d'étapes de recuit et de réduction sous atmosphère contrôlée. Nous avons étudié systématiquement l'effet de la température de réduction (T_{red}) dans un environnement réducteur à base d'hydrogène (dans la gamme $600 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$) et de l'épaisseur des nanostructures (T_{NS} entre 1.4 et $6.0 \mu\text{m}$) sur l'efficacité de photoconversion des NS- Ti_4O_7 . Nos résultats montrent que les NS- Ti_4O_7 ayant une longueur T_{NS} de $\sim 4 \mu\text{m}$ et réduits à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ montrent des conversions photothermiques impressionnantes de 96.9% . Sous insolation solaire, la température de surface atteinte par ces électrodes de NS- Ti_4O_7 est aussi élevée que $62.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces électrodes optimales de NS- Ti_4O_7 ont été utilisées pour évaluer leur capacité d'évaporation d'eau (pour des applications de dessalement, par exemple). Nos électrodes NS- Ti_4O_7 (trouées pour faciliter l'évacuation de la vapeur) ont montré ainsi une

capacité d'évaporation d'eau de $1.34 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, correspondant à une efficacité de conversion thermique d'évaporation de $\sim 83 \%$.

Ce travail de thèse démontre que des couches minces de Ti_4O_7 peuvent être élaborées sous différentes formes morphologiques et avec trois voies de synthèse différentes (i.e.; plasma-torche, plasma-RF-magnétron et par anodisation suivie de réduction thermique). La voie de synthèse pourrait ainsi être choisie en fonction de l'épaisseur/morphologie désirée et de l'application visée. Les propriétés de cristallinité, de conductivité électrique, d'efficacité électro-catalytique, de stabilité temporelle et de conversion photo-thermique, que nous avons pu démontrer dans le cadre de cette thèse, en font un candidat de choix pour de nombreuses applications. Nos résultats démontrent clairement la performance remarquable des couches minces de Ti_4O_7 dans deux cas de figures : (i) comme anode fonctionnelle pour la dégradation des PFAS par ECA, et (ii) comme électrode photothermique efficace pour le dessalement/purification d'eau par évaporation passive.

Mots clefs : Dépôt par pulvérisation-magnétron, projection de poudre par torche plasma, anodisation, nanostructuration, oxyde de titane, phases de Magnéli, Ti_4O_7 , électro-oxydation catalytique avancée, dégradation des polluants organiques persistants, per- et poly-fluoroalkyles, PFAS, matériaux photothermiques, photoconversion, dessalement.

ABSTRACT

Access to clean, safe, and sufficient water is a fundamental human right that should be guaranteed to all. However, industrial development has introduced new threats to water quality, including persistent organic pollutants (POPs), such as per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), which are increasingly detected in drinking water. Furthermore, many regions around the world still face limited access to potable water due to geographical, climatic, or political constraints.

It is therefore essential not only to develop effective technologies for degrading pollutants present in water but also to ensure the widespread supply of clean water to most of the population. Among the approaches that contribute to achieving this goal, advanced catalytic electro-oxidation (ACE) is a very promising approach for the degradation of PFAS without the addition of chemicals. On the other hand, seawater desalination technologies that rely on solar-heating-induced evaporation are highly desirable. The development of these water treatments requires the development of specific and high-performance materials. Indeed, for these applications, the material to be used must meet several criteria: (i) effective to ensure optimal pollutant degradation or sufficient water production ; (ii) affordable to allow for wide adoption of the technologies ; (iii) chemically stable to guarantee their durability ; (iv) non-polluting to avoid the introduction of new toxic substances ; and (v) finally, good electrical conductor (an essential criterion in the case of ACE) to ensure good current flow in the electrochemical process.

Over the past few decades, materials belonging to the titanium oxide family have attracted great interest for various applications due to their very attractive photocatalytic properties, abundance, chemical stability, and non-toxicity. More particularly, sub-stoichiometric phases of titanium dioxide, known as "Magnéli phases ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)", are highly interesting for electrochemical and/or photothermal applications; Ti_4O_7 being the most conductive (almost metallic) of the whole Magnéli phase compositions. In context of this thesis project, we developed Ti_4O_7 thin films under different forms and with various nano/microstructures, using both plasma-assisted and chemical anodization processes. Once the Ti_4O_7 layers were produced, they were systematically and finely characterized, and their application potential was demonstrated in two relevant areas, namely (i) as anodes in ACE process for PFAS degradation in both synthetic and real industrial waters, and (ii) as light absorbing substrates for photoconversion and water vapor production.

Initially, anodes consisting of Ti_4O_7 coatings ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ thick) on Ti substrates were produced by means of plasma torch powder spraying (PTPS). After their physicochemical characterization, these electrodes were integrated into an advanced catalytic electro-oxidation (ACE) reactor for PFAS degradation.

The degradation results, obtained on synthetic and real waters, show that over 98 % of PFAS were degraded after 3 hours of treatment, when applying a current of 50 mA.cm^{-2} . Moreover, an accelerated aging study of these PTP-Ti₄O₇ electrodes demonstrated that our anodes are highly stable (chemically and electrically) over time. Their lifetime was estimated to 75 days of continuous (24/7) operation under normal PFAS degradation conditions using the ACE process.

On the other hand, we developed an RF-plasma process for the magnetron sputtering deposition (MSD) of thinner Ti₄O₇ films (~450 nm). By varying the different parameters of the MSD process, particularly the substrate temperature (T_s) in the range of (25 – 650 °C), we identified $T_s = 500 \text{ °C}$ as the optimal temperature for obtaining pure-Magnéli phase-Ti₄O₇ films, exhibiting a very high conductivity of 740 S.cm^{-1} and an excellent photothermal conversion efficiency of ~74 %. The maximum temperature reached by the surface of the Ti₄O₇ films under solar insolation is 54 °C. Finally, by characterizing the optical absorption of our Ti₄O₇ films, we succeeded in establishing, for the first time, a linear correlation between their photothermal conversion efficiency and their integrated optical absorbance. This fundamental correlation has led us to further optimization of the photoconversion performance of Ti₄O₇ films by increasing their optical absorbance via the nanostructuration of their surface.

Finally, in the perspective of enhancing the optical absorbance of Ti₄O₇ films, we have developed and optimized an electrochemical process for the fabrication of nanostructured Ti₄O₇ (NS-Ti₄O₇) electrodes with high porosity. These NS-Ti₄O₇ electrodes, were developed by anodization of metallic titanium (Ti), followed by thermal annealing under H₂ atmosphere. We have systematically studied the effect of the reduction temperature (T_{red} , in the 600 °C - 1050 °C range) and the thickness of the nanostructured coatings (T_{NS} , in the 1.4 - 6.0 μm range) on the photoconversion efficiency of NS-Ti₄O₇. Our results have pointed out that NS-Ti₄O₇ with a T_{NS} of ~4 μm and annealed at 900 °C exhibit an impressive photothermal conversion efficiency of up to 96.9 %. Under solar insolation, the surface temperature of these NS-Ti₄O₇ electrodes reached 62.5 °C. These optimal NS-Ti₄O₇ electrodes were used to evaluate their water evaporation capacity and shown a water evaporation capacity of $1.34 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, corresponding to a thermal evaporation efficiency of 83 %.

This thesis work has demonstrated that Ti₄O₇ films of can be produced in various morphological forms using three different elaboration methods, namely plasma-torch, RF-plasma-magnetron, and anodization followed by thermal reduction. The choice of the synthesis route can thus be chosen according to the requirements (in terms of crystallinity, morphology, physico-chemical properties, allocated costs, etc.) of the targeted application. The Ti₄O₇ films developed here exhibit favorable properties, including high crystallinity, good electrical conductivity, high chemical stability in electrolyte solution, excellent electro-catalytic efficiency, and impressive photothermal conversion efficiency. All these properties position the

Ti₄O₇ films as a highly promising material for various applications. Our results clearly highlight the remarkable performance of Ti₄O₇ thin films as functional anodes for PFAS degradation via ACE and as effective photothermal electrodes for water desalination and purification through passive evaporation.

Keywords: magnetron sputtering deposition, plasma torch powder spraying, anodization, nanostructuring, titanium oxide, Magnéli phases, Ti₄O₇, advanced catalytic electro-oxidation, degradation of persistent organic pollutants, per- and poly-fluoroalkyl substances, PFAS, photothermal materials, photoconversion, desalination.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	IX
TABLE DES MATIÈRES.....	XIII
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES TABLEAUX	XXI
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
CHAPITRE 1 État de l’art sur les phases de Magnéli.....	6
1.1 Historique	6
1.2 Structure cristalline	8
1.3 Propriétés.....	9
1.3.1 Conductivité électrique.....	9
1.3.2 Propriétés électrochimiques.....	10
1.3.3 Propriétés photothermiques	12
1.4 Fabrications du Ti_4O_7	12
1.4.1 Morphologies variées	12
1.4.2 Réductions carbothermiques.....	14
1.4.3 Réductions gazeuses	14
1.4.4 Réductions métalliques.....	15
1.4.5 Synthèses liquides.....	15
1.4.6 Procédés plasmas	15
1.5 Applications du Ti_4O_7	16
1.5.1 Traitement des eaux	17
1.5.2 Photothermie.....	18
1.5.3 Autres applications	20
CHAPITRE 2 Le Ti_4O_7 pour le traitement des eaux.....	22
2.1 Contexte de l’eau potable dans le monde.....	22
2.1.1 Répartition de la ressource	22
2.1.2 Consommation de la ressource.....	24
2.1.3 Les polluants persistants : cas des PFAS	25
2.1.4 Méthodes de traitements des PFAS	27
2.2 Traitement des eaux par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA).....	28
2.2.1 Principe.....	28
2.2.2 Matériaux des électrodes	28
2.3 Production d’eau douce par photothermie	29
2.3.1 Principe.....	29

2.3.2	Mécanismes photothermiques	30
2.3.3	Matériaux photothermiques	31
CHAPITRE 3 Les anodes de Ti_4O_7 synthétisées par projection de poudres par torche à plasma pour la dégradation des PFAS		32
3.1	Élaboration des anodes de Ti_4O_7	33
3.1.1	Principe de la PTP	33
3.1.2	Fabrication des anodes PTP- Ti_4O_7	34
3.1.3	Caractérisation de la poudre de Ti_4O_7	34
3.2	Caractérisations des anodes PTP- Ti_4O_7	37
3.3	Performances de dégradation ECA	40
3.3.1	Principe de l'ECA.....	40
3.3.2	Évaluation de la production d'espèces oxydatives	41
3.3.3	Dégradation sur des PFAS synthétiques	44
3.3.4	Dégradation sur des eaux réelles polluées	47
3.4	Évaluation de la durée de vie des anodes PTP- Ti_4O_7	48
3.5	Conclusion.....	50
CHAPITRE 4 Les couches minces de Ti_4O_7 produites par déposition par pulvérisation-magnétron pour la photothermie		52
4.1	Élaboration des couches minces de Ti_4O_7	52
4.1.1	Déposition de couches minces par pulvérisation-magnétron (DPM)	52
4.1.2	Protocole de fabrication des DPM- Ti_4O_7	54
4.1.3	Caractérisation de la cible de Ti_4O_7	55
4.2	Effet de T_s sur la structure et les propriétés des films de DPM- Ti_4O_7	56
4.2.1	Propriétés morphologiques et structurales.....	56
4.2.2	Propriétés électriques.....	60
4.2.3	Propriétés optiques et photoréponse	61
4.3	Propriétés photothermiques.....	64
4.3.1	La conversion photothermique externe (η_{ext})	64
4.4	Conclusion.....	69
CHAPITRE 5 Nanostructures de Ti_4O_7 élaborées par anodisation et réduction thermique pour des applications photothermiques.....		70
5.1	Élaboration des nanostructures de Ti_4O_7 (NS- Ti_4O_7)	71
5.1.1	Principe de l'anodisation	71
5.1.2	Mécanisme de l'anodisation	73
5.1.3	Transformation du TiO_2 en Ti_4O_7	74
5.2	Protocole de fabrication des NS- Ti_4O_7	74
5.2.1	L'anodisation	74
5.2.2	Traitements thermiques	75

5.3	Caractérisations des NS-Ti ₄ O ₇	76
5.3.1	Propriétés morphologiques et de croissance.....	76
5.3.2	Effet de la température de réduction sur la structure cristalline des NS.....	78
5.3.3	Effet de la durée de la réduction thermique (D_{red}).....	80
5.4	Propriétés optiques et photothermiques des NS-Ti ₄ O ₇	81
5.4.1	Effet de l'épaisseur des NS (T_{NS}).....	81
5.4.2	Effet de la température de réduction (T_{red})	86
5.5	Application des films de NS-Ti ₄ O ₇ pour l'évaporation d'eau par photothermie	89
5.5.1	Dispositif expérimental.....	89
5.5.2	Résultats d'évaporation	91
5.6	Conclusion.....	94
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		96
LISTE DES PUBLICATIONS.....		100
BIBLIOGRAPHIE		102
ANNEXE 1 : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.....		112
ANNEXE 2 : ARTICLE 1.....		118
ANNEXE 3 : ARTICLE 2.....		130

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Nombre de publications comportant « Magnéli » (orange) et/ou « Ti ₄ O ₇ » (bleu) dans le texte d'après une recherche sur app.dimensions.ia (d'après leur base de données, recherche effectuée en 2025).	7
Figure 1.2 : Structure du; (a) TiO ₂ -rutile et (b) Ti ₄ O ₇ - Adaptée de Walsh <i>et al.</i> [11], avec l'autorisation de l'éditeur.	8
Figure 1.3 : Évolution de la conductivité électrique en fonction des différentes phases de Ti _n O _{2n-1} .	9
Figure 1.4 : Fenêtre électrochimique de; (a) différentes électrodes dans une électrolyte d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) et (b) d'une électrode de Ti ₄ O ₇ dans différente solution aqueuses acides, neutres et basiques - Issues de Walsh <i>et al.</i> [11] et Liu <i>et al</i> [34], avec l'autorisation de l'éditeur.	11
Figure 1.5 : Exemples de Voltampérométrie cyclique de; (a) une anode de Pt/Ti ₄ O ₇ et une de Pt/C soumis à différents voltages (1.2, 1.4, 1.5 V) et (b) d'une anode de Ti ₄ O ₇ avant (bleu) et après 5000 cycles (rouge) dans un électrolyte de KOH (6M, entre -0.7 et +0.7 V vs. Hg/HgO, équivalent à -1.4 V et 0.1 V vs. RHE) - Issues de Ioroi <i>et al.</i> [35] et Li <i>et al</i> [36], avec l'autorisation de l'éditeur.	11
Figure 1.6 : Différentes morphologies des phases de Magnéli.	13
Figure 1.7 : Images MEB de différentes morphologies de Ti ₄ O ₇ ; (a) poudre pressée, (b) tiges, (c) nanotubes et (d) core-shell – Issues de Li <i>et al.</i> [36], Zhang <i>et al.</i> [39], Geng <i>et al.</i> [45] et Takimoto <i>et al</i> [43], avec l'autorisation de l'éditeur.	13
Figure 1.8 : Exemple d'utilisation du Ti ₄ O ₇ pour la dégradation de polluants - Issue de Wang <i>et al.</i> [14], avec l'autorisation de l'éditeur.	17
Figure 1.9 : Illustration du procédé de production d'eau douce par évaporation photothermique directe (couplé avec une polarisation de 3 V) de l'eau de mer en utilisant une électrode de Ti ₄ O ₇ . Issue de Qui <i>et al.</i> [38], avec l'autorisation de l'éditeur.	20
Figure 2.1 : Proportions d'eau salée et douce dans le monde.	23
Figure 2.2 : Répartition de la ressource en eau douce dans le monde par pays en m ³ .hab ⁻¹ .an ⁻¹ – (Données de FAO AQUASTAT, carte crée avec Datawapper).	23
Figure 2.3 : Différentes molécules appartenant à la famille des PFAS.	26
Figure 2.4 : Liste des techniques de séparation et de dégradation des PFAS.	27
Figure 2.5 : Représentation schématique d'un procédé électro-oxydation-catalytique avancée (ECA).	28
Figure 2.6 : Représentation schématique de la conversion photothermique.	30
Figure 3.1 : Schéma du principe d'une torche à projection plasma.	33
Figure 3.2 : Illustration du système de dépôt par PTP consistant en un bras robotique muni d'une torche à plasma qui permet de projeter la poudre sur les substrats à revêtir.	34
Figure 3.3 : Spectre typique DRX de la poudre de Ti ₄ O ₇ utilisée pour produire les revêtements de Ti ₄ O ₇ par PTP.	35
Figure 3.4 : Spectres Raman de la poudre de Ti ₄ O ₇ analysée avec des intensités croissantes de 1, 10 et 100 % de la puissance totale du laser incident à 532 nm.	36
Figure 3.5 : Spectre ATG typique de la poudre de Ti ₄ O ₇ utilisée dans le procédé PTP.	37
Figure 3.6 : Spectre DRX typique d'un revêtement de PTP-Ti ₄ O ₇ d'une épaisseur de 105 µm.	38
Figure 3.7 : Spectre Raman typique d'un revêtement de PTP-Ti ₄ O ₇ d'une épaisseur de 105 µm.	39

Figure 3.8 : Image MEB des revêtements de $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$; (a) en coupe et (b-d) en surface à différents grossissements.	39
Figure 3.9 : Photos des anodes de Ti_4O_7 sur des substrats de Ti; (a) anode pleine rectangulaire de $4 \times 9 \text{ cm}^2$, (b) anode grille rectangulaire de $4 \times 9 \text{ cm}^2$ et (c) anode grille circulaire de 12 cm de diamètre.	40
Figure 3.10 : (a) Design 3D du réacteur ECA et (b) photo du réacteur fabriqué avec ses 2 anodes PTP- Ti_4O_7 (vert) et ses 3 cathodes de graphite (rouge).	41
Figure 3.11 : Évolution de la concentration en RNO lors de sa dégradation à différentes densités de courant (10, 20, 30 et 50 mA/cm^2) pour l'anode PTP- Ti_4O_7 ; (a) pleine et (b) grille.	42
Figure 3.12 : Effet de la densité de courant sur la production de radicaux ($\text{OH}^\bullet$) lors de l'ECA avec l'anode PTP- Ti_4O_7 pleine (bleu) et grille (rose).	43
Figure 3.13 : Effet de la densité de courant sur la production de persulfates lors de l'ECA avec l'anode PTP- Ti_4O_7 pleine (bleu) et grille (rose).	44
Figure 3.14 : Variation du coefficient de transport de masse (k_m) en fonction de la densité de courant appliqué aux anodes PTP- Ti_4O_7 pleine (bleu) et grille (rose) lors de l'ECA dans une solution synthétique de; (a) PFOA et (b) PFOS.	45
Figure 3.15 : Variation de la concentration de; (a) PFOA et (b) PFOS en fonction de la densité de courant appliquée aux anodes PTP- Ti_4O_7 lors de l'ECA des deux solutions synthétiques distinctes ($[\text{PFOA}] = [\text{PFOS}] = 1 \text{ mg/L}$).	46
Figure 3.16 : Variations de la concentration de; (a) PFOA et (b) PFOS en fonction de la densité de courant appliquée aux anodes PTP- Ti_4O_7 lors de l'ECA des deux solutions synthétiques mélangées ($[\text{PFOA}] = [\text{PFOS}] = 1 \text{ mg/L}$).	47
Figure 3.17 : Taux de dégradation de différents PFAS lors de la dégradation par ECA sur des eaux réelles.	48
Figure 3.18 : Courbe typique pour le suivi du vieillissement accéléré d'une anode de PTP- Ti_4O_7 à une densité de courant appliquée de 150 mA/cm^2	49
Figure 4.1 : (a) Photo du plasma de la source DC de notre système de DPM et (b) schéma du principe de la pulvérisation-magnétron d'une cible de Ti_4O_7	53
Figure 4.2 : Schéma de principe illustrant le procédé de déposition par pulvérisation-magnétron (DPM).	55
Figure 4.3 : Spectres typiques; (a) DRX et (b) Raman de la cible de Ti_4O_7 utilisée comme source de matière dans notre procédé de DPM.	56
Figure 4.4 : (a) Spectres DRX et (b) calcul de la taille des cristallites, des dépôts de Ti_4O_7 à partir d'une cible-DPM- Ti_4O_7 (en bleu) à différentes T_s sur des substrats de Ti (en oranges).	58
Figure 4.5 : (a) Spectre Raman (b) et calcul de la largeur totale à mi-maximum (FWHM) du pic à 138 cm^{-1} , des dépôts de Ti_4O_7 à partir d'une cible-DPM- Ti_4O_7 (bleu) à différentes T_s	59
Figure 4.6 : Spectres; (a) DRX et (b) Raman des films de Ti_4O_7 déposés par DPM à $T_s = 500^\circ\text{C}$ sur des substrats de Silicium (noir), Titane (orange) et quartz (vert). Les spectres de la cible (bleu) sont également inclus dans les figures pour fin de comparaison.	60
Figure 4.7 : Variation de la conductivité électrique des films de DPM- Ti_4O_7 (déposés sur des substrats de Si et de quartz) en fonction de leur T_s	61
Figure 4.8 : Spectres de; (a) transmittance et (b) réflectance des films de DPM- Ti_4O_7 déposés sur des substrats de quartz en fonction de leur T_s	62

Figure 4.9 : (a) Comparaison des coefficients d'absorption (entre 300-1500nm) des films de DPM-Ti ₄ O ₇ déposé à différentes T_s , et (b) Variation du coefficient d'absorption intégré (I_{abs}) des films de DPM-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur T_s .	63
Figure 4.10 : (a) Courbe I-V du film de DPM-Ti ₄ O ₇ déposé à $T_s = 25^\circ\text{C}$ sous illumination d'une lampe UV et obscurité; et (b) Photoréponse des films de DPM-Ti ₄ O ₇ (à 5 V) en fonction de leur T_s .	64
Figure 4.11 : Émissivité spectrale des films de Ti ₄ O ₇ déposés sur Ti pour différentes températures de substrats.	65
Figure 5.1 : Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation du titane.	71
Figure 5.2 : Comparaison des images MEB de NTs-TiO ₂ formés avec les 3 générations d'électrolytes. Issues de Gong <i>et al.</i> [149], Macak <i>et al</i> [152] et Zhang <i>et al</i> [133], avec l'autorisation de l'éditeur.	72
Figure 5.3 : (a) Schéma montrant le transport des ions à travers la couche de TiO ₂ formée en présence d'ions F ⁻ , (b) courbe de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps lors de l'anodisation avec (—) et sans (- -) la présence de F ⁻ .	73
Figure 5.4 : Illustration schématique des différentes étapes de synthèse des NS-Ti ₄ O ₇ .	76
Figure 5.5 : (a) Image MEB typique de la couche de NTs-TiO ₂ formée sur le substrat de Ti (vue en perspective globale), (b) vue transverse (plus rapprochée) des réseaux de NTs-TiO ₂ , et (c) vue du dessus du réseau des NTs-TiO ₂ (à plus fort grossissement).	77
Figure 5.6 : Images MEB (en vues de profil et de dessus, respectivement) de la couche de NT-TiO ₂ recuite sous H ₂ (10 %) / N ₂ (90 %) à $T_{red} = 600^\circ\text{C}$ (a-b), 900°C (c-d), 950°C (e-f), et 1000°C (g-h).	77
Figure 5.7 : Variation de l'épaisseur de la couche de NS-Ti ₄ O ₇ (réduit à $T_{red} = 900^\circ\text{C}$) en fonction de la durée d'anodisation initiale permettant la formation des nanotubes.	78
Figure 5.8 : (a) Spectres DRX des NS-Ti ₄ O ₇ réduit à différentes températures (600-1050 °C), (b) variation de la taille des cristallites des pics principaux de la phase Ti ₄ O ₇ en fonction de T_{red} .	79
Figure 5.9 : Spectres Raman des NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de la température de recuit de réduction (T_{red}).	80
Figure 5.10 : (a) Spectres DRX des NS-Ti ₄ O ₇ réduit durant des temps de recuit variant de 60 à 360 min, (b) Variation de la taille des cristallites de Ti ₄ O ₇ en fonction de D_{red} .	81
Figure 5.11 : (a) Spectres Raman des NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de la durée de réduction (D_{red}), (b) variation de la FWHM en fonction de D_{red} .	82
Figure 5.12 : Comparaison des morphologies des films de NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de T_{NS} .	82
Figure 5.13 : (a) Spectres de réflectance des films de NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur épaisseur (T_{NS}), (b) les coefficients d'absorption des films de NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur épaisseur sur la plage spectrale (300-1500 nm), et (c) Variation du coefficient d'absorption intégré (I_{abs}) des NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur T_{NS} .	83
Figure 5.14 : (a) Profil de température des NS-Ti ₄ O ₇ ayant des longueurs de NS différentes ($T_{NS} = 1.4 - 6.0\ \mu\text{m}$) réduites à $T_{red} = 900^\circ\text{C}$, (b) Efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}) des NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur T_{NS} .	84
Figure 5.15: Variation linéaire de η_{ext} en fonction de I_{abs} pour les NS-Ti ₄ O ₇ ayant des épaisseurs T_{NS} variant de 1.4 à 6.0 μm .	85
Figure 5.16 : Spectres de; (a) réflectance, (b) de coefficient d'absorption (entre 300-1500 nm) des NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de T_{red} , et (c) Évolution du coefficient d'absorption intégré (I_{abs}) en fonction de T_{red} .	86

Figure 5.17 : (a) Profils de température des films de NS-Ti ₄ O ₇ (ayant une épaisseur de $4.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$) produits à différentes T_{red} (i.e.; 600 – 1050 °C), et (b) variation de l'efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}) des films de NS-Ti ₄ O ₇ en fonction de leur T_{red} .	87
Figure 5.18 : Variation linéaire de η_{ext} des films de NS-Ti ₄ O ₇ , réduits à différentes T_{red} , en fonction de leur absorption optique intégrée (I_{abs}).	88
Figure 5.19 : Schéma illustratif du montage expérimental utilisé pour évaluer l'efficacité d'évaporation d'eau des échantillons de NS-Ti ₄ O ₇ .	90
Figure 5.20 : Photos des plaques de Ti (2.5 x 2.5 cm ²), pleines et trouées avec et sans revêtement de NS-Ti ₄ O ₇ , qui ont été utilisées pour l'évaporation d'eau par photothermie.	91
Figure 5.21 : (a) Courbes d'évaporation d'eau en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire (AM1.5) pour les différentes épaisseurs des films de NS-Ti ₄ O ₇ , tout en les comparant avec l'exposition directe de l'eau, du ruban de papier ou du substrat de Ti-nu, (b) les valeurs de η_{vap} pour les différents échantillons, après 60 min d'illumination solaire.	92
Figure A1 : Schéma du principe de la diffraction respectant la loi de Bragg.	112
Figure A2 : Effets de diffusion impliqués dans la spectroscopie Raman.	114
Figure A3 : Différentes formes de signaux produits par le faisceau d'électrons incident dans un microscope électronique à balayage (MEB).	116
Figure A4 : Schéma illustrant le principe d'un analyseur thermogravimétrique (ATG).	117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Paramètres de mailles des phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) les plus communes, pour une valeur de n allant de 4 à 8.....	9
Tableau 1.2 : Liste de différents matériaux photothermiques avec leurs propriétés de conversion photothermiques d'évaporation et externe.	19
Tableau 5.1 : Comparaison de la performance photothermique (Temp. max., η_{vap} , Taux d'évap. et η_{ext}) des matériaux les plus rapportés dans la littérature.	89

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG : Analyse thermogravimétrique
DPM : Dépôt par pulvérisation-magnétron
DPMR : Dépôt par pulvérisation-magnétron réactive
 D_{red} : Durée de réduction
DRX : Diffraction des rayons-X
ECA : Électro-oxydation-catalytique avancée
 T_{NS} : Épaisseur des nanostructures
EPT : Efficacité de photo-conversion thermique
 η_{ext} : Conversion photothermique externe
 η_{vap} : Conversion photothermique de vaporisation
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
LSPR : Résonance de plasmons de surface localisés
MEB : Microscope électronique à balayage
MNH : Hexahydraté de magnésium
NPs : Nanoparticules
NS : Nanostructures
NTs : Nanotubes
OMT : Oxydes de métaux de transitions
PFAS : Per- et poly-fluoroalkyles
POPs : Polluants organiques persistants
PTP : Projection de poudres par torche plasma
 T_{red} : Température de réduction
 T_s : Température du substrat
UV-Vis : Spectroscopie UV-Visible
RCT : Réaction carbothermique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, les questions environnementales sont plus que jamais présentes dans le débat public, et cela est vrai aux quatre coins du monde. Qu'il s'agisse des représentants politiques, des chercheurs ou des citoyens, tous sont concernés par les défis environnementaux qu'il faudra affronter dans les prochaines années et décennies. Dans ce contexte, où la forte utilisation des énergies fossiles est la cause principale des maux de la planète Terre, une composante essentielle n'est pas à négliger : il s'agit de l'eau. En effet, cette ressource vitale, recouvrant environ 71 % de la surface de la Terre, doit être protégée. Qu'il s'agisse des eaux océaniques ou des réservoirs d'eau douce contaminés par divers polluants nocifs pour la biodiversité, cette ressource doit être protégée. Les changements climatiques créent des tensions géopolitiques, et la crise de l'eau peut être un autre facteur de ces tensions. C'est pourquoi il est nécessaire de veiller sur cette ressource en mettant en place des actions, en commençant par réduire nos émissions de polluants chimiques dans les réserves aquifères ou en innovant afin de dégrader les polluants déjà présents. Il est également crucial de trouver de nouvelles technologies à faible consommation énergétique afin d'offrir un accès équitable à l'eau. Le domaine du traitement et de la production d'eau est en perpétuelle évolution afin de rendre l'eau consommée par les usagers d'une qualité irréprochable et en quantité suffisante. Ces deux axes, la qualité et la disponibilité de l'eau, seront abordés dans le cadre des travaux de cette thèse.

Le premier axe, concernant la qualité de l'eau dans les pays développés, montre que l'eau acheminée dans les habitations est souvent de bonne qualité. Cependant, de nouveaux types de polluants organiques persistants (POPs) apparaissent. Ces molécules peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, notamment celle des nourrissons (perturbateurs endocriniens). Souvent, ces dernières ne sont pas éliminées par les traitements standards des eaux, car elles sont difficiles à cibler et sont présentes en faibles concentrations, sans pour autant être inoffensives. De nombreuses technologies existent et sont efficaces pour éliminer ces molécules persistantes. Néanmoins, il est difficile d'appliquer ces technologies à l'échelle industrielle et à des coûts de traitement raisonnable. Les procédés d'électro-oxydation-catalytique avancée (ECA), étant donné leur simplicité, présentent des avantages indéniables en termes de coût et d'efficacité. Des réactions se produisent à la surface des électrodes, permettant la production de radicaux oxydants et fortement réactifs qui vont dégrader, voire minéraliser les POPs présents dans l'eau. Les électrodes utilisées dans les procédés ECA doivent être efficaces, peu coûteuses, non polluantes, présenter de bonnes propriétés électroniques et être stables chimiquement. Les électrodes en diamant dopé au bore (boron-doped diamond, BDD) sont parmi les plus efficaces sur le marché, mais leur coût de fabrication

élevé freine leur exploitation à grande échelle. D'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux capables de remplacer ces électrodes.

Le deuxième axe concerne l'accès équitable à une quantité d'eau minimale afin d'assurer une hydratation, une alimentation et une hygiène décentes. Malheureusement, la répartition de l'eau douce est inégale à travers le globe. Afin d'offrir un accès à l'eau douce en quantité suffisante aux populations vivant dans des régions où le stress hydrique est important, l'une des solutions consiste à produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou des eaux saumâtres par des procédés de dessalement. Le dessalement par osmose inverse est une des approches les plus répandues dans certains pays pour produire de l'eau douce. Cependant, ce type de technologie peut être très énergivore et complexe à installer, ce qui représente un frein pour certains pays moins développés. Néanmoins, des technologies de dessalement par photothermie existent. Elles utilisent la chaleur du soleil afin de chauffer l'eau salée, qui, une fois transformée en vapeur, est condensée et récupérée pour obtenir de l'eau douce. Cette technique est simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et passive. Pour ce faire, il est essentiel d'avoir accès à des matériaux capables d'absorber la lumière solaire et de la convertir efficacement en chaleur.

Les matériaux à base de dioxyde de titane (TiO_2) sont alors apparus comme des candidats de choix pour les applications dégradation des polluants par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA) et pour le dessalement par photothermie. Plus particulièrement, les oxydes de titane sous-stœchiométriques, connus sous le terme de phases de Magnéli, présentent un grand intérêt. Les phases de Magnéli ont été identifiées dès les années 1960, et sont définies comme des dioxydes de titane qui présentent un certain nombre de vacances d'oxygène. Leur composition suit la formule générique : $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 10$). Parmi les phases de Magnéli, le Ti_4O_7 est celle qui suscite le plus d'intérêt, car elle présente une conductivité électrique très élevée, une grande stabilité chimique, et ont une forte résistance à la corrosion. Alors que les matériaux à base de Ti_4O_7 ont déjà fait leur place pour certaines applications électrochimiques, grâce à la combinaison des propriétés sus-énumérées, leurs propriétés photothermiques sont cependant beaucoup moins connues et ont été peu étudiées jusqu'à présent. Or, la capacité du Ti_4O_7 à absorber la lumière du soleil et à la transformer efficacement en chaleur peut s'avérer très pertinente pour des applications de traitement des eaux polluées par évaporation et de dessalement. Jusqu'à présent, les électrodes de Ti_4O_7 ont été préparées sous forme de pastilles de poudre pressée. En raison de la nature même de ces pastilles pressées, il n'est pas possible d'en fabriquer des échantillons de grandes tailles et encore moins d'avoir un contrôle précis de leur nanostructure.

Dans cette thèse, nous nous sommes donné le défi d'élaborer des revêtements de Ti_4O_7 en couches minces sur différents substrats, en utilisant différentes voies de synthèse. Les couches minces ainsi réalisées ont été finement caractérisées par une batterie de techniques de caractérisation afin de mieux cerner leur

nano/microstructure et de la corrélérer avec leurs propriétés physico-chimiques d'intérêt. Enfin, les matériaux élaborés (sous les conditions de synthèse optimales) ont été intégrés dans des dispositifs fonctionnels pour évaluer et optimiser leur performance pour la dégradation des PFAS par ECA, ainsi que leur capacité d'évaporation d'eau par photothermie. L'atteinte de cet objectif global de la thèse passe par la réalisation des cinq (5) objectifs spécifiques suivants :

L'objectif premier de ce projet de thèse est d'être en mesure d'élaborer des revêtements de Ti_4O_7 en utilisant trois (3) différentes techniques de synthèse ou de dépôt. Ces techniques fabrication sont : (i) la projection de poudres par torche à plasma (PTP) qui permet d'obtenir des revêtements robustes et épais (de l'ordre de $\sim 100\ \mu\text{m}$) de Ti_4O_7 (PTP- Ti_4O_7) ; (ii) la déposition par pulvérisation-magnétron (DPM) qui produit des couches minces de Ti_4O_7 ayant une épaisseur de $\sim 450\ \text{nm}$ (DPM- Ti_4O_7) ; et (iii) la nanostructuration par anodisation des feuilles de titane métallique suivie de réduction thermique qui permet d'obtenir des revêtements de Ti_4O_7 nanostructurés de plusieurs microns d'épais (NS- Ti_4O_7), qui sont solidaire du substrat sous-jacent. Ces différentes approches d'élaboration offrent la possibilité de réaliser des revêtements de Ti_4O_7 sur différents substrats sans limitations au niveau de la taille et/ou de la forme. Les revêtements de Ti_4O_7 ainsi produits par ces 3 techniques différentes ont montré une grande pureté cristalline, une excellente conductivité électrique, une forte stabilité chimique et de grandes surfaces effectives. Alors qu'un nombre limité d'articles ont rapporté l'élaboration des films de Ti_4O_7 par PTP ou par anodisation/réduction, il faut souligner que nous sommes les premiers à déposer des couches minces de Ti_4O_7 de haute qualité par DPM à partir d'une cible pure de Ti_4O_7 .

Le deuxième objectif consiste, pour chaque technique de synthèse du Ti_4O_7 , à optimiser les paramètres d'élaboration afin d'obtenir des revêtements de Ti_4O_7 présentant les propriétés structurales, optiques, électriques et photothermiques les plus intéressantes. Pour ce faire, lors de la PTP, la nature de la poudre initiale, le gaz vecteur (sa concentration et son débit), ainsi que la distance entre la buse et les substrats ont été optimisés. Pour le procédé de DPM, la température des substrats (T_s), la puissance de déposition, la pression partielle des gaz et le temps de déposition ont été variés. Enfin, pour les revêtements NS- Ti_4O_7 , les effets combinés de l'épaisseur des NS (T_{NS} , via la durée d'anodisation), la température de réduction (T_{red}) et la durée du traitement thermique (D_{red}), ainsi que le débit et la concentration de l'agent réducteur (H_2) ont été systématiquement étudiés.

Le troisième objectif est d'étudier la structure, la morphologie ainsi que les propriétés des diverses couches minces et revêtements produits. Pour ce faire, de nombreuses techniques de caractérisations de matériaux ont été utilisées. Celles-ci incluent la diffraction des rayons-X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible (UV-VIS) et la spectroscopie Raman. Les mesures de conductivité électrique, de production d'espèces

oxydantes, et de propriétés photothermiques des films de Ti_4O_7 complètent le tableau. L'objectif étant de cerner le plus finement possible la nano/microstructure des films et de pouvoir les corrélérer avec leurs propriétés macroscopiques.

Le quatrième objectif est d'intégrer les électrodes de Ti_4O_7 produites par PTP dans un réacteur ECA et d'évaluer leur efficacité pour la dégradation des PFAS dans l'eau. Dans un premier temps, les essais électro-catalytiques ont été menés sur des eaux polluées synthétiques préparées au laboratoire. Dans un second temps, l'efficacité du traitement a été étudiée sur des eaux polluées réelles qui ont été prélevées dans des sites stratégiques présentant des concentrations relativement élevées de PFAS, et ce, en étroite collaboration avec nos partenaires industriels Sanexen et Rio-Tinto-Fer et Titane (RTIT).

Le cinquième objectif visait à démontrer la capacité des revêtements de Ti_4O_7 produits par DPM et par nanostructuration à absorber le rayonnement solaire et à le convertir en chaleur. De tels revêtements photothermiques sont fort pertinents pour les applications de production de vapeur d'eau pour la décontamination ou pour le dessalement.

Cette thèse est structurée en cinq (5) chapitres. Les deux premiers chapitres résument les connaissances de base par le biais d'une revue de littérature sur les phases de Magnéli, et plus particulièrement le Ti_4O_7 . Ils dresseront également un état des lieux de la situation mondiale actuelle concernant l'accès à une eau potable de qualité et en quantité suffisante. Le chapitre 3 est consacré à la fabrication de revêtements de Ti_4O_7 par projection de poudres par torche à plasma (PTP- Ti_4O_7), à la caractérisation des anodes ainsi obtenues, à leur performance de dégradation et à leur stabilité dans le temps. Le chapitre 4 porte sur les couches minces de Ti_4O_7 produites par déposition par pulvérisation-magnétron (DPM- Ti_4O_7), leurs caractérisations et l'évaluation de leurs propriétés photothermiques. Une corrélation linéaire entre l'efficacité de photoconversion des films de DPM- Ti_4O_7 et leur absorbance optique intégrée a été établie pour la première fois. Enfin, le chapitre 5 traitera de l'élaboration de revêtements de Ti_4O_7 nanostructurés (NS- Ti_4O_7) par anodisation et traitements de réduction thermique. Après optimisation des paramètres de fabrication, les échantillons ainsi produits ont été utilisés pour des applications de production de vapeur d'eau par photothermie. Enfin, la conclusion rappelle les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse et souligne les avancées significatives réalisées concernant l'élaboration, la caractérisation et l'application des revêtements de Ti_4O_7 . Des perspectives de recherche futures, susceptibles d'apporter un complément aux résultats présentés, sont également proposées.

CHAPITRE 1

État de l'art sur les phases de Magnéli

Ce premier chapitre présente l'état de l'art des phases de Magnéli, en se concentrant plus particulièrement sur la composition Ti_4O_7 . La section 1.1, expose l'origine de ces phases sous-stœchiométriques du dioxyde de titane (TiO_2). La structure cristalline de ce matériau, caractérisée par des lacunes en oxygène et une architecture atomique unique, est ensuite présentée dans la section 1.2. Ces particularités structurales confèrent aux phases de Magnéli des propriétés singulières parmi les oxydes de titane, lesquelles sont détaillées dans la section 1.3. La section 1.4 est consacrée aux différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir les phases de Magnéli. Enfin, des exemples d'applications concrètes du Ti_4O_7 sont présentés dans la section 1.5.

1.1 Historique

C'est en 1957 que Sten Anderson et Arne Magnéli pour la première fois publient une étude fondamentale sur les phases sous-stœchiométriques du dioxyde de titane (TiO_2), établissant une description complète de leurs structures [1]. En effet, à cette époque le sujet des oxydes de titane sous-stœchiométriques (TiO_x) avait un intérêt grandissant, d'où la volonté de déterminer les différentes structures de ces derniers. En mélangeant des poudres de titane (Ti) et de dioxyde de titane (TiO_2) dans des proportions stœchiométriques contrôlées, puis en les traitant thermiquement à haute température sous atmosphère d'argon pendant plusieurs jours, ils ont réussi à synthétiser une série de phases TiO_x . Cette découverte coïncide avec des progrès technologiques en matière d'appareils d'analyses de structures des matériaux. C'est grâce à la caméra à rayons-X pour poudre Guinier-Hagg, qu'ils ont pu analyser les différentes phases du TiO_x , conduisant à l'établissement de la formule générale qui caractérise les phases de Magnéli : $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

(avec $4 < n < 10$) [1, 2]. La caractéristique principale de ces phases réside dans leur structure, dérivée de celle du TiO_2 -rutile, mais présentant des défauts structuraux ordonnés qui se répètent périodiquement tous les n -ièmes plans cristallographiques. Malgré l'implication de Sten Anderson dans le processus de recherche, c'est le nom de Magnéli qui est privilégié lorsqu'il s'agit de nommer ces phases très spécifiques, d'où le nom générique de nos jours de « phases de Magnéli ». Bien que communément associées au dioxyde de titane sous-stœchiométrique, cette désignation s'étend à d'autres oxydes de métaux de transition (OMT) partageant une structure similaire caractérisée par des défauts d'oxygène ordonnés. Parmi eux, on peut citer les oxydes de Vanadium ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$) [3], de Molybdène ($\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$) [4] et de Tungsten (WO_{3-x}) [5]. Après leur découverte en 1957, les phases de Magnéli n'ont initialement suscité qu'un intérêt limité au sein de la communauté scientifique, principalement en raison des difficultés liées à la synthèse de phases pures. L'attention s'est alors focalisée sur le dioxyde de titane (TiO_2), plus aisé à obtenir et dont les applications, notamment en photochimie et photocatalyse, étaient largement étudiées [6-10]. Néanmoins, depuis une vingtaine d'années, les phases de Magnéli, et plus particulièrement le Ti_4O_7 , connaissent un regain d'intérêt notable grâce à leurs propriétés remarquables, telles que leur stabilité chimique, leur résistance à la corrosion et, surtout, leur conductivité électrique de type pseudo-métallique [11-13]. Ces propriétés confèrent aux phases de Magnéli un potentiel important pour diverses applications électro-oxydatives [14-16]. La **figure 1.1**, qui représente l'évolution du nombre de publications contenant les termes « Magnéli » et/ou « Ti_4O_7 » dans leur texte, met en évidence un regain d'intérêt notable pour ces phases au cours des dernières années. Plus précisément, une augmentation exponentielle du nombre de publications sur ce sujet est observée depuis 2010, témoignant d'un intérêt croissant de la communauté scientifique pour ce matériau et cette phase, dont la structure spécifique sera détaillée dans la section suivante de ce chapitre.

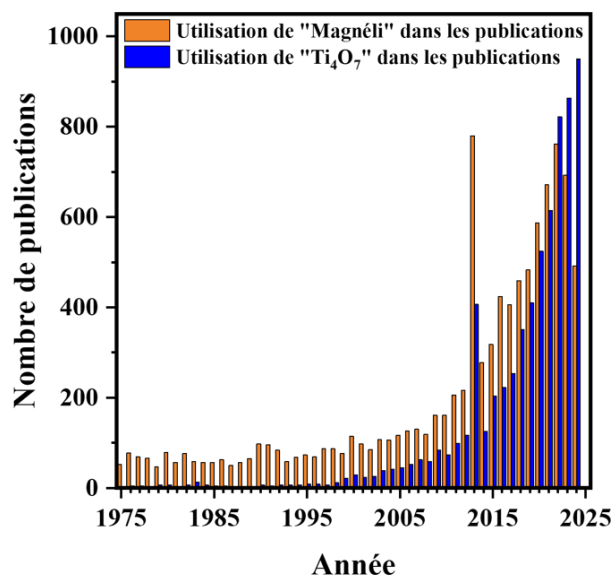


Figure 1.1 : Nombre de publications comportant « Magnéli » (orange) et/ou « Ti_4O_7 » (bleu) dans le texte d'après une recherche sur app.dimensions.ia (d'après leur base de données, recherche effectuée en 2025).

1.2 Structure cristalline

Les phases Magnéli, de formule générale $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 10$), se caractérisent par la présence de défauts structuraux ordonnés, résultant de la formation de plans de cisaillement et induisant des lacunes d'oxygène. La structure de base est dérivée de celle du TiO_2 -rutile, constituée d'octaèdres TiO_6 , où chaque atome de titane est entouré par 6 atomes d'oxygène. Comme illustré sur la **figure 1.2 (a)**, chaque octaèdre partage 1 O au niveau des sommets (corner-sharing, rouge), et 2 O au niveau des côtés (edge-sharing, vert), cette formation s'opère à l'infini et en 3D pour ainsi former la structure typique du TiO_2 -Rutile. Les défauts structuraux, qui se manifestent par des lacunes d'oxygène, se produisent périodiquement tous les n -ièmes plans cristallographiques, formant les fameux plans de cisaillement. Au niveau de ces plans, le partage d'arêtes entre les octaèdres est remplacé par un partage de faces (face sharing, violet), où trois atomes d'oxygène sont partagés entre deux octaèdres, comme illustré sur la **figure 1.2 (b)** [17-20]. Contrairement au TiO_2 -rutile, qui cristallise dans le système quadratique, les phases de Magnéli (pour $n \geq 4$) adoptent toutes une structure triclinique [12, 21]. Par conséquent, leurs paramètres de maille sont très proches (**tableau 1.1**), ce qui rend la distinction entre ces différentes phases très difficile et délicate. Néanmoins, les techniques de diffraction des rayons-X (DRX) permettent d'identifier spécifiquement chaque phase grâce à des positions de diffraction caractéristiques. L'utilisation des spectres de référence de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD), anciennement (JCPDS), fournit une preuve de la présence d'une ou plusieurs phases et permet ainsi de déterminer la pureté du matériau analysé. Pour le Ti_4O_7 , c'est la fiche ICDD-n°50-787 qui est la plus couramment employée. Les pics de diffraction du Ti_4O_7 se situent à des angles 2θ de 20.78° et de 30.74° , correspondant respectivement aux plans réticulaires $(10\bar{2})$ et $(10\bar{4})$, [11, 15, 22].

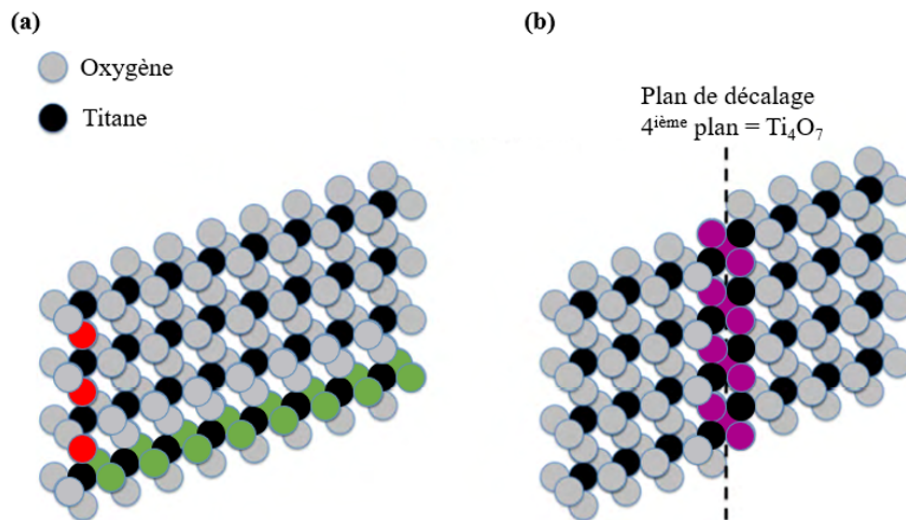


Figure 1.2 : Structure du; (a) TiO_2 -rutile et (b) Ti_4O_7 - Adaptée de Walsh *et al.* [11], avec l'autorisation de l'éditeur.

Tableau 1.1 : Paramètres de mailles des phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) les plus communes, pour une valeur de n allant de 4 à 8.

Phases	Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_6O_{11}	Ti_7O_{13}	Ti_8O_{15}
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
a (Å)	5.59	5.57	5.55	5.54	5.53
b (Å)	7.13	7.12	7.13	7.13	7.13
c (Å)	20.43	8.87	32.23	38.15	44.06
α (°)	67.63	97.55	66.94	66.70	66.54
β (°)	57.14	112.34	57.08	57.12	57.18
γ (°)	108.73	108.50	108.51	108.50	108.51

1.3 Propriétés

L'intérêt majeur des phases de Magnéli, et notamment du Ti_4O_7 , réside dans leurs propriétés distinctes de celles des oxydes de titane conventionnels. En effet, contrairement au TiO_2 qui est un semi-conducteur à large bande interdite (donc isolant électriquement), les phases de Magnéli sont plutôt très conductrices (avec une conductivité électrique quasi-métallique). De plus, elles présentent une remarquable stabilité chimique, une forte résistance à la corrosion et une capacité notable à absorber la lumière et à la convertir en chaleur. Ces aspects seront détaillés dans cette section.

1.3.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique des phases de Magnéli, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 10$), dépend fortement de la valeur de n . Comme illustré sur la **figure 1.3**, la conductivité maximale est observée pour $n = 4$, correspondant à la phase Ti_4O_7 [11]. Cette conductivité peut varier entre 300 et 1900 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dépendamment

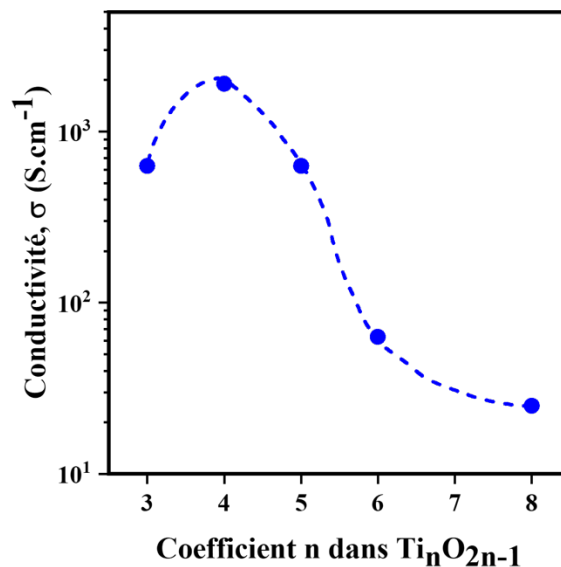


Figure 1.3 : Évolution de la conductivité électrique en fonction des différentes phases de $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

de la méthode de synthèse, et de la structure cristalline du matériau (mono ou polycristallin) [11, 18, 23-25]. Il est commun, dans la littérature, de comparer la conductivité électrique du Ti_4O_7 avec celle du graphite, dont la conductivité se situe généralement entre 700 et 1000 S.cm^{-1} [26, 27]. Cette conductivité élevée explique l'intérêt porté à cette phase en particulier, comparativement aux autres phases de Magnéli dont la conductivité diminue lorsque $n > 4$, atteignant par exemple 25 S.cm^{-1} pour la phase de Ti_8O_{15} . Le Ti_4O_7 possède deux températures de transition de conductivité électrique spécifique où le matériau passe d'un état isolant/semi-conducteur entre (130 et 140 K) et de semi-conducteur/métal à 150 K [21, 28-30]. À plus basse température (< 140 K), la structure du Ti_4O_7 est caractérisée par la formation de dimères Ti_2^{6+} résultant de liaisons covalentes entre les ions Ti^{3+} - Ti^{3+} , ces dimères s'intercalant de façon alternative avec des ions Ti^{4+} . À plus haute température (> 150 K) la transition vers un comportement métallique est attribuée à la délocalisation des électrons 3d des ions Ti^{3+} , expliquant la conductivité électrique considérable du Ti_4O_7 [12, 28].

1.3.2 Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de titane et plus particulièrement la phase anatase est connue pour être le matériau de choix pour la photocatalyse et ce depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972 [6]. Comme le bandgap du TiO_2 -anatase est dans l'UV (3.2 eV), plusieurs études ont été menées pour le rendre photosensible dans le visible. À juste titre, des travaux antérieurs dans notre groupe ont démontré l'efficacité du dopage par l'azote pour ramener sa bande interdite de 3.2 à 2.2 eV. Pour ce faire, un procédé de pulvérisation réactif a été développé et optimisé pour le dopage in-situ des films de $\text{TiO}_2\text{:N}$ [9, 31, 32]. Ces films de TiO_2 dopés ont été utilisés efficacement pour des applications d'électro-photodégradations de polluants chimiques, tels que le CTC ou l'Atrazine [9, 31, 33]. Pour les phases de Magnéli (et surtout pour le Ti_4O_7) ce n'est pas leur comportement photocatalytique qui suscite de l'intérêt, mais plutôt leur conductivité électrique élevée qui représente l'attrait majeur. Cela se traduit par une large fenêtre électrochimique, avec un potentiel d'évolution d'oxygène et d'hydrogène important (-0.5 V et 2.5 V vs. RHE) et donc une aptitude certaine pour les applications d'électro-oxydations [11]. La **figure 1.4 (a)**, montre la comparaison d'anodes commerciales à base de phases de Magnéli (Ebonex ®) avec les plus communes, telles que le carbone, le diamant dopé au bore (boron-doped diamond, BDD) ou même le platine (Pt), et révèle une fenêtre électrochimique plus large pour les phases de Magnéli (entre -1 V et 2.7 V vs. Ag/AgCl , équivalent à -0.9 V et 2.8 V vs. RHE) [11]. La **figure 1.4 (b)** illustre les résultats obtenus par Liu *et al.*, qui ont démontré que le Ti_4O_7 présente une fenêtre électrochimique large et stable (entre -0.5 V et 3 V vs. SCE, équivalent à -0.3 V et 3.2 V vs. RHE dans une solution de 1M H_2SO_4), indépendamment du pH du milieu (acide, neutre ou basique). Ces observations soulignent l'efficacité du Ti_4O_7 par rapport aux autres matériaux et sa

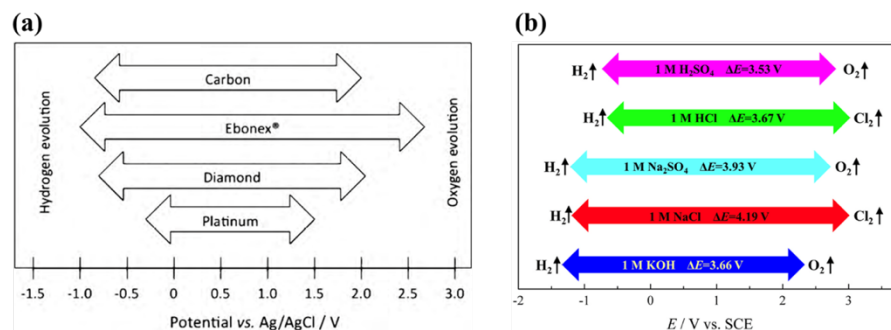


Figure 1.4 : Fenêtre électrochimique de; (a) différentes électrodes dans une électrolyte d'acide sulfurique (H_2SO_4) et (b) d'une électrode de Ti_4O_7 dans différente solution aqueuses acides, neutres et basiques - Issues de Walsh *et al.* [11] et Liu *et al* [34], avec l'autorisation de l'éditeur.

polyvalence pour des applications dans des environnements électrolytiques variés [34]. De plus, ces dernières sont réputées pour leur stabilité et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion. Ioroi *et al.* ont comparé la stabilité des électrodes à base de Ti_4O_7 avec celle de carbone, les deux étant dopées au platine. Les réactions de réduction de l'oxygène (ORR) avec l'électrode Pt/ Ti_4O_7 semblent similaires à celles observées pour une électrode Pt/C. Cependant, la **figure 1.5 (a)** montre que la stabilité est meilleure pour la Pt/ Ti_4O_7 lorsqu'un potentiel de 1.5 V est appliqué. De plus, lorsque l'électrode de Pt/ Ti_4O_7 est utilisée dans une pile à combustible, le tension reste stable pendant plus de 350h, ce qui prouve la grande stabilité catalytique de ce matériau ainsi que sa résistance à l'oxydation [35]. C'est également le cas pour Li *et al.*, qui montrent qu'une électrode de Ti_4O_7 résiste à plus de 5000 cycliques de voltampérométrie sans perte d'efficacité observée, comme on peut le voir sur la **figure 1.5 (b)** [36].

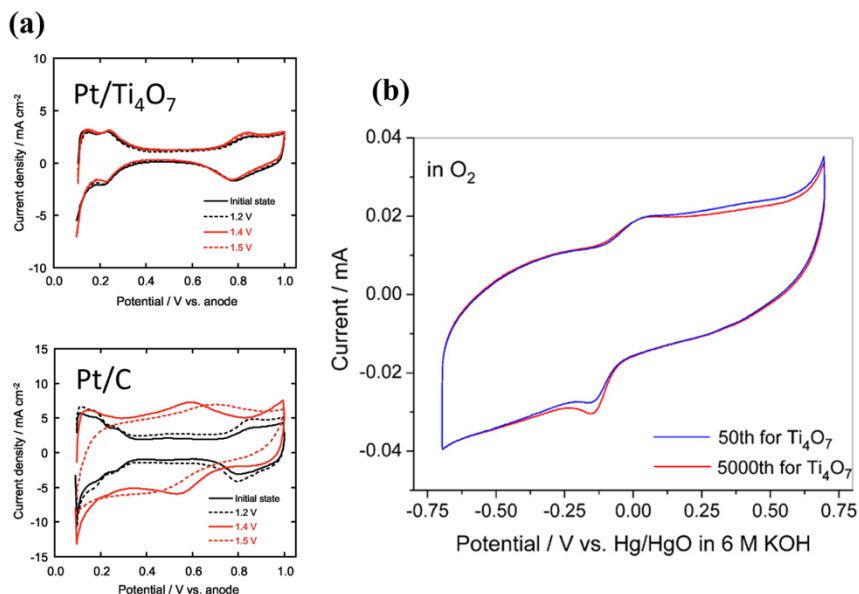


Figure 1.5 : Exemples de Voltampérométrie cyclique de; (a) une anode de Pt/ Ti_4O_7 et une de Pt/C soumis à différents voltages (1.2, 1.4, 1.5 V) et (b) d'une anode de Ti_4O_7 avant (bleu) et après 5000 cycles (rouge) dans un électrolyte de KOH (6M, entre -0.7 et +0.7 V vs. Hg/HgO, équivalent à -1.4 V et 0.1 V vs. RHE) - Issues de Ioroi *et al.* [35] et Li *et al* [36], avec l'autorisation de l'éditeur.

1.3.3 Propriétés photothermiques

Bien que le Ti_4O_7 soit surtout connu pour ses propriétés de conductivité impressionnante, il montre également une forte capacité d'absorption de la lumière UV et visible [37-39]. Qiu *et al.* ont rapporté obtenir des performances d'absorption de la lumière entre 250 et 2500 nm comparables à celles des nanoparticules d'or, du Ti_3C_2 et du graphène [38]. De plus, le Ti_4O_7 possède également la capacité de convertir l'énergie photonique absorbée en chaleur. Ses propriétés de conversion photothermique en font un excellent candidat pour les applications où des matériaux thermosolaires sont requis. À ce jour, seules quelques études se sont intéressées aux propriétés photothermiques du Ti_4O_7 , qui semble montrer des valeurs très encourageantes. Généralement, le Ti_4O_7 est principalement utilisé sous forme de poudre ou comme additif pour créer divers matériaux hybrides tels que des membranes fibreuses, des composites à changement de phase, ou des microencapsulants ayant des propriétés photothermiques améliorées [38, 40]. Après avoir abordé quelques-unes des propriétés intéressantes du Ti_4O_7 , il convient maintenant de s'intéresser à sa morphologie et à sa fabrication.

1.4 Fabrications du Ti_4O_7

L'obtention d'un matériau composé d'une phase spécifique de Magnéli est relativement difficile. Lors de la synthèse, il est plutôt courant d'obtenir un mélange de phases. En effet, depuis la découverte des phases de Magnéli dans les années 1960, de nombreuses études ont été menées pour mieux contrôler la synthèse de phases de Magnéli pures, et en particulier la phase Ti_4O_7 . De nos jours, plusieurs techniques et procédés de fabrication existent et permettent d'obtenir du Ti_4O_7 avec différentes morphologies. Généralement, une réduction à haute température de la poudre de TiO_2 mélangée avec un composé solide, liquide ou gazeux (qui joue le rôle d'agent réducteur) est effectuée. Les différentes méthodes de synthèse et les paramètres expérimentaux qui influencent la morphologie et les propriétés du Ti_4O_7 seront présentés ci-après.

1.4.1 Morphologies variées

Les phases de Magnéli peuvent présenter différentes morphologies, comme le résume Walsh *et al.*, qui les classent en deux catégories principales : poreuses et non poreuses. Ces catégories sont ensuite subdivisées en trois parties distinctes : les monolithes, les particules et les composites. Comme le montre la **figure 1.6**, chacune de ces parties comprend des sous-catégories allant des tiges aux poudres, en passant par les revêtements [11]. Cependant, dans la majorité des cas, les phases de Magnéli sont produites sous forme de simples poudres qui sont ensuite pressées en pastilles [12, 22, 36, 41, 42]. Néanmoins, ce type de processus de pressage rend plus difficile le contrôle précis de leur nanostructure (aspect désirable pour

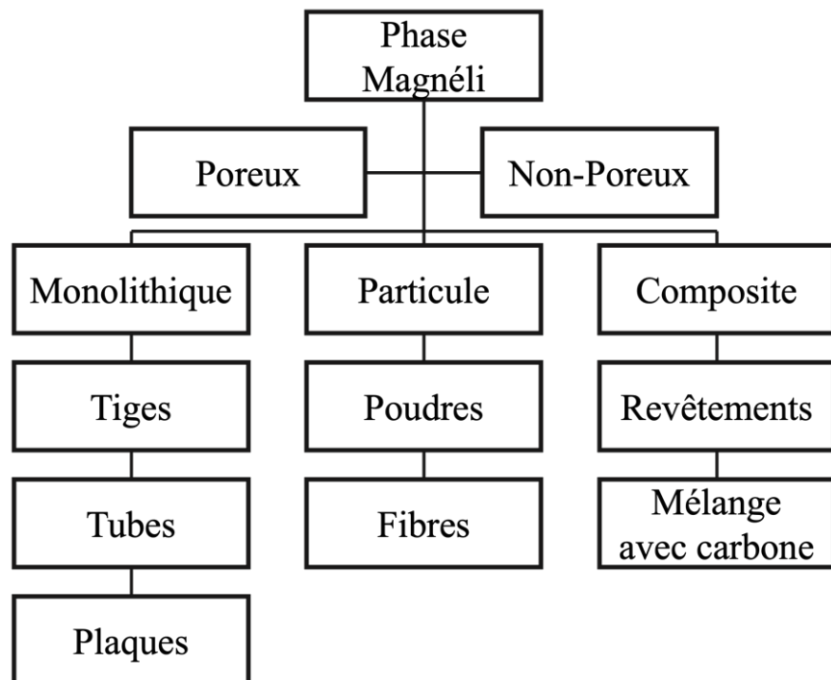


Figure 1.6 : Différentes morphologies des phases de Magnéli.

augmenter leur surface effective par exemple). De plus, comme la synthèse de poudres de Ti_nO_{2n-1} se fait à hautes températures, les grains/particules ont tendance à grossir et à s'agglomérer [43, 44], rendant encore presque impossible la préservation des aspects nanostructuraux de la poudre. Afin de contrer ce phénomène d'agglomération, d'autres approches permettant de synthétiser des nanostructures de Ti_4O_7 (telles que des nanotiges, des nanotubes (NTs) ou des structures de nanoparticules enveloppées (core-shell) ont été proposées comme le montre la **figure 1.7** [36, 43, 45, 46]. Une partie de ce projet de recherche, sera consacrée à la production de nanostructures de Ti_4O_7 (NS- Ti_4O_7) par anodisation du Ti afin d'obtenir des nanotubes de TiO_2 qui seront par la suite réduits thermiquement pour transformer la phase TiO_2 en Ti_4O_7 comme nous le verrons dans le chapitre 5.

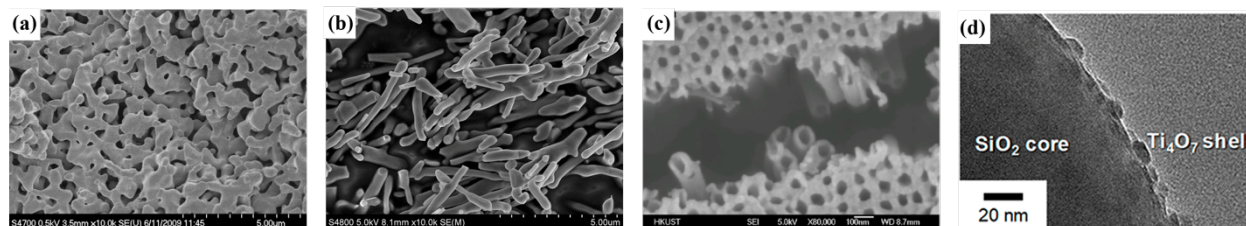
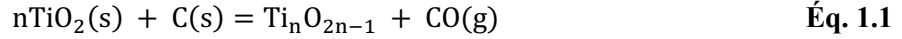


Figure 1.7 : Images MEB de différentes morphologies de Ti_4O_7 ; **(a)** poudre pressée, **(b)** tiges, **(c)** nanotubes et **(d)** core-shell – Issues de Li *et al.* [36], Zhang *et al.* [39], Geng *et al.* [45] et Takimoto *et al* [43], avec l'autorisation de l'éditeur.

1.4.2 Réductions carbothermiques

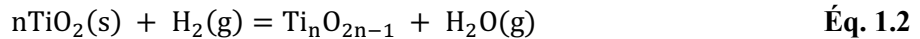
Une des premières techniques pour produire des phases de Magnéli et d'utiliser la réaction carbothermique (RCT). Elle consiste à effectuer une réduction du TiO_2 à l'aide de carbone, afin de soustraire des atomes d'oxygène et d'obtenir ainsi une phase de Magnéli (Éq. 1.1) :



Les paramètres clés lors d'une réduction carbo-thermique sont : la température, la durée de chauffe, l'atmosphère, mais également le rapport TiO_2/C afin de ne pas produire du TiO_xC_y [12]. À partir des données thermodynamiques, des diagrammes de phases et de la structure cristalline du système Ti-C-O, Cao *et al.*, proposent un modèle théorique du procédé carbothermique afin d'aider à prédire et à contrôler les phases d'oxydes sous-stœchiométriques produites [47]. De même, Afir *et al.* ont montré expérimentalement l'évolution de la réduction du TiO_2 par le carbone. Pour cela, ils ont effectué une analyse par rayon-X directement durant l'évolution de phase afin d'obtenir un ordre d'apparition en fonction de la température. Ce qui leur a permis de lister les différentes phases d'oxyde de titane dans l'ordre suivant : dioxyde légèrement sous-stœchiométrique (TiO_{2-x}), phases Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), sesquioxyde (Ti_2O_3), monoxyde (TiO), monocarboxyde ($\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$) et monocarbure (TiC) [48]. Dans de nombreux articles, le procédé de fabrication par RCT est similaire. Le Ti_4O_7 est synthétisé sous forme de poudre en chauffant un mélange de TiO_2 et de noir de carbone (qui joue le rôle d'agent réducteur, avec un rapport TiO_2/C variable) à haute température (1000-1100 °C) pendant 2 à 3 h. Généralement, la synthèse se fait dans un four sous vide ou sous atmosphère d'argon [49-52]. D'autres techniques de chauffe peuvent être employée, comme avec Fukushima *et al.*, qui ont synthétisé une phase pure de Ti_4O_7 par RCT en utilisant un four à micro-ondes (2.45 GHz) à 975 °C durant 30 min [53].

1.4.3 Réductions gazeuses

Tel que mentionné précédemment, l'un des procédés les plus courants pour produire du Ti_4O_7 est de réduire de la poudre de TiO_2 à haute température dans une atmosphère gazeuse contrôlée. L'hydrogène (H_2) est l'agent réducteur gazeux le plus utilisé pour obtenir des phases de Magnéli et du Ti_4O_7 , selon la réaction de l'Éq. 1.2 :

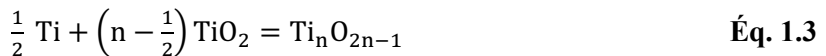


La température et la durée de réduction, ainsi que le pourcentage d'hydrogène dans l'atmosphère du four, sont les paramètres capitaux à contrôler pour obtenir une phase pure de Ti_4O_7 . Généralement, la température de réduction varie entre 950 °C et 1050 °C pour une durée de 2 à 4 h, dans une atmosphère allant de quelques pourcents à 100 % d' H_2 [35, 36, 54, 55]. Certaines variantes existent comme dans les travaux de Tang *et al.*, qui utilisent de l'ammoniac (NH_3) comme agent réducteur. Sous l'effet de la chaleur, l'ammoniac

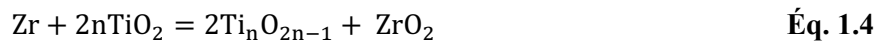
se décompose pour donner un mélange d'azote et d'hydrogène. En partant d'une poudre de TiO_2 , ils obtiennent une phase pure de Ti_4O_7 après une réduction de 3 h à 1050 °C [56]. D'autres gaz moins courants, tels que l'acétylène et le monoxyde de carbone (CO) [57, 58], ont également été utilisés pour produire des phases de Magnéli.

1.4.4 Réductions métalliques

Un procédé alternatif pour synthétiser les phases de Magnéli consiste à mélanger des proportions précises de Ti et de TiO_2 , puis de les chauffer à haute température (~1000 °C) dans une atmosphère inerte, selon la réaction suivante [11, 59-61] (Éq. 1.3):



Avec cette méthode originelle, utilisé par Arne Magnéli en 1957, il est difficile d'obtenir une monophase. D'autres métaux sont aussi utilisés pour réduire le TiO_2 . C'est le cas dans l'étude de Kitada *et al.* qui ont utilisé du zirconium (Zr) comme agent réducteur afin de produire des phases de Magnéli, suivant la réaction suivante (Éq. 1.4):



À partir d'un monolithe de TiO_2 , un morceau de Zr métallique est placé à 5 mm de distance dans un four à quartz. Le tout est chauffé ensuite jusqu'à 1100 °C pendant 24 h afin de réduire le TiO_2 en Ti_4O_7 . Dans leur étude, la température de chauffe permet de contrôler la phase obtenue à la fin du processus [41].

1.4.5 Synthèses liquides

Il est moins courant d'utiliser des techniques de synthèse en phase liquide pour obtenir des phases de Magnéli. Néanmoins il est possible d'employer, des méthodes sol-gel [62], hydrothermales [39] ou encore des procédés d'électrolyse de sels fondus [50, 63]. C'est le cas de Wang *et al.*, qui pour obtenir des phases de Magnéli, ont placé du TiO_2 , du carbone et du NaCl dans un creuset. Le rapport TiO_2/C est de 4:1, puis ce mélange est ajouté au NaCl (pour un ratio de 1:1). L'ensemble est calciné à 1000 °C pendant 2 h dans une atmosphère d'argon, puis le sel est lavé à l'eau distillée et la poudre de Ti_4O_7 obtenue est séchée.

1.4.6 Procédés plasmas

Une des alternatives aux synthèses traditionnelles de chauffe à haute température en présence d'un agent réducteur est l'utilisation de procédés de déposition physique par plasma afin de produire des couches minces de Ti_4O_7 . Ces techniques plasma permettent d'avoir un contrôle sur la structure, les propriétés ainsi que l'épaisseur et la morphologie des films de Ti_4O_7 . De plus, les techniques de déposition par procédés-plasma requièrent des températures d'opération qui sont moindres que celles utilisées pour la réduction

thermique. Parmi les méthodes de déposition plasma des phases de Magnéli, la déposition par projection de poudre par torche à plasma (PTP) a été rapportée par quelques groupes [64-67]. C'est le cas de Ganiyu *et al.* qui, dans un premier temps, ont produit une poudre comportant un mélange de phases de Magnéli. Ce mélange de poudre est ensuite utilisé comme matière-source ("feedstock") dans un système de projection plasma pour produire des revêtements sur des anodes de Ti. Ils ont ainsi obtenu des revêtements polycristallins composés de différentes phases de Magnéli allant du Ti_3O_5 au Ti_6O_{11} [65]. D'autres études ont fait état de l'élaboration de films de TiO_x (déficients en oxygène) en utilisant un procédé de déposition par pulvérisation-magnétron réactive (DPMR) d'une cible de titane métallique pur dans un mélange de gaz d'Ar et d' O_2 . En faisant varier le rapport des débits de gaz $[\text{O}_2]/[\text{Ar}]$ et/ou de la température de dépôt à l'intérieur de la chambre de pulvérisation, il a été possible d'obtenir différentes phases mixtes de TiO_x (comme TiO , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 et TiO_2). C'est le cas de Wong *et al.* qui ont pu déposer des films de phases de Magnéli à partir d'une cible de Ti pure en variant la température de déposition (entre 100 et 700 °C) ainsi que la proportion d'oxygène dans la chambre (entre 1-7 sccm), sans réussir à obtenir du Ti_4O_7 pur, mais plutôt un mélange de phases de Magnéli [68]. Cependant, l'utilisation directe d'une cible de Ti_4O_7 comme source de matière n'a jamais été explorée à ce jour. Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié la déposition de films de Ti_4O_7 (phase pure) à partir de la pulvérisation-magnétron d'une cible de Ti_4O_7 . Nous présenterons dans les chapitres 3 et 4 les résultats de nos travaux sur la déposition des films de Ti_4O_7 (phase pure) par les deux approches plasma, à savoir (i) la projection par torche à plasma (PTP) et (ii) la déposition par pulvérisation-RF-magnétron (DPM).

1.5 Applications du Ti_4O_7

En raison de la structure et des propriétés uniques des phases de Magnéli, et en particulier du Ti_4O_7 , ces dernières sont largement utilisées dans divers domaines. Le Ti_4O_7 est notamment utilisé pour des applications de catalyse chimique, par exemple pour la dégradation de polluants [67, 69, 70]. De plus, ses propriétés d'absorption et de conversion photothermiques en font un matériau de choix dans le domaine du dessalement et du traitement des eaux par évaporation solaire [38, 40]. Enfin, le Ti_4O_7 présente un grand potentiel pour des applications électroniques [71, 72] ainsi que dans le domaine des batteries [36, 73] grâce à la combinaison de propriétés exceptionnelles, comme nous le verrons dans la prochaine partie.

1.5.1 Traitement des eaux

Le Ti_4O_7 est l'un des matériaux d'anodes les plus prometteurs dans le domaine du traitement des eaux par ECA (le procédé sera détaillé dans le chapitre 2). En effet, il est très stable, il résiste à la corrosion et à l'oxydation et présente une activité catalytique très élevée (i.e.; favorise la formation d'espèces oxydantes puissantes telles que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$)). L'efficacité de dégradation des anodes de Ti_4O_7 a été démontrée sur la dégradation de nombreux types de polluants. Certains d'entre eux sont considérés comme polluants organiques persistants (POPs) ou polluants éternels, tels que les per- et poly-fluoroalkyles (PFAS). Parmi les exemples de dégradation de polluants par ECA à l'aide d'électrodes de Ti_4O_7 , Wang *et al.* utilisent une anode qu'ils ont fabriquée à partir de poudre de TiO_2 réduite à haute température, puis pressée pour donner des anodes circulaires de 20 mm de diamètre et 3.5 mm d'épaisseur (**figure 1.8**) [14]. Les résultats montrent que la dégradation de l'orange de méthylène est plus rapide lorsque la densité de courant appliquée aux électrodes augmente entre 4 et 14 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ils ont également constaté que la cinétique de dégradation est plus lente lorsque la concentration initiale de polluant est plus élevée. Néanmoins, après 2 h de traitement, la totalité de l'orange de méthylène est dégradée, quelles que soient les conditions de courant appliqué et de concentration initiale. Dans d'autres études, les anodes de Ti_4O_7 se sont également montrées efficaces pour la dégradation par ECA d'autres polluants tels que : L'amoxicilline [65], des nitrates [74], des phénols [45], de la tétracycline [75] et des PFAS [69] qui sont dans la plupart des cas résistants aux traitements conventionnels. Il existe dans la littérature quelques exemples d'utilisations d'anodes de Ti_4O_7 pour la dégradation des PFAS par ECA. Par exemple, Lin *et al.* ont utilisé une anode de Ti_4O_7 qu'ils ont fabriquée à partir de poudre de TiO_2 réduite à haute température, puis pressées pour former un rectangle de 5 cm de large et 10 cm de long. Les tests de dégradation ont été fait sur des PFAS faiblement concentrés (200 ppm PFOA et 50 ppm PFOS) à une densité de courant de 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [69]. Les résultats

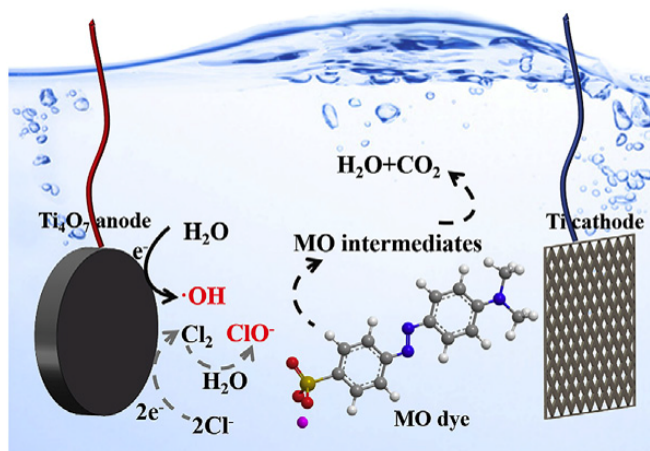


Figure 1.8 : Exemple d'utilisation du Ti_4O_7 pour la dégradation de polluants - Issue de Wang *et al.* [14], avec l'autorisation de l'éditeur.

montrent une dégradation de quasiment 100 % après 3 h de dégradation avec l'anode de Ti_4O_7 . De plus, l'efficacité de dégradation des PFAS de cette dernière est plus importante que celle des électrodes de référence comme le BDD ou celle de Ce-PbO_2 . Wang *et al.* ont utilisé le même type d'anodes, mais cette fois-ci pour dégrader des solutions fortement concentrées de PFAS issues d'un premier traitement de séparation par résine échangeuse d'ions. Ils ont étudié le processus de dégradation sur dix PFAS et montrent une efficacité de 61 % après 40 h de traitement à 10 mA.cm^{-2} et une dégradation proche des 98 % après 400 h de traitement. Alors que l'efficacité de dégradation des électrodes de Ti_4O_7 est reconnue dans la littérature, les anodes de Ti_4O_7 ont été cependant souvent préparées sous forme de pastilles de poudre pressée de Ti_4O_7 . À cause de la nature même des procédés de fabrication de ces pastilles, il est plus difficile, voire impossible, d'en faire des électrodes de grandes tailles pour traiter de grands volumes d'eau. Dans ce contexte, il est opportun d'exploiter la latitude des procédés plasma (ou de l'originalité de l'anodisation) pour déposer des couches minces (ou synthétiser des nanostructures de Ti_4O_7) sur les substrats de notre choix (de forme et de taille différentes) qui serviront d'anodes pour les procédés ECA.

1.5.2 Photothermie

Les phases de Magnéli en général possèdent de très bonnes capacités d'absorption et de conversion de la lumière en chaleur [40]. Cette propriété les rend particulièrement intéressants pour les applications de dessalement et de production de vapeur, notamment pour le dessalement solaire par évaporation directe, ou pour la production de vapeur pour des applications industrielles [38]. La littérature rapporte différents types de matériaux utilisés pour les applications photothermiques, dont les métaux plasmoniques, les semi-conducteurs ou encore les matériaux à base de carbone. Ces matériaux montrent des valeurs d'efficacité de conversion photothermique d'évaporation ou externe variables ainsi que des températures de surface relativement élevées, tel qu'illustré dans le **tableau 1.2** [52, 76]. Si on compare ces différents types de matériaux, les oxydes de métaux de transition (OMT) (souvent semi-conducteurs) semblent très avantageux, car ils sont moins coûteux que les métaux plasmoniques ou les matériaux complexes à base de carbone et plus stables que les polymères organiques [38, 52, 77, 78]. Parmi les OMT ayant des propriétés de conversion photothermique importante on peut citer, le Fe_3O_4 [79, 80], le TiO_2 noir ou TiO_x [81-83], le Ti_2O_3 [84] et le Ti_4O_7 . [38, 40]. Les matériaux à base d'oxyde de titane réduit, le Ti_2O_3 ou encore le Ti_4O_7 semblent très intéressants car ils montrent de très bons résultats de conversion de la lumière en chaleur, sont stables, et très abondants. Il y a cependant dans la littérature un nombre limité de recherches sur le sujet. Parmi celles-ci, Zhu *et al.* ont produit de l'oxyde de titane sous-stœchiométrique sous la forme de nanocages qui ont été utilisées pour le dessalement. Ils ont ainsi obtenu une efficacité de conversion photothermique d'évaporation de 70.9 % et un taux effectif d'évaporation de $1.13 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Quant à Wang *et al.*, ils ont ajouté des nanoparticules de Ti_4O_7 à une matrice de nitrate hexahydraté de magnésium (MNH).

Tableau 1.2 : Liste de différents matériaux photothermiques avec leurs propriétés de conversion photothermiques d'évaporation et externe.

Composition	Morphologie	Énergie incidente (kW.m ⁻²)	Temp. max. (°C)	Conv. photothermique d'évap. (%)	Taux d'évap. (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Conv. photothermique externe (%)	Ref.
Au	Nanoparticules (30nm) dans gel	1	40	85	1.36	-	[85]
Fe ₃ O ₄	Couche Fe ₃ O ₄ /PVA sur bois	1	63	73	1.30	-	[79]
TiO ₂ Black	Nanoparticules sur grille	0.225	50	64	0.23	-	[86]
TiOx	Grille avec revêtement	1		50.3	0.80	-	[83]
Ti ₂ O ₃	Nanoparticules	1			1.32	92	[84]
Ti ₄ O ₇	Membrane fibreuse	1	50	81.6	1.55		[38]
CZTS	Membrane	1	44.3	84.5	1.46	-	[87]
Nano-tubes de Carbone	Membrane	1	39.6	84.6	1.31	-	[88]
Polypyrrole	Revêtement sur papier filtre	1	62	83.9	1.34	-	[89]

L'ajout de seulement 10 % massique de Ti₄O₇ a augmenté significativement la capacité d'absorption du MNH, passant de 46 % à 84 %. Parallèlement, ils ont montré une hausse de la température de surface de 40 °C à 130 °C, résultant d'une efficacité de conversion photothermiques à 78.6 %, lors d'une exposition lumineuse d'une puissance de 0.6 W.cm⁻². De telles performances peuvent être améliorées davantage lorsque du Ti₄O₇ est directement utilisé comme matériau actif. C'est le cas pour Qiu *et al.* qui ont fabriqué une membrane fibreuse à base de Ti₄O₇ (**Figure 1.9**), et ont obtenu un taux d'évaporation de 1.55 kg.m⁻².h⁻¹ sous une illumination équivalente à celle d'un soleil AM1.5. Ils ont également montré que l'utilisation d'une membrane de YSZ (yttrium-stabilized zirconia) comme structure portante des fibres de Ti₄O₇, augmente le taux d'évaporation à 1.86 kg.m⁻².h⁻¹. Enfin, ils ont démontré qu'en ajoutant une polarisation de 3 V le taux d'évaporation passe à 7.51 kg.m⁻².h⁻¹ tout en gardant une excellente résistance à la salinité de l'eau ce qui représente un atout supplémentaire pour le dessalement [38].

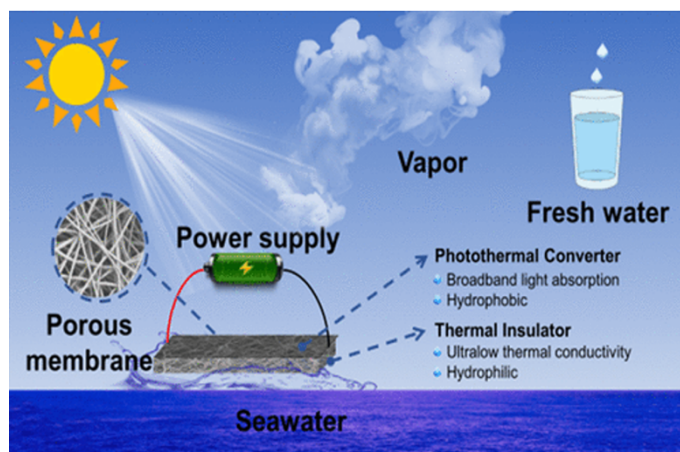


Figure 1.9 : Illustration du procédé de production d'eau douce par évaporation photothermique directe (couplé avec une polarisation de 3 V) de l'eau de mer en utilisant une électrode de Ti_4O_7 . Issue de Qui *et al.* [38], avec l'autorisation de l'éditeur.

1.5.3 Autres applications

Les phases de Magnéli ont également fait l'objet d'études en tant que matériaux d'électrodes pour différents types de batteries grâce à leur conductivité électrique élevée, leur forte résistance à la corrosion et leur grande stabilité. Le Ti_4O_7 peut être utilisé dans les batteries lithium-soufre [73], dans les batteries rechargeables air-métal [36], ou encore dans les batteries bipolaires acide-plomb [90]. En effet, le Ti_4O_7 peut servir de couche intermédiaire dans les batteries lithium-soufre afin d'augmenter la durée de vie de ces cellules. Tang *et al.*, ont montré des capacités impressionnantes pour les structures core-shell ($\text{C}@\text{Ti}_4\text{O}_7$) utilisées comme couche intermédiaire, atteignent 1046 mAh.g^{-1} (2C), et 860 mAh.g^{-1} (4C). De plus, la capacité remonte à 1000 mAh.g^{-1} (0.5C) après 25 cycles, ce qui témoigne d'une excellente réversibilité du matériau. Le Ti_4O_7 a également montré son efficacité comme agent conducteur dans les batteries lithium-ion. Wang *et al.*, ont montré que l'ajout de 0.5 % massique de Ti_4O_7 dans une électrode à base de AB (acetylene black) et de NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) fait passer la capacité de 94 mAh.g^{-1} (sans Ti_4O_7) à 159 mAh.g^{-1} (avec Ti_4O_7). Dans un autre domaine, le Ti_4O_7 peut aussi trouver son utilité dans certains dispositifs électroniques comme les commutateurs résistifs (resistive switches) [71, 72]. En effet, Ko *et al.* ont démontré que les dispositifs avec une configuration Pt/ Ti_4O_7 /Pt ont des caractéristiques de diode et un comportement de commutation résistive unipolaire. L'explication de ces phénomènes réside dans la formation d'une couche amorphe de Ti-Pt-O [71]. Comme détaillé dans cette section de chapitre, le Ti_4O_7 possède un large éventail d'applications potentielles. Pour ce projet de thèse, les électrodes de Ti_4O_7 produites seront utilisées dans le traitement des eaux par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA) et pour des applications photothermiques. Par ailleurs, dans la continuité de ce projet de thèse une étude concernant l'utilisation du Ti_4O_7 comme électrode pour les batteries est en cours.

CHAPITRE 2

Le Ti_4O_7 pour le traitement des eaux

Ce chapitre dresse premièrement un état des lieux de la situation dans le monde concernant l'accès à une eau saine et abondante tout en dégagant des pistes de solutions existantes. En effet, la section 2.1 concerne le contexte général de la répartition de l'eau dans le monde, l'inégalité de consommation et la problématique des polluants persistants présents dans l'eau potable. Parmi les solutions existantes pour répondre à ces défis d'accessibilité et de pollution, deux approches sont exposées. La première approche présentée dans la section 2.2, concerne la dégradation de polluants persistants par la technique d'électro-oxydation-catalytique avancée (ECA). La deuxième approche que nous aborderons vise à faciliter l'accès à l'eau potable en utilisant le dessalement "passif" de l'eau de mer à l'aide de matériaux photothermiques. Cette approche de conversion de l'énergie solaire en chaleur sera présentée dans la section 2.3 de ce chapitre.

2.1 Contexte de l'eau potable dans le monde

2.1.1 Répartition de la ressource

L'eau, qui recouvre 71 % de la surface du globe, est une ressource omniprésente sur Terre [91]. Cependant, une grande partie de celle-ci est salée, et ne peut donc pas être directement utilisée pour la consommation humaine et les écosystèmes. En effet, comme le montre la **figure 2.1**, 97.5 % de l'eau est salée, tandis que le reste correspond aux stocks d'eau douce. Cette eau douce provient en grande partie (68.9 %) des glaciers, des calottes polaires ou encore des neiges permanentes, ce qui la rend difficilement

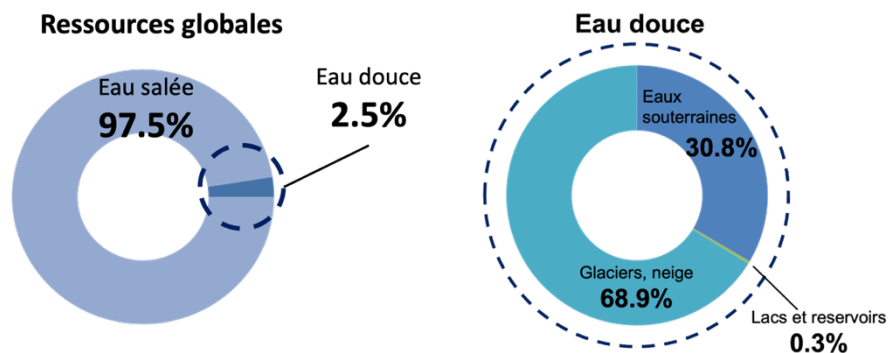


Figure 2.1 : Proportions d'eau salée et douce dans le monde.

exploitable. Le reste est considéré comme de l'eau douce facilement accessible (30 %) et se trouve dans les nappes souterraines ainsi que dans une moindre mesure dans les lacs ou les rivières. Donc, sur l'ensemble des ressources en eau présentes sur terre, seulement une proportion de 0.7 % est de l'eau douce facilement accessible [92]. C'est pourquoi l'eau douce est une ressource stratégique et précieuse qu'il faut préserver. En plus de sa faible proportion, l'eau douce est inégalement répartie sur terre. Afin de mesurer cette répartition non homogène, l'hydrologue M. Falkenmark a défini un indicateur comportant plusieurs niveaux et représentant pour chaque pays la quantité de mètres cubes d'eau disponible par habitant et par an. Comme on peut le voir sur la **figure 2.2**, il identifie donc les pays comme ayant une bonne accessibilité à l'eau douce (vert, $> 10\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), zones à risques (vert clair, $< 10\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), seuil de vulnérabilité (vert pâle, $< 4\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), stress (orange, $< 1\,700 \text{ m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), et pénurie (rouge, $< 1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) [92]. Le seuil de stress hydrique indique une situation où les ressources en eau deviennent insuffisantes pour satisfaire les besoins de la population et des différents secteurs

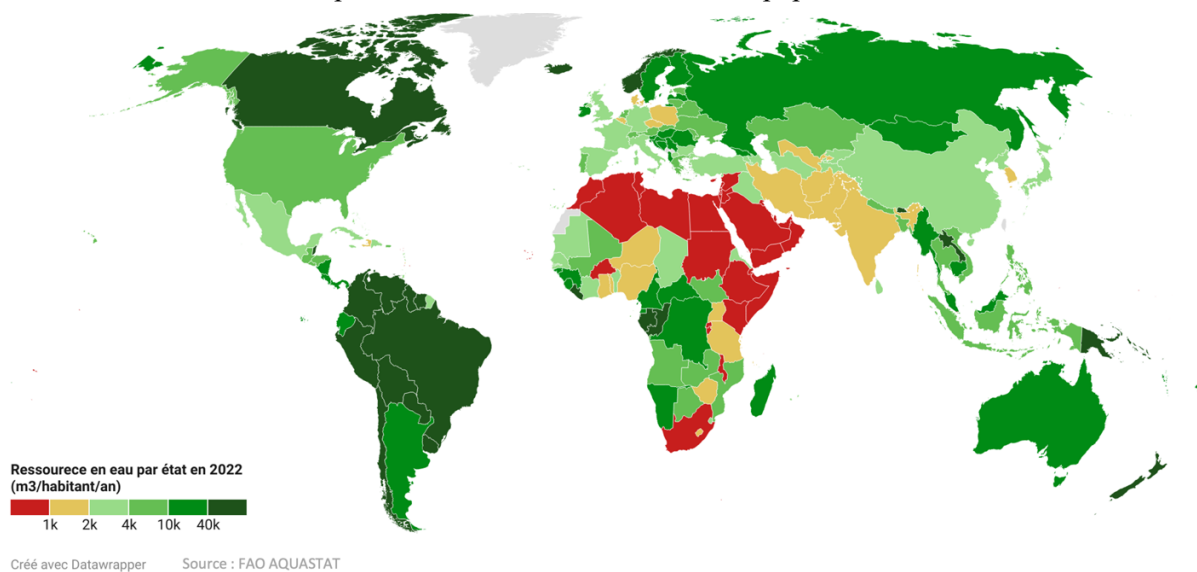


Figure 2.2 : Répartition de la ressource en eau douce dans le monde par pays en $\text{m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ – (Données de FAO AQUASTAT, carte créée avec Datawrapper).

économiques. Il est important de noter que cet indicateur présente des limites, car il ne prend pas en compte la qualité de l'eau, les variations saisonnières. De plus, au sein même de certains pays, la répartition de la ressource peut varier et le niveau de disponibilité en eau douce n'a pas forcément de lien avec une accessibilité plus facile à l'eau potable. Certains pays du golfe méditerranéen ont très peu de ressources en eaux, mais sont capables de fournir le nécessaire en eau potable à leur population, grâce à leurs ressources techniques et financières suffisantes et leur détermination politique. Cependant, certains pays ayant beaucoup de ressources, comme le Mozambique, ont des difficultés à offrir un accès suffisant d'eau assainie à leur population [92], en raison notamment du manque d'infrastructures, de problèmes de mauvaise gestion et de gouvernance défaillante. Ainsi, la simple présence de ressources en eau douce n'est pas une garantie d'accès à l'eau potable. Des facteurs socio-économiques, politiques et infrastructurels jouent un rôle déterminant dans les inégalités d'accès à l'eau. Face à la croissance démographique mondiale, à l'urbanisation croissante et aux effets des changements climatiques, tous ces facteurs qui accentuent la demande en eau et les risques de stress hydrique, une gestion durable et intégrée des ressources en eau est indispensable.

2.1.2 Consommation de la ressource

Outre cette inégalité de répartition, de disponibilité et d'accessibilité à l'eau douce, une grande majorité est utilisée pour l'agriculture et l'industrie, ces deux domaines représentant respectivement 70 % et 20 % du volume d'eau douce prélevée. Cela ne laisse que 10 % de la ressource en eau pour la consommation domestique; une partie marginale dans la consommation générale. On estime généralement que les besoins quotidiens minimaux en eau domestique pour une personne sont de 25 L, mais pour un confort optimal, il faut plutôt compter au moins 100 L par personne et par jour. Limite que les pays développés dépassent largement, avec des valeurs de consommation dépassant les 200 L et pouvant même atteindre 326 L pour le Canada (un des plus grands consommateurs) [92]. L'eau qui est fournie dans ces pays développés est de bonne qualité, facilement accessible et en grande quantité grâce à des politiques de gestion des eaux mises en place par les gouvernements et grâce à une infrastructure de qualité. En revanche, les pays les moins développés ont un accès limité, discontinu et souvent à une eau de qualité moindre ou peu traitée. Cela peut être une conséquence d'un faible développement économique de certains pays, d'un manque d'investissement dans des infrastructures ou simplement d'un fort stress sur la ressource elle-même. D'après le rapport *la valeur de l'eau (2021)*, des Nations Unies concernant les progrès vis-à-vis du point 6 de la charte de développement durable, à l'échelle du monde entier, en 2020, environ 2 milliards de personnes bénéficient d'un accès à un service d'eau potable non sécuritaire et près de 3.6 milliards de personnes n'avaient pas accès à un service de gestion des eaux usées sécurisé [93].

Malgré un accès à de l'eau domestique potable quasi-illimité dans les pays développés, un problème de pollution persiste et s'intensifie au fil des années. En effet, ces pays, qui ont un accès privilégié à de l'eau domestique ont souvent connu un fort développement économique lors des cent dernières années grâce à leur industrie florissante et leur agriculture toujours plus industrialisée. Or, ces industries sont pour la plupart polluantes pour l'environnement ou utilisent des produits chimiques qui peuvent se retrouver dans les milieux aquatiques. De même, dans l'agriculture, les fertilisants et les pesticides ajoutés lors de l'irrigation pour améliorer les rendements ou la résistance des plantations peuvent se retrouver dans la nature à cause du ruissèlement de ces composés [94]. De nombreuses études s'intéressent à ces polluants spécifiques qui, une fois présent dans un milieu aquatique, sont très difficile à dégrader ou à filtrer. Les traitements conventionnels qui assainissent efficacement l'eau domestique ne sont pas capables d'éliminer ces polluants particuliers [95]. Bien que les technologies des traitements conventionnels de l'eau potable soient très développées, les quantités à traiter sont tellement importantes qu'aucune technique ne peut être efficace à 100 %, et donc une partie des polluants peuvent passer à travers les mailles du filet. La concentration de ces polluants dans l'eau reste souvent très faible, inférieure aux recommandations des gouvernements, mais ils peuvent néanmoins être nocives à terme pour les humains et les écosystèmes. Il est donc primordial de développer des technologies de traitement efficaces, à grande échelle et idéalement à faibles coûts. Ces polluants spécifiques sont regroupés sous la dénomination de polluants organiques persistants (POPs), parmi eux les per- et poly-fluoroalkyles ou PFAS, qui sont considérés comme des polluants éternels [96, 97]. Les prochaines sous-sections seront dédiées à ce polluant issu de l'industrie chimique et aux techniques de dégradation de ce dernier.

2.1.3 Les polluants persistants : cas des PFAS

Comme présenté précédemment, même si l'eau potable, qui est livrée par les services municipaux, est souvent de bonne qualité, il n'en demeure pas moins que de nouveaux types de polluants organiques persistants (POPs) résistent aux traitements de purification classiques de l'eau. Parmi ces POPs, les substances per- et poly-fluoroalkylique (PFAS), qui font récemment l'objet d'une surveillance accrue en raison de leur persistance, de leur bioaccumulation et de leur potentiel de toxicité en tant que perturbateur endocrinien. Les PFAS sont un ensemble de substances organiques fluorées fabriquées par l'homme. Comme le montre la **figure 2.3**, ils sont composés d'une chaîne carbonée entourée d'atomes de fluor et d'un groupe fonctionnel à l'extrémité (par exemple carboxyle, sulfonique, etc.) [97]. Il existe un très grand nombre de PFAS (plusieurs centaines) [98], qui se différencient principalement par la longueur de la chaîne carbonée (nombre de carbone) et la nature du groupe fonctionnel. La liaison C-F est très hydrophobe, tandis que le groupe fonctionnel est hydrophile. La combinaison de ces deux caractéristiques rend ces substances

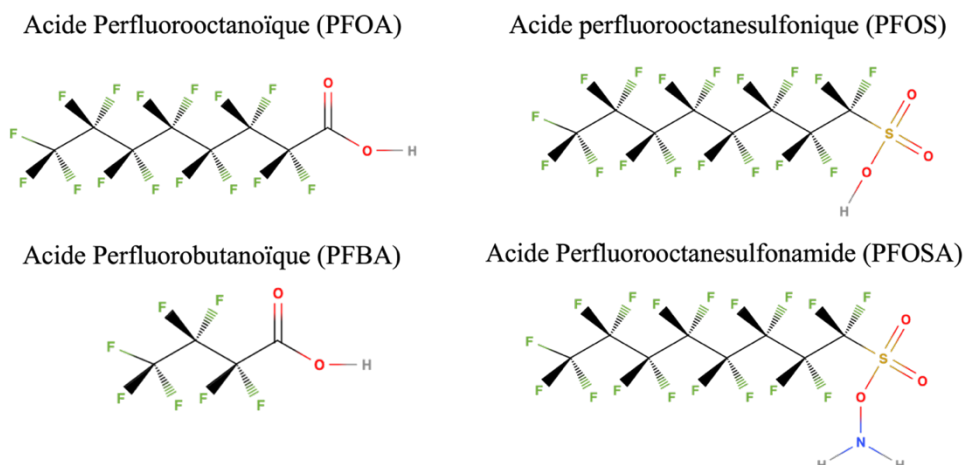


Figure 2.3 : Différentes molécules appartenant à la famille des PFAS.

très utiles pour des applications de protection de surface contre les liquides ou les graisses. Parmi les PFAS les plus utilisés, on retrouve l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), qui ont été utilisés dans de nombreux produits de consommation quotidienne et produits industriels (par exemple, textiles hydrofuges, sièges d'automobiles, mousses anti-incendie, certains cosmétiques, vernis/cires, certains pesticides, etc.) [99]. Les molécules de PFAS sont très difficiles à dégrader à cause de leurs liaisons C-F très fortes [96, 100]. La production annuelle des PFAS est estimée à 85 000 tonnes, dont la moitié serait rejetée de façon directe ou indirecte dans l'environnement [97, 101]. Les PFAS sont largement utilisés pour leur très grande stabilité chimique et thermique, mais cet avantage pour certaines applications se transforme en désavantage, car on retrouve ces substances partout dans l'environnement. Ils ont un réel impact négatif sur les écosystèmes et la santé humaine. Ils sont bioaccumulatifs, ce qui signifie qu'ils ne se dégradent pas dans le temps. Ils se retrouvent dans tous les organismes vivants, aussi bien chez les animaux, dans les plantes ou chez les humains [102]. Des PFAS ont été retrouvés dans l'eau de pluie, la neige, les eaux souterraines, les rivières, mais également dans des lacs [103] et dans des lieux bien plus éloignés, comme le montre l'équipe de Stock *et al.* qui ont détecté des PFAS dans des lacs de l'archipel Arctique, à l'extrême nord du Canada [104]. L'enjeu principal de ces substances est l'impact sur la santé [94]. Une fois dans le corps, les PFAS peuvent causer de nombreux problèmes de santé : cancers, des problèmes de fertilité ou de croissance, perturbations endocriniennes, atteintes au système immunitaire et d'autres effets toxiques [97]. Certaines populations, comme les femmes enceintes, les nourrissons et les enfants, sont particulièrement vulnérables. C'est pourquoi, ils sont désormais inclus dans la liste des substances toxiques et réglementées par Santé Canada [105] et par l'agence de protection environnementale des États-Unis (EPA), ainsi que par d'autres organismes à l'échelle internationale et régionale. Les normes et les seuils de concentration admissibles, comme la limite de 30 ppt (pour l'ensemble de 25 PFAS différents) dans l'eau potable au Canada [106], évoluent constamment en fonction des nouvelles

connaissances scientifiques sur leur toxicité. Il est donc urgent de développer des procédés fiables et capables de dégrader les PFAS (idéalement jusqu'à leur minéralisation) comme nous allons le voir dans la sous-section suivante.

2.1.4 Méthodes de traitements des PFAS

On distingue principalement deux catégories de traitements pour les PFAS. La première technique est dite de séparation et consiste à isoler les PFAS par un procédé physique ou chimique pour ensuite venir les dégrader. La deuxième technique a pour but de dégrader directement les PFAS présents dans le milieu à traiter. La **figure 2.4** répertorie les techniques les plus courantes de séparation et de dégradation [97]. Une partie de ces technologies sont efficaces pour éliminer ces molécules persistantes. Cependant, certaines utilisent des additifs chimiques, qui les rendent onéreuses, non respectueuses de l'environnement, et difficilement développable à grande échelle [107]. Il est cependant difficile de comparer directement les différentes techniques de traitement, car de nombreux paramètres peuvent entrer en compte, comme la concentration, le type et le volume de PFAS à traiter, le coût de l'installation, de la maintenance et l'énergie nécessaire. Néanmoins, les techniques électro-oxydations-catalytiques avancées (ECA) offrent une perspective très intéressante pour la dégradation des PFAS, sans ajout d'additifs chimiques, et avec un potentiel de déploiement dans des zones décentralisées [75]. C'est pourquoi cette technique a été privilégiée dans le cadre de cette thèse, qui est faite en étroite collaboration avec nos partenaires industriels Sanexen et Rio-Tinto-Fer et Titane (RTIT). Ce procédé de traitement consiste à appliquer un courant électrique entre une anode et une cathode dans une solution électrolytique contenant les polluants qu'on souhaite dégrader. Sans oublier que dans la province du Québec, la quasi-totalité de la production électrique est renouvelable grâce aux nombreux barrages hydro-électriques présents sur le territoire [108]. Cela rend l'ECA encore plus avantageuse pour cette étude, car son utilisation ne génère pas de nouveaux rejets de pollution dans l'atmosphère provenant des énergies fossiles.

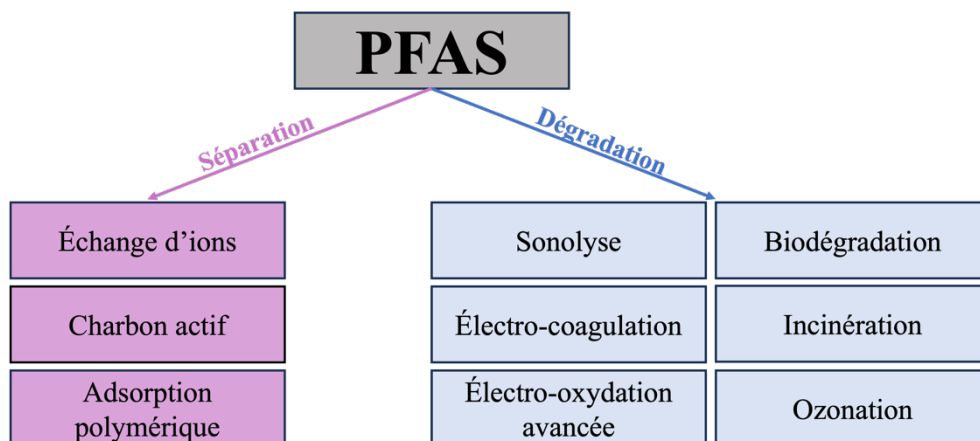


Figure 2.4 : Liste des techniques de séparation et de dégradation des PFAS.

2.2 Traitement des eaux par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA)

2.2.1 Principe

Le principe des procédés ECA est relativement simple, comme le montre la **figure 2.5**. Il consiste à faire circuler, dans la solution à traiter, un courant électrique entre deux électrodes (anode et cathode constituées de matériaux spécifiques) [14, 54, 69, 75, 109-111]. Des réactions anodiques et cathodiques vont se produire à la surface des électrodes et générer *in-situ* des espèces hautement réactives qui vont permettre la dégradation et/ou la minéralisation des polluants. Il existe deux types de réactions : la réaction directe, qui va produire des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) au niveau de la surface de l'anode, et la réaction indirecte, qui forme diverses espèces réactive à partir des électrodes ou de la nature de l'électrolyte. Parmi les espèces pouvant être formées par oxydation indirecte, il y a le ClO^- , H_2O_2 , HOCl , Cl_2 etc. Ces dernières peuvent réagir avec les polluants en présence pour les dégrader [97]. Alors que les cathodes sont généralement faites en carbone-graphite (pour favoriser la production de H_2O_2), les anodes (qui produisent principalement les radicaux $\text{OH}^\bullet$ très réactifs) doivent être fabriquées avec des matériaux efficaces, stables chimiquement (résistant à l'oxydation), non polluants, préservant une bonne conductivité électrique durant le procédé, et abordables. Il est donc primordial de sélectionner des matériaux pour l'anode respectant l'ensemble de ces critères, comme nous allons le voir dans la sous-section suivante.

2.2.2 Matériaux des électrodes

Parmi les matériaux couramment utilisés comme anodes dans les procédés ECA, celles en diamant dopé au bore (boron-doped diamond, BDD) sont connues pour leur efficacité et durabilité. Cependant, ce matériau est très dispendieux et les anodes de BDD ont tendance à se dégrader à pH élevés, limitant ainsi leur déploiement à plus grande échelle [14, 54, 65, 69, 75, 109]. Les anodes fabriquées à partir d'oxydes de

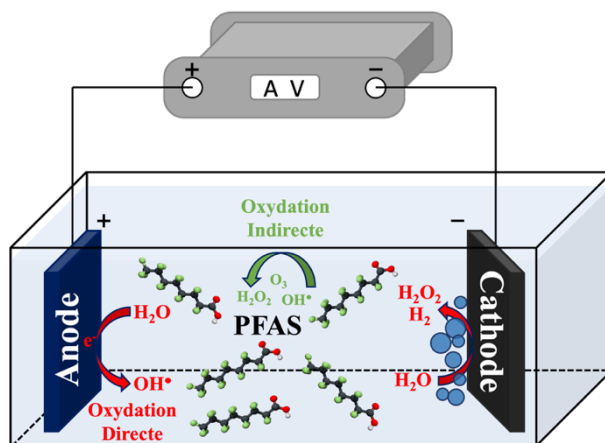


Figure 2.5 : Représentation schématique d'un procédé électro-oxydation-catalytique avancée (ECA).

titane (TiO_2), (matériau abondant et donc beaucoup plus abordable) représentent une alternative très attrayante pour les applications électro-catalytiques. Elles sont efficaces, non polluantes et peuvent être produites à grande échelle à des coûts raisonnables. Pour des applications électro-photochimiques, des films de TiO_2 (semi-conducteur dopé ou non) ont déjà été développés dans notre groupe et utilisés efficacement comme anodes pour l'électro-photodégradation de POPs, tels que le chlorotétracycline (CTC) ou l'atrazine [9, 31, 33]. Cependant, dans un procédé ECA (ou l'aspect photocatalytique n'est pas présent), l'anode doit avoir une bonne conductivité électrique afin de faire circuler les courants requis pour les réactions de production des radicaux $\text{OH}^\bullet$. Ainsi, les phases Magnéli (le Ti_4O_7 en particulier) sont des matériaux de choix pour ce genre d'application en raison de leur conductivité élevée. De plus, ils sont connus pour être inertes chimiquement, offrir une large fenêtre pour l'oxydo-réduction [11, 34], montrent une excellente résistance à la corrosion [23, 59] et donc une stabilité chimique fort attrayante pour les procédés ECA [36, 54].

2.3 Production d'eau douce par photothermie

La purification de l'eau par photothermie s'est de plus en plus développée au fil des années. Cette technique permet une production modeste, mais directe d'eau potable à partir des eaux salées par exemple. L'idée est d'utiliser l'énergie solaire, qui est abondante, économique et propre, comme source d'énergie afin d'évaporer l'eau à traiter puis la recondenser ensuite tout en la débarrassant du sel et d'éventuels polluants.

2.3.1 Principe

Il existe cinq grands types de mécanismes de photoactivation impliquant la conversion de l'énergie solaire (photons) en un autre type d'énergie. Concrètement, lorsqu'un matériau est irradié par la lumière du soleil, le photon est absorbé et donne lieu à la création d'une paire électron-trou. L'énergie ainsi gagnée par l'électron peut être ensuite convertie/restituée en photocourant (photo-voltaïque), en chaleur (photothermie), en lumière (photoluminescence/fluorescence) ou en produisant une réaction chimique (photochimie). Pour les applications de purification ou de dessalement de l'eau, les propriétés photothermiques des matériaux sont utilisées [76]. Comme illustré à la **figure 2.6**, lorsque le matériau est irradié par la lumière du soleil, une partie est absorbée et une autre est réfléchi. La partie de la lumière absorbée par le matériau photothermique va être convertie en chaleur. Cette chaleur est ensuite transférée à l'eau par conduction et convection. Ce transfert thermique peut se faire par le biais d'un substrat ou d'un support poreux et absorbant qui facilite l'apport d'eau au contact du matériau photothermique chauffé par la lumière du soleil. Un des paramètres clés qui influe sur la performance photothermique d'un matériau est son absorbance optique et sa capacité à convertir la lumière en chaleur par différents mécanismes.

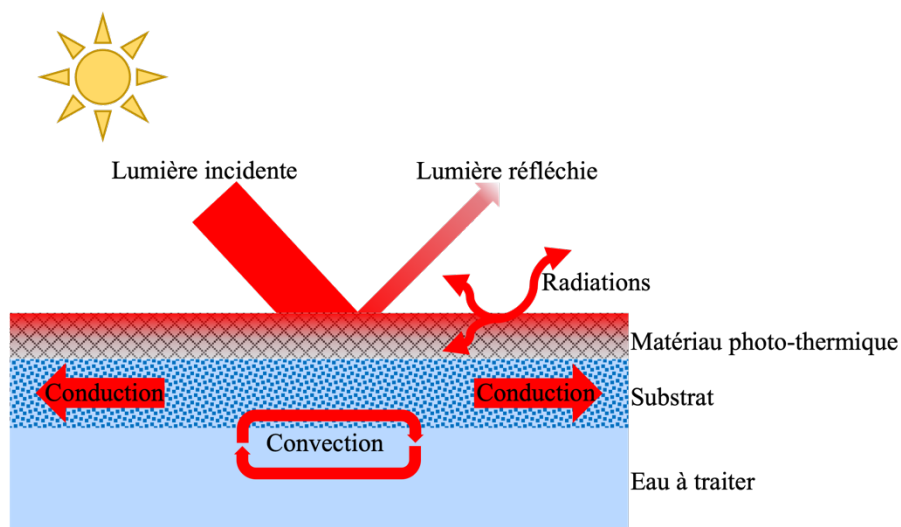


Figure 2.6 : Représentation schématique de la conversion photothermique.

2.3.2 Mécanismes photothermiques

Selon la plage de longueurs d'onde absorbée par le matériau, le mécanisme de conversion photothermique peut varier. Il existe trois principaux mécanismes de conversion; le chauffage par effet plasmon (plasmonic heating), la relaxation non radiative de paires d'électron-trou, et la vibration thermique de molécules (transitions HOMO LUMO).

a. Chauffage par effet plasmon

Ce type de processus se produit lorsqu'on utilise des nanoparticules (NPs) métalliques comme matériau photothermique. Après l'interaction de la lumière (à des longueurs d'onde spécifiques) avec les NPs, le phénomène de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) se produit. Celui-ci survient au moment où la fréquence du photon envoyé correspond à la fréquence d'oscillation de l'électron de surface du métal. Cet effet va venir exciter les électrons qui par conséquent vont former des « électrons chauds », suivis d'une relaxation qui chauffe la surface de la NP. La chaleur va être ensuite dissipée et ainsi chauffer le matériau. Plusieurs facteurs influencent le phénomène de LSPR, tels que la morphologie et la composition des NPs, l'inter-distance entre les NPs et les milieux qui les séparent [76, 77, 112]. Des métaux nobles tels que l'or et l'argent sont couramment employés, car ils ont un effet plasmonique considérable à des longueurs d'ondes dans le visible [85, 113].

b. Relaxation non radiative

Ce type de mécanisme est observé lorsque des semi-conducteurs sont utilisés. Quand leur surface est irradiée par de la lumière avec une énergie supérieure à la bande interdite (bandgap), le matériau va absorber un photon afin de produire une paire d'électron-trou. L'électron passe donc de la bande de valence à la bande

de conduction, créant une vacance au niveau de la bande de valence. S'en suit une relaxation non radiative, qui restituera une partie (ou la totalité) de l'énergie sous forme de phonons. Ces vibrations phononiques causeront une augmentation de la température du matériau [52, 78, 114].

c. Vibration thermique de molécules (HOMO-LUMO)

Avec les matériaux à base de carbone ou de polymère, les propriétés photothermiques sont induites par l'effet de vibration thermique des molécules, aussi appelées transitions HOMO-LUMO. Lorsqu'on irradie ce type de matériaux avec de la lumière, l'électron π faiblement lié à l'atome de carbone, peut s'exciter facilement et passer de l'orbitale π à l'orbitale π^* . Cela signifie que les électrons passent de l'état de base HOMO (highest occupied molecular orbital) à un état plus énergétique LUMO (lowest un-occupied molecular orbital). De façon similaire aux semiconducteurs, la restitution de l'énergie gagnée lors de l'irradiation se fait par la relaxation des électrons par des voies non radiative, qui font faire vibrer les molécules et ainsi chauffer le matériau [76, 77, 115].

2.3.3 Matériaux photothermiques

Les matériaux utilisés en photothermie doivent posséder des propriétés particulières. Tout d'abord, il est nécessaire qu'ils aient une large plage d'absorption de la lumière solaire. De plus, ils doivent avoir une capacité élevée à convertir la lumière en chaleur. Ensuite l'eau à vaporiser doit être transportée de façon efficace et continue au contact du matériau photothermique, qui doit assurer un transfert efficace de la chaleur produite afin d'initier la vaporisation [76]. Pour déterminer la performance d'un matériau photothermique, plusieurs paramètres doivent être pris en compte. Le premier paramètre important est la densité de puissance incidente délivrée par un simulateur solaire lorsqu'on éclaire l'échantillon, il s'agit généralement d' 1 kW.m^{-2} qui représente l'équivalent d'énergie d'un (1) soleil qui fait référence à l'irradiance solaire standard (ciel dégagé, plein soleil, rayons perpendiculaires à la surface irradiée). Ensuite la surface (sa morphologie) ainsi que la masse de l'échantillon vont avoir un impact sur l'efficacité de conversion photothermique. Pour finir calculer plus précisément l'efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}) ou d'évaporation (η_{vap}) d'un matériau. L'ensemble des matériaux présentés précédemment, affichent des performances variables en matière de conversion photothermique (externe ou d'évaporation), mais avec des températures de surface généralement importantes [52, 76]. Parmi eux, les oxydes de métaux de transition (OMT), généralement des semi-conducteurs semblent très avantageux. Dont le Ti_4O_7 [38, 40], qui semble être très intéressant car il montre de très bons résultats de conversion de la lumière en chaleur, est stable, et abondant. Les résultats de conversion photothermique de différentes morphologies de Ti_4O_7 seront présentés dans le chapitre 4 et 5.

CHAPITRE 3

Les anodes de Ti_4O_7 synthétisées par projection de poudres par torche à plasma pour la dégradation des PFAS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des anodes de Ti_4O_7 qui ont été produites par la méthode de déposition par projection de poudres par torche à plasma (PTP), et ensuite utilisées pour la décomposition de substances per- poly-fluoroalkyliques (PFAS) par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA). Cette partie du travail sur la dégradation des PFAS s'est faite en collaboration avec le Prof. Drogui et son équipe du centre ETE de l'INRS, et en partenariat avec Sanexen et RTIT dans le cadre d'un projet CRSNG-Alliance. Ce chapitre débute par la présentation de la technique de préparation des électrodes par PTP (section 3.1). Ensuite, dans la section 3.2, nous détaillerons les caractérisations structurelles, morphologiques et électriques complètes de la poudre de Ti_4O_7 , utilisée comme matière première, et des anodes de Ti_4O_7 fabriquées par PTP. La capacité de production des anodes de PTP- Ti_4O_7 d'espèces oxydatives nécessaires à la dégradation des PFAS sera démontrée dans la section 3.3. Dans la même section nous présenterons l'optimisation du procédé ECA pour la dégradation des PFAS (en termes de densité de courant appliqué et durée de traitement) présents aussi bien dans des solutions synthétiques que dans des eaux réelles contaminées aux PFAS (prélevées sur site). Enfin, dans la section 3.4, des tests de vieillissement accélérés nous ont permis de démontrer la durabilité de nos anodes PTP- Ti_4O_7 et d'estimer leur durée de vie pour des traitements ECA.

3.1 Élaboration des anodes de Ti_4O_7

3.1.1 Principe de la PTP

La déposition par projection de poudres par torche à plasma (PTP) consiste à faire fondre la poudre dans une buse-plasma pour ensuite la projeter sur une surface dans le but de former un revêtement. En général, les méthodes de projection thermique sont classées en fonction du type de source d'énergie utilisée (chimique à l'aide d'une flamme, électrique à l'aide d'un arc ou un plasma), qui influe sur la température et la vitesse du jet généré [116]. La déposition par projection de poudres par torche à plasma (PTP) repose sur l'utilisation d'un plasma comme source d'énergie. Une torche à plasma, est composé de trois principaux éléments : une cathode, une anode et un injecteur de gaz. L'ensemble est contenu dans un tube, qui joue le rôle de canon où le plasma est généré et par lequel la poudre transite avant d'être projetée sous forme de jet sur la surface d'un substrat, tel qu'illustré par la **figure 3.1**. Pour ce faire, un flux de gaz est maintenu dans la torche, et une décharge électrique à très haute tension créer un arc, générant l'ionisation du gaz, la formation du plasma, et par conséquent une forte élévation de la température. Typiquement, la déposition par PTP s'effectue à l'air ambiant, avec l'application de forts courants allant de 250 à 1000 A, une puissance électrique de 10 à 100 kW et en utilisant comme gaz porteur (qui peut être Ar, He, H_2 , N_2 , O_2 , ou un mélange de ces gaz dans des proportions et à des débits variables) [117]. De plus, les caractéristiques de la poudre utilisée comme matière première (à savoir sa granulométrie, son écoulement, sa composition, et son débit d'alimentation (en $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ dans la buse) influencent grandement la qualité et les propriétés des revêtements obtenus. Cette méthode, aussi communément désignée sous le terme de projection plasma, est couramment employée dans les domaines de l'aérospatiale [118] pour améliorer les propriétés de surface de différents composants (pour former des barrières thermiques efficaces, améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion, etc.). La PTP est aussi fréquemment utilisée dans le domaine biomédical pour la fabrication des prothèses durables et biocompatibles [119].

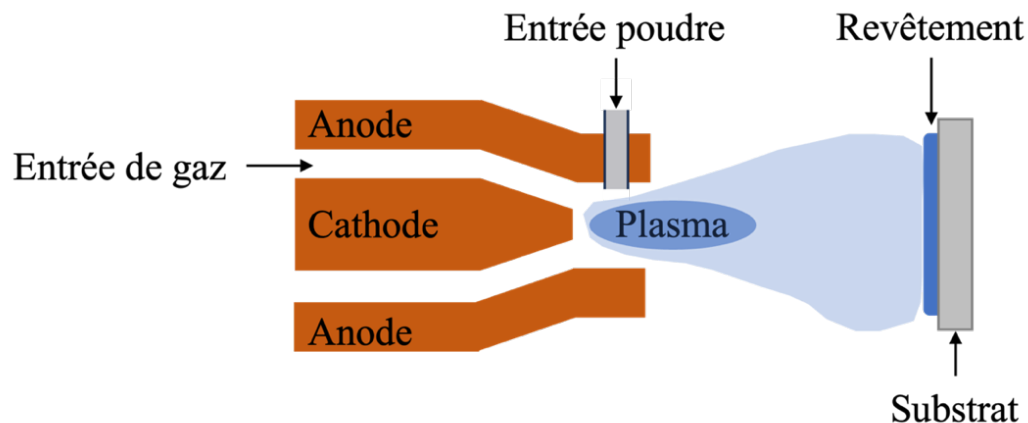


Figure 3.1 : Schéma du principe d'une torche à projection plasma.

3.1.2 Fabrication des anodes PTP-Ti₄O₇

Dans le cadre de ce projet des anodes en titane de différentes tailles et formes ont été revêtues de couches de Ti₄O₇ en utilisant la technique de dépôt par PTP. Le système de dépôt par PTP (illustré à la **figure 3.2**) est équipé d'un bras robotisé muni d'une torche à plasma pouvant déposer des revêtements sur des substrats ayant une surface allant jusqu'au m². Les conditions optimales utilisées pour obtenir des revêtements homogènes avec une excellente adhésion aux substrats sont : un gaz porteur consistant en un mélange d'hydrogène et d'argon (10/90), une intensité de courant de 500 A, et une puissance électrique fournie d'environ 33 kW. La distance entre la tête de la torche et la plateforme portant les substrats est de 12 cm (en fonction de la surface à couvrir, qui est ici de 30 x 90 cm² dans la plupart de nos dépôts) et la poudre de Ti₄O₇, introduite comme matière première, est consommée à un débit de 30-45 g.min⁻¹, pour atteindre une épaisseur finale du revêtement typique de 100 µm.

3.1.3 Caractérisation de la poudre de Ti₄O₇

La **figure 3.3** présente le spectre DRX de la poudre de Ti₄O₇ que nous avons utilisée pour alimenter le système de PTP. Il apparaît clairement que la grande majorité des pics observés correspondent à la phase Ti₄O₇ (en couleur bleu sur la figure). Toutefois, trois petits pics peu intenses (en couleur grise) sont également visibles et sont attribués à la phase Magnéli Ti₅O₉. En général, le grand nombre de pics DRX associés aux différentes phases de Magnéli peut rendre l'analyse des spectres plus complexe en raison de possibles chevauchements, comme c'est le cas pour le pic ($\bar{1}\bar{2}0$) à $2\theta = 26,37^\circ$. Cependant, pour le Ti₄O₇, les positions à $2\theta = 20,78^\circ$ et $31,74^\circ$, correspondant respectivement aux plans ($10\bar{2}$) et ($10\bar{4}$), sont considérées comme l'empreinte digitale caractéristique de cette phase [11]. La présence de ces deux pics

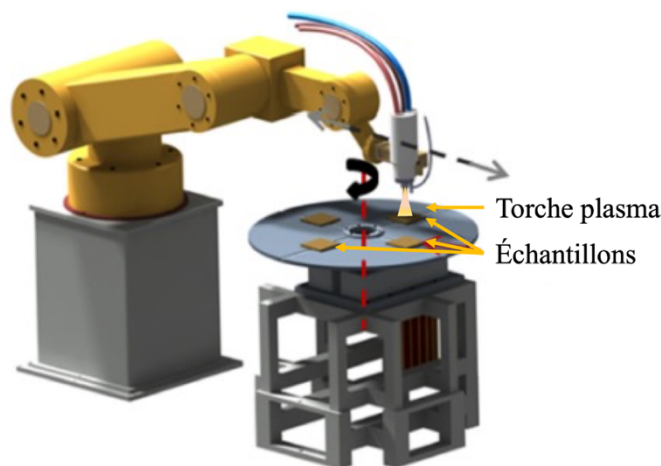


Figure 3.2 : Illustration du système de dépôt par PTP consistant en un bras robotique muni d'une torche à plasma qui permet de projeter la poudre sur les substrats à revêtir.

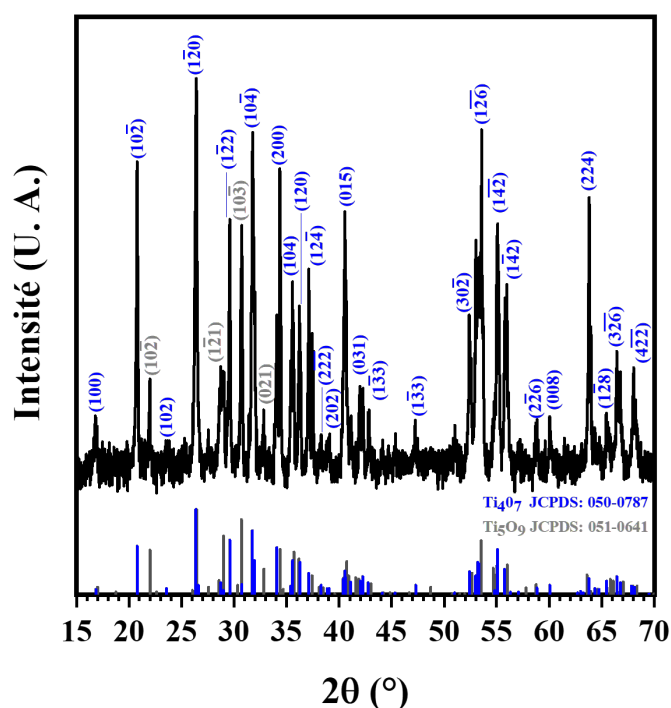


Figure 3.3 : Spectre typique DRX de la poudre de Ti_4O_7 utilisée pour produire les revêtements de Ti_4O_7 par PTP.

intenses dans le spectre de notre poudre confirme que cette dernière est majoritairement constituée de la phase Ti_4O_7 . Les pics peu intenses de Ti_5O_9 (à 22.0° , 29.0° et 30.7°) suggèrent une très faible présence de cette phase résiduelle dans la poudre, probablement synthétisée durant le processus de fabrication ou à la suite d'une oxydation de la phase Ti_4O_7 . La spectroscopie Raman est très complémentaire à la DRX, car elle fournit une confirmation additionnelle de la présence de la phase Ti_4O_7 . La **figure 3.4** compare les spectres Raman acquis avec une source laser (532 nm) à différents intensités (1 %, 10 % et 100 %) excitatrices. On constate qu'en effectuant la mesure avec seulement 1 % de la puissance du laser, le pic caractéristique de la phase de Ti_4O_7 (à 138 cm^{-1}) est clairement observé, même si ce dernier est moins intense et est accompagné d'un bruit de fond notable sur tout le spectre. Le pic Raman à 138 cm^{-1} est communément rapporté dans la littérature comme la signature Raman du Ti_4O_7 [120, 121]. Lorsque le filtre de 10 % est appliqué au faisceau laser incident, le rapport signal/bruit est nettement amélioré et les pics Raman obtenus sont mieux définis et plus intenses, ce qui permet de repérer non seulement le pic à 138 cm^{-1} , mais également d'autres pics (184 , 287 , 470 et 554 cm^{-1}) caractéristiques de la phase Ti_4O_7 , qui pourront être utilisés dans la suite de nos travaux. Une mesure Raman à pleine intensité (100 %) a montré non seulement une diminution de l'intensité du pic typique du Ti_4O_7 et son léger décalage vers 140 cm^{-1} , mais également l'apparition des pics caractéristiques de la phase rutile du TiO_2 (246 , 422 et 606 cm^{-1}). La formation de la phase TiO_2 -Rutile est due à l'oxydation du Ti_4O_7 sous l'effet d'une surchauffe localisée causée par le laser à pleine puissance (50 mW) [36, 122].

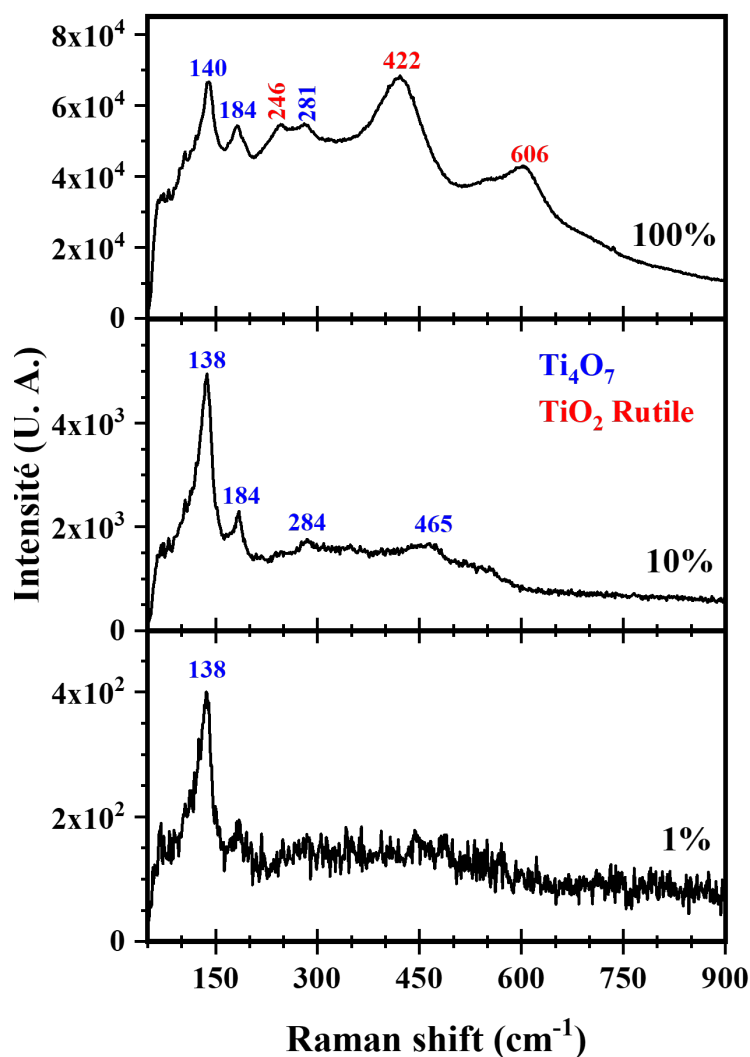


Figure 3.4 : Spectres Raman de la poudre de Ti_4O_7 analysée avec des intensités croissantes de 1, 10 et 100 % de la puissance totale du laser incident à 532 nm.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet également de confirmer la composition d'une poudre en fonction de sa perte ou gain de masse à une température précise. C'est le cas du Ti_4O_7 qui est connu pour s'oxyder en TiO_2 à une température de 550 °C, ce qui implique une augmentation de masse d'environ 5 %. De nombreux articles dans la littérature, utilise l'ATG pour caractériser la pureté de la poudre de Ti_4O_7 ou pour étudier sa stabilité à des température relativement élevé [22, 123]. La **figure 3.5** montre le spectre ATG de la poudre de Ti_4O_7 , utilisée dans ce projet, sur une plage de température allant de 25 à 1000 °C. On constate que la masse reste constante jusqu'à 450 °C, puis commence à augmenter rapidement pour se stabiliser à 600 °C. Cette augmentation de 5 % en masse est due à l'oxydation du Ti_4O_7 qui se transforme en TiO_2 -Rutile [22].

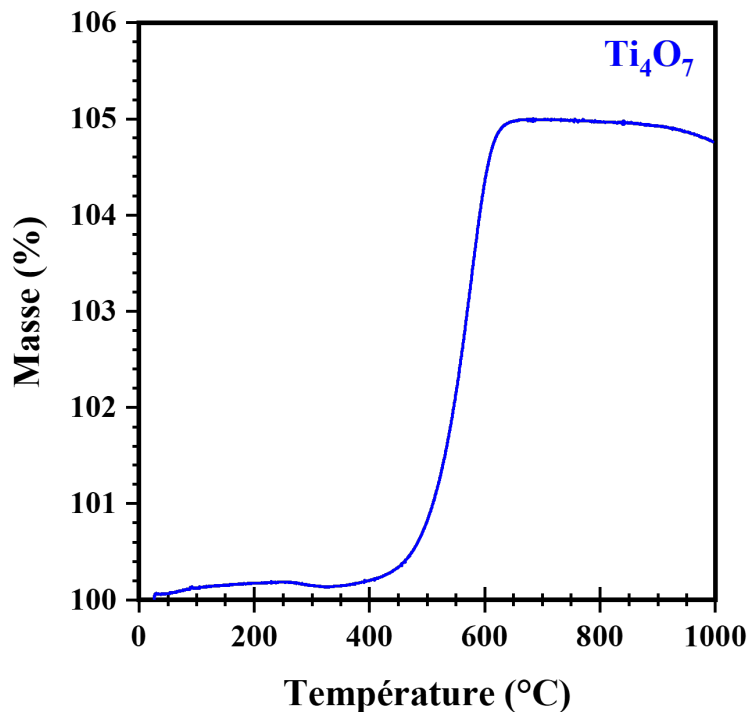


Figure 3.5 : Spectre ATG typique de la poudre de Ti_4O_7 utilisée dans le procédé PTP.

3.2 Caractérisations des anodes PTP- Ti_4O_7

La technique de projection par torche à plasma (PTP) utilisée pour fabriquer nos anodes de PTP- Ti_4O_7 est adaptée aux applications industrielles, car elle permet de produire des revêtements de Ti_4O_7 (de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur) sur de grandes surfaces (jusqu'à m^2) avec une excellente adhérence et la possibilité de contrôler leur porosité et nano-morphologie. Avant d'utiliser les anodes de PTP- Ti_4O_7 pour la dégradation de polluants spécifiques par ECA, plusieurs caractérisations ont été effectuées. La **figure 3.6**, montre un spectre DRX typique de l'électrode PTP- Ti_4O_7 , fabriquée à partir de la poudre de Ti_4O_7 (présentée dans la partie 3.1.3). Les pics de diffraction les plus intenses se trouvent à $2\theta = 20.8^\circ, 26.4^\circ, 29.6^\circ, 36.3^\circ, 40.5^\circ, 53.3^\circ$ et 55.1° , qui correspondent respectivement aux plans cristallographiques $(10\bar{2})$, $(1\bar{2}0)$, $(1\bar{2}2)$, (120) , (015) , $(3\bar{2}2)$ and $(1\bar{4}\bar{2})$ du Ti_4O_7 . Ces pics de diffraction apparaissent aux mêmes positions que pour la matière première de départ, ce qui confirme le transfert fidèle de la stoechiométrie et de la structure polycristalline de la poudre à l'échantillon. Nous avons également observé quelques autres pics plus faibles (représentés par des triangles bleu clair) correspondant à des phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) avec des valeurs de n plus élevées ($n \geq 5$). Ainsi que deux pics, à $2\theta = 25.2^\circ$ et 27.5° , qui peuvent être associés aux phases anatase et rutile du TiO_2 , respectivement. Ces dernières, ainsi que les phases de Magnéli d'ordre élevé, peuvent résulter d'une oxydation superficielle des revêtements lors de leur dépôt sous atmosphère ambiante ou après avoir été exposés à l'air. L'analyse quantitative des phases cristallines a été

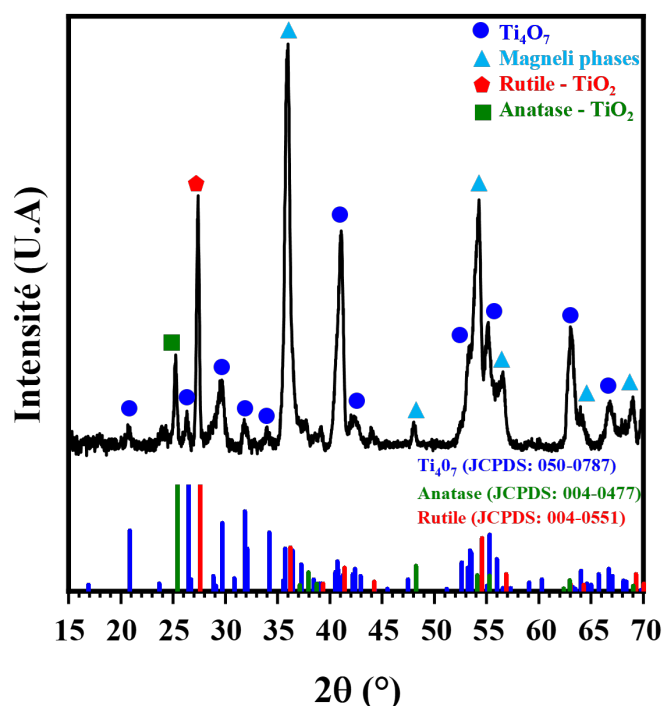


Figure 3.6 : Spectre DRX typique d'un revêtement de PTP- Ti_4O_7 d'une épaisseur de 105 μm .

réalisée en appliquant la méthode de l'affinement de Rietveld directement sur le spectre DRX de l'électrode PTP- Ti_4O_7 [124]. Cette approche a permis de déterminer avec précision la part des phases qui composent le revêtement. Les résultats révèlent que la phase Ti_4O_7 et les phases de Magnéli sont majoritaires, représentant 91 % de structure totale des films. Les phases résiduelles sont le TiO_2 -Anatase et rutile, qui représentent 3 et 6 %, respectivement. La **figure 3.7** montre un spectre Raman typique des films de Ti_4O_7 déposés par PTP, où les pics caractéristiques (à 138 et 183 et 550 cm^{-1}) de la phase Ti_4O_7 sont clairement présents. De plus, on peut noter la présence d'un autre pic large et plutôt faible (autour de $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$), qui est généralement associé à la phase rutile du TiO_2 . Ce dernier est fort probablement dû à l'oxydation superficielle de surface des revêtements de Ti_4O_7 . Tous ces résultats Raman sont cohérents avec les résultats DRX et confirment que les revêtements déposés par PTP sont polycristallins et sont principalement constitués de la phase Magnéli Ti_4O_7 .

Enfin, pour évaluer la conductivité électrique de nos anodes à base de PTP- Ti_4O_7 , nous avons mesuré la conductivité globale des anodes, qui s'est avérée atteindre une valeur de $5600 \pm 140 \text{ S.cm}^{-1}$. Cette conductivité électrique élevée, quasi-métallique, confirme la prédominance des phases de Magnéli dans les revêtements. La micro/nano-morphologie des revêtements de PTP- Ti_4O_7 a été examinée par MEB. La **figure 3.8 (a)** montre une image typique du revêtement PTP- Ti_4O_7 (en coupe transverse). Le revêtement a une épaisseur de $105 \pm 5 \mu\text{m}$ et présente une excellente adhérence au substrat (les tests du « scotch-tape »

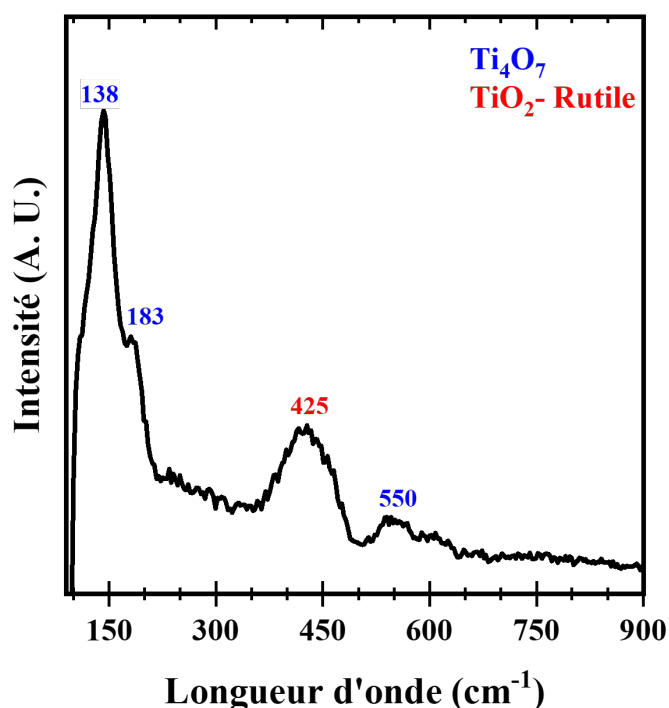


Figure 3.7 : Spectre Raman typique d'un revêtement de PTP-Ti₄O₇ d'une épaisseur de 105 μm . ou d'éraflures mécaniques avec pointe diamant n'ont jamais permis de détacher le revêtement). Les **figures 3.8 (b-d)** montrent des vues de dessus du revêtement PTP-Ti₄O₇ à des échelles de grossissements croissantes. La surface des revêtements de PTP-Ti₄O₇ est constituée d'un revêtement à la morphologie rocailleuse. On observe différentes tailles de particules/éléments allant de quelques microns à quelques dizaines de nm. L'image MEB à plus fort grossissement (**figure 3.8 (d)**) illustre bien la morphologie hiérarchique du revêtement PTP-Ti₄O₇, qui possèdent plusieurs niveaux de micro/nanostructures avec porosité de surface apparente. Une telle morphologie ouverte (composée de nano-particules et de « nano-whiskers ») semble conférer une surface effective très élevée pour ces revêtements de PTP-Ti₄O₇. Cet aspect est primordial dans les applications d'électro-catalyse où la majorité

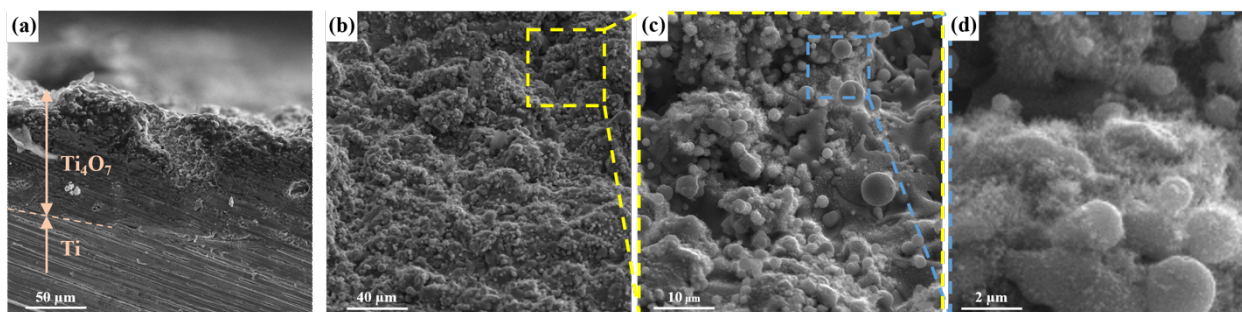


Figure 3.8 : Image MEB des revêtements de Ti₄O₇/Ti; **(a)** en coupe et **(b-d)** en surface à différents grossissements.

des réactions se produisent à l'interface anode/électrolyte. Pour les besoins d'optimisation du procédé ECA qui sera présenté dans la section 3.3, les revêtements PTP-Ti₄O₇ ont été réalisés sur différents substrats de Ti (plaque pleine ou grille, voir photos sur la **Figure 3.9 (a) et (b)**). Ces anodes sont à double face [Ti₄O₇/Ti/Ti₄O₇], de grande taille ($4 \times 9 = 36 \text{ cm}^2$), possèdent une surface totale active de 72 cm^2 . Dans un second temps, nous avons fabriqué des anodes encore plus grande (12 cm de diamètre, **Figure 3.9 (c)**), revêtues sur les deux faces, avec une surface active totale de 226 cm^2 .

3.3 Performances de dégradation ECA

3.3.1 Principe de l'ECA

Un des objectifs de cette thèse est d'utiliser les électrodes PTP-Ti₄O₇ comme anodes dans un procédé de dégradation des PFAS par électro-oxydation-catalytique avancée (ECA). Comme cela a été détaillé dans la section 2.2, le principe de l'ECA consiste à appliquer un courant électrique entre une anode et une cathode plongée dans une eau contenant des polluants (persistants) afin de les dégrader. Comme indiqué précédemment, nous avons fabriqué les anodes PTP-Ti₄O₇ de taille relativement grande ($4 \times 9 \text{ cm}^2$), pour être intégrées dans un réacteur ECA. Ce dernier a été conçu, développé et fabriqué dans notre laboratoire. Il est fait exclusivement de PVC transparent afin d'éviter les réactions ou l'adsorption des espèces polluantes avec les parois internes du réacteur. Les **figures 3.10 (a) et (b)** montrent respectivement le design en 3-dimensions du réacteur et la photo du réacteur après sa fabrication. Ce réacteur ECA (**figure 3.10 (b)**) a été conçu pour utiliser simultanément 2 anodes PTP-Ti₄O₇ et 3 cathodes en graphite et pour traiter un volume d'eau de 1 litres. Dans un premier temps, des expériences pour évaluer la production des radicaux OH[•], S₂O₈²⁻ et du H₂O₂ ont été effectuées afin d'évaluer la performance des anodes PTP-Ti₄O₇.

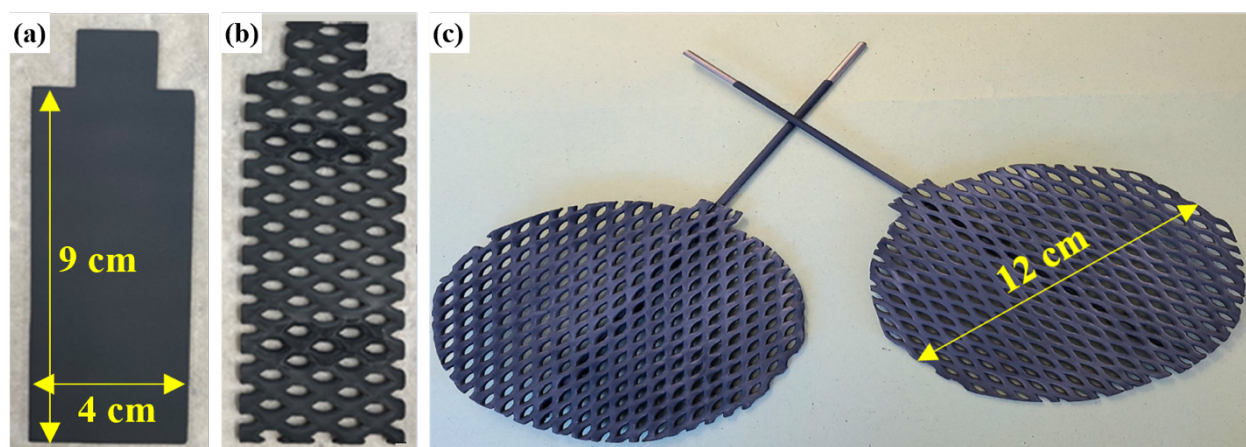


Figure 3.9 : Photos des anodes de de Ti₄O₇ sur des substrats de Ti; **(a)** anode pleine rectangulaire de $4 \times 9 \text{ cm}^2$, **(b)** anode grille rectangulaire de $4 \times 9 \text{ cm}^2$ et **(c)** anode grille circulaire de 12 cm de diamètre.

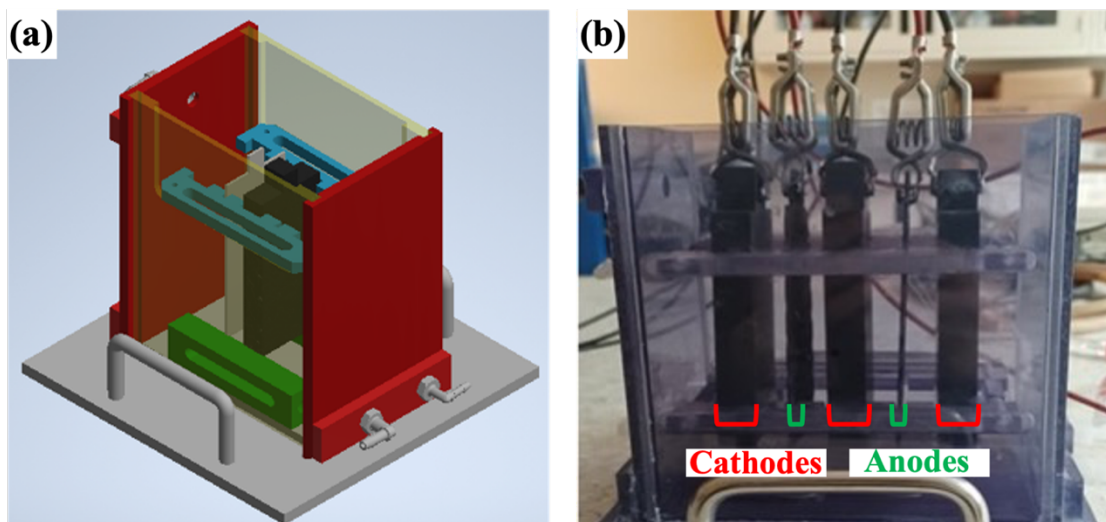


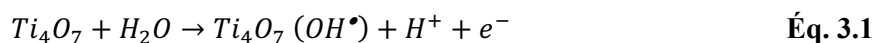
Figure 3.10 : (a) Design 3D du réacteur ECA et (b) photo du réacteur fabriqué avec ses 2 anodes PTP-Ti₄O₇ (vert) et ses 3 cathodes de graphite (rouge).

3.3.2 Évaluation de la production d'espèces oxydatives

La première étape d'évaluation de la performance des anodes PTP-Ti₄O₇ est de déterminer la capacité de ces dernières à générer des espèces oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles (OH•) et les persulfates S₂O₈²⁻. De nombreuses réactions ont lieu à la surface de l'anode lors de l'électro-oxydation-catalytique avancée. La production de ces espèces réactives peut être mesurée par différentes techniques d'oxydation directe ou indirecte. L'ensemble des mesures de performances de production d'espèces réactives et de dégradation des PFAS par les anodes de Ti₄O₇ ont été effectuées par nos collaborateurs du centre ETE de l'INRS dans l'équipe du professeur Patrick Drogué.

a. Oxydation directe

Au niveau de la surface de l'électrode PTP-Ti₄O₇, l'oxydation anodique directe génère des espèces très réactives : les radicaux hydroxyles (OH•). Ils sont issus de l'oxydation anodique directe de l'eau, en suivant la réaction suivante (**Éq. 3.1**) [54, 125] :



La méthode du blanchiment du RNO (N, N- Dimethyl-4-nitroso-aniline) permet de mesurer la quantité de radicaux hydroxyle OH• produits dans l'électrolyte lorsqu'une densité de courant spécifique est appliquée pendant un certain temps. Les espèces réactives générées vont entraîner une dégradation du RNO, ce qui peut être associé au taux de production d'OH• [126]. La concentration en RNO a été calculée à partir des mesures d'absorbances à 440 nm obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV M136, Varian). Pour ce projet, les électrodes PTP-Ti₄O₇ de 4 × 9 cm² présentent deux formes distinctes, l'une étant pleine (**figure 3.9 (a)**) et l'autre sous forme de grille (**figure 3.9 (b)**). Les densités de courant appliquées

sont 10, 20, 30 et 50 mA.cm⁻² pendant une durée de traitement allant de 10 à 60 minutes. Les **figures 3.11 (a) et (b)** montrent, respectivement, la concentration de RNO suivant le courant appliqué au cours du temps pour les deux types d'électrodes, pleine et grille. La concentration initiale de RNO est fixée à 4 × 10⁻³ M. Avec l'augmentation du temps de traitement, on remarque une diminution progressive de la concentration en RNO, quel que soit la densité de courant appliquée. Également, cette concentration en RNO diminue plus rapidement lorsque la densité de courante est plus élevée. Bien que la géométrie de l'anode n'exerce qu'une influence mineure, à ce stade-ci, sur la dégradation du RNO, une légère différence est observée après 60 min d'électrolyse à 50 mA.cm⁻², avec une concentration en [RNO] de 4.2 × 10⁻⁴ M pour l'anode grille et 5.7 × 10⁻⁴ M pour l'anode pleine. Étant donné que la vitesse de production des radicaux hydroxyle ($V_{OH\bullet}$) est directement liée à la disparition du RNO, on peut établir la relation suivante :

$$V_{(OH\bullet)} = \frac{d[RNO]}{dt} = -k_1 \times [RNO] \quad \text{Éq. 3.2}$$

Avec k_1 représentant la constante de vitesse de la réaction du premier ordre (déterminé grâce à la **figure 3.11**). En intégrant l'Éq. 3.2, on trouve la formule suivante (Éq. 3.3):

$$\ln \left(\frac{[RNO]_0}{[RNO]_t} \right) = k_1 \times t \quad \text{Éq. 3.3}$$

Avec [RNO]₀, la concentration initiale de RNO et [RNO]_t, celle après un certain temps t . Nous avons donc la capacité de déterminer le taux de production en radicaux hydroxyles [OH•] en fonction de la densité de courant appliquée. La **figure 3.12** montre finalement que la quantité de [OH•] est légèrement avantageuse lorsque l'anode en forme de grille est employée. Ceci est plutôt attendu étant donné le transfert de masse

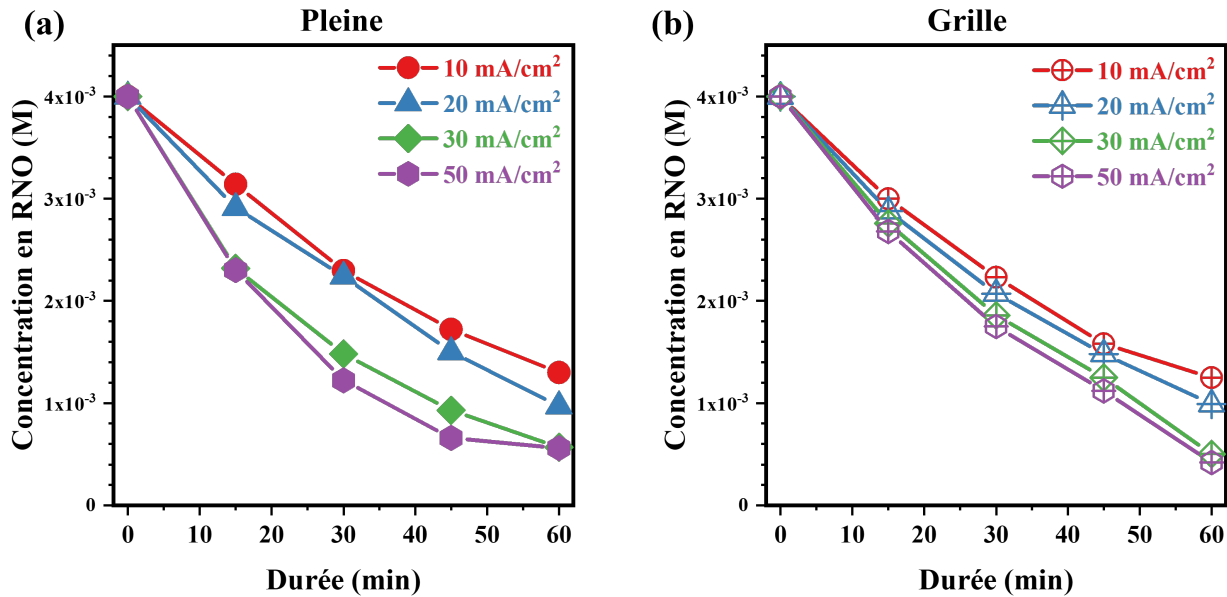


Figure 3.11 : Évolution de la concentration en RNO lors de sa dégradation à différentes densités de courant (10, 20, 30 et 50 mA/cm²) pour l'anode PTP-Ti₄O₇; (a) pleine et (b) grille.

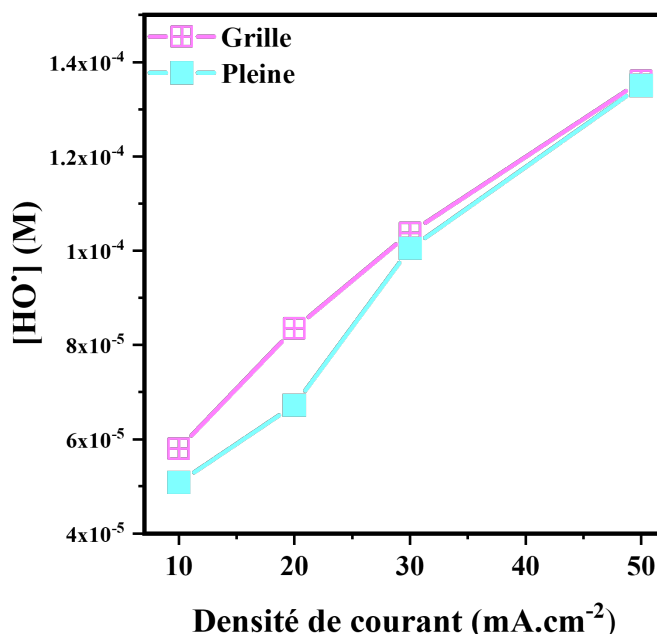


Figure 3.12 : Effet de la densité de courant sur la production de radicaux (OH[•]) lors de l'ECA avec l'anode PTP-Ti₄O₇ pleine (bleu) et grille (rose).

plus favorable avec une grille qu'avec une surface pleine. De plus, on observe une hausse constante de la production des OH[•] en fonction de la densité de courant, passant de 5.1×10^{-5} à 1.4×10^{-4} M entre 10 et 50 mA.cm⁻². Ces résultats confirment donc que les anodes de PTP-Ti₄O₇ produisent bien les radicaux OH[•] nécessaires à la dégradation des polluants organiques.

b. Oxydation indirecte

La présence de sulfates (Na₂SO₄) dans l'électrolyte permet la génération d'espèces oxydantes par un mécanisme indirect. L'oxydation des ions sulfates conduit à la formation d'ions persulfates (S₂O₈²⁻) qui sont de puissants oxydants. Tandis qu'à la cathode la présence de graphite va favoriser la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) entraînant la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Comme pour les radicaux hydroxyle, il existe une technique afin de mesurer la quantité globale de persulfates produits par réaction indirecte. Cette technique ne rentre pas en concurrence avec celle présentée précédemment avec le RNO. La concentration de persulfates est mesurée par le biais de l'oxydation d'une solution contenant des ions iodure (I⁻) qui vont s'oxyder en diiode (I₂). La concentration en I₂ est alors déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV ($\lambda = 353\text{nm}$). En fonction de [I₂], la quantité de persulfates produite va pouvoir être déterminée [127, 128]. Comme on peut le voir sur la **figure 3.13**, la concentration en ions persulfates est exprimée en fonction de la densité de courant. On peut voir que la concentration en persulfates augmente rapidement entre 10 et 30 mA.cm⁻², avant de se stabiliser à 50 mA.cm⁻². Ces résultats suggèrent que l'anode en forme de grille est légèrement plus efficace pour la production d'espèces oxydantes, tant par oxydation directe (OH[•]) qu'indirecte (S₂O₈²⁻).

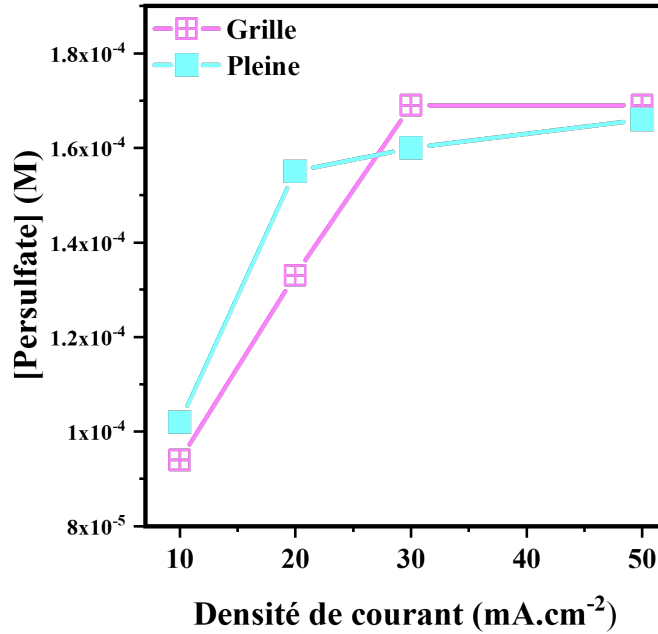


Figure 3.13 : Effet de la densité de courant sur la production de persulfates lors de l'ECA avec l'anode PTP-Ti₄O₇ pleine (bleu) et grille (rose).

3.3.3 Dégradation sur des PFAS synthétiques

Pour évaluer l'efficacité de dégradation des anodes de PTP-Ti₄O₇ (pleines et grilles), le procédé ECA a été appliqué sur des solutions synthétiques contenant de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et d'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), deux substances parmi les plus courantes de la famille des PFAS. Le traitement a été réalisé d'abord sur un électrolyte contenant uniquement du PFOA, puis uniquement du PFOS et enfin une combinaison des deux avec un rapport 1:1. Afin de déterminer l'efficacité de dégradation, le coefficient de transfert de masse peut d'abord être calculé pour les 2 types d'anodes grâce à l'équation suivante (Éq. 3.4) :

$$-V \frac{dC}{dt} = k_m \times A \times C \quad (\text{Éq. 3.4})$$

Avec k_m le coefficient de transfert de masse (m.min⁻¹), A la surface de l'anode (m²), C la concentration en PFOA ou PFOS (mol), t la durée de réaction (min) et V le volume d'électrolyte à traiter (m³). En développant l'Éq 3.4, on obtient la relation suivante (Éq. 3.5) :

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_m \times \frac{A}{V} \times t \quad \text{Éq. 3.5}$$

On peut ensuite exprimer l'équation sous la forme :

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_2 \times t \quad \text{Éq. 3.6}$$

Avec : $k_2 = k_m \times \frac{A}{V}$, représentant la constante de vitesse de réaction, calculée à partir de la pente de la courbe exprimée par l'Éq. 3.6 et permettant d'obtenir la valeur de coefficient de transport de masse k_m . Comme représenté sur la **figure 3.14**, le coefficient k_m a été calculé pour l'anode-pleine et l'anode-grille dans des solutions de PFOA puis de PFOS, à différentes densités de courant (10, 15, 20, 30 mA/cm²).

On observe que la valeur de k_m , pour la dégradation du PFOA et PFOS, augmente avec la densité de courant, quel que soit le type d'anode. Pour l'anode grille, la valeur de k_m pour le PFOA passe de 2.1×10^{-5} à 6.4×10^{-4} m.min⁻¹ lorsque la densité de courant appliquée varie de 10 à 30 mA.cm⁻². Cela représente une augmentation d'un facteur 30 pour la valeur de k_m , alors que la densité de courant est simplement multipliée par 3. Avec cette même anode grille, la tendance d'augmentation en fonction de la densité de courant se confirme, à moindre mesure, pour le PFOS ou l'on passe de 1.8×10^{-4} à 3.0×10^{-4} m.min⁻¹ entre 10 et 30 mA/cm². L'augmentation de la valeur de k_m en fonction de la densité de courant est donc plus marquée avec l'anode grille (**figure 3.14**, courbe rose). À 30 mA.cm⁻², le coefficient k_m de l'anode grille est 6 et 2.5 fois plus important que pour l'anode pleine lorsque l'ECA est appliquée sur du PFOA et PFOS, respectivement. L'utilisation de l'anode PTP-Ti₄O₇ grille a permis d'obtenir un meilleur coefficient le transfert de masse, cela peut s'expliquer par la répartition plus homogène du flux de liquide à travers l'anode grille. Par conséquent, l'anode grille sera privilégiée pour les évaluations de dégradation des PFAS dans la suite de ce chapitre.

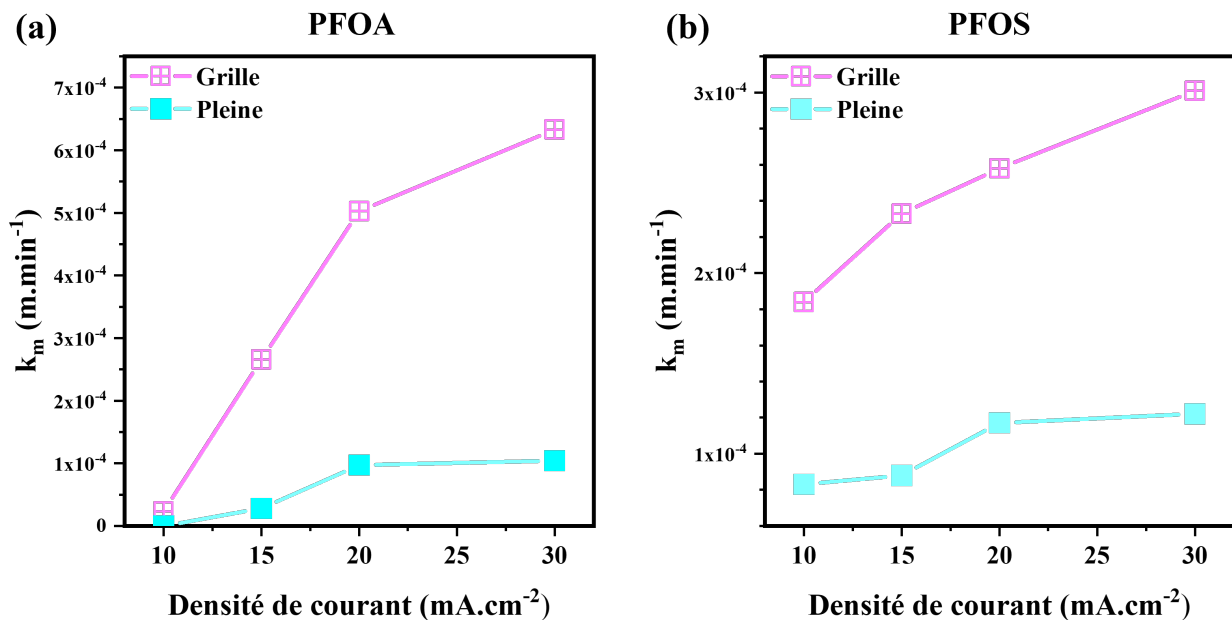


Figure 3.14 : Variation du coefficient de transport de masse (k_m) en fonction de la densité de courant appliqué aux anodes PTP-Ti₄O₇ pleine (bleu) et grille (rose) lors de l'ECA dans une solution synthétique de; (a) PFOA et (b) PFOS.

La **figure 3.15** illustre l'évolution temporelle de la concentration de PFOA et de PFOS (considérés individuellement) dans deux solution synthétique distinctes traitées par ECA à différentes densités de courant. La durée de traitement est de 180 minutes, et la concentration initiale de chaque polluant est fixée à $1.0 \times 10^3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour les deux polluants persistants, une augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la concentration, avec un taux de dégradation plus prononcé durant les 60 premières minutes. En effet, après une heure de traitement à 50 mA.cm^{-2} , la concentration en PFOA et en PFOS est réduite de 80 % et 84 %, respectivement. Après 180 min de traitement, une dégradation quasi totale ($> 98 \%$) est observée pour les deux polluants. Cependant, en situation réelle, le PFOA et le PFOS coexistent généralement dans les solutions à traiter. Il est donc crucial d'évaluer l'efficacité de dégradation par ECA des anodes de PTP- Ti_4O_7 lorsqu'ils se trouvent simultanément dans l'électrolyte ($[\text{PFOA}]=[\text{PFOS}]=1 \text{ mg/L}$). La **figure 3.16** confirme que l'efficacité de la dégradation s'accroît avec l'augmentation de la densité de courant. Après 60 min à 50 mA.cm^{-2} , la dégradation du PFOS (**figure 3.16 (a)**) est plus importante (plus de 90 %), que celle du PFOA (**figure 3.16 (b)**), environ 80 %). Cette différence pourrait s'expliquer par la désulfonation du PFOS, qui conduit à la formation de PFOA durant le processus de décomposition. [129, 130]. Néanmoins, après 3 heures de traitement, la quasi-totalité du PFOA et PFOS sont dégradés ($> 99 \%$), ce qui démontre l'efficacité des électrodes PTP- Ti_4O_7 en configuration grille pour la dégradation de ces PFAS par ECA.

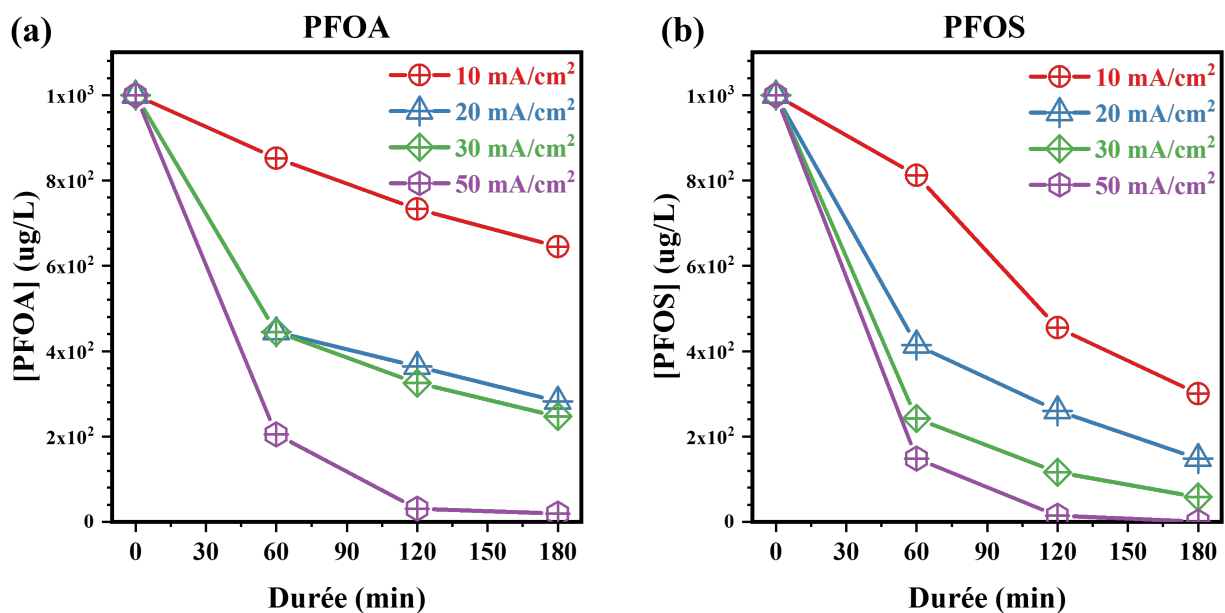


Figure 3.15 : Variation de la concentration de; (a) PFOA et (b) PFOS en fonction de la densité de courant appliquée aux anodes PTP- Ti_4O_7 lors de l'ECA des deux solutions synthétiques distinctes ($[\text{PFOA}]=[\text{PFOS}]=1 \text{ mg/L}$).

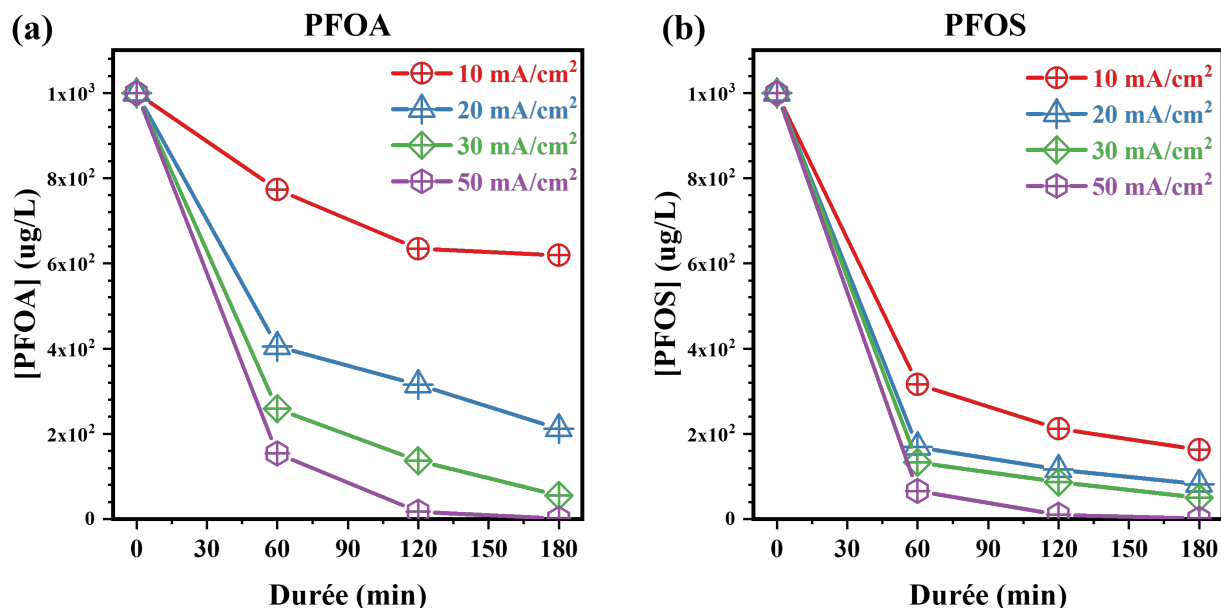


Figure 3.16 : Variations de la concentration de; (a) PFOA et (b) PFOS en fonction de la densité de courant appliquée aux anodes PTP- Ti_4O_7 lors de l'ECA des deux solutions synthétiques mélangées ($[\text{PFOA}]=[\text{PFOS}]=1 \text{ mg/L}$).

3.3.4 Dégradation sur des eaux réelles polluées

Dans l'optique de développer ce procédé de dégradation des PFAS pour des applications industrielles, il est primordial d'évaluer l'efficacité du procédé ECA sur des eaux réelles contaminées par une multitude de PFAS différents. Notre partenaire industriel Sanexen nous a fourni une eau réelle contenant plusieurs types de PFAS, atteignant une concentration totale de $8\,502 \mu\text{g.L}^{-1}$. D'après les données présentées précédemment concernant les eaux synthétiques, nous avons conclu que la configuration idéale serait d'employer les anodes PTP- Ti_4O_7 (grilles) pendant 3 heures en utilisant une densité de courant de 20 mA.cm^2 . Le suivi de dégradation a été initialement effectué sur les PFOS et PFOA traditionnels, mais à cause de la multitude de PFAS présents dans l'eau réelle polluée, il était nécessaire de mesurer la concentration d'autres espèces fluorées, telles que, le PFHxS, PFHpS, FHxSA, 5:3acide, 6:2 FTSA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB, 6:2 FTAB. En mesurant les concentrations de ces différentes molécules avant et après traitement ECA nous avons calculé le taux de dégradation pour chaque composé PFAS. Comme le montre la **figure 3.17**, après 3 heures, le taux de dégradation du PFOS est de 86 % passant d'une concentration de 406 à $28 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce taux de dégradation est très proche de celui obtenu lors du traitement des eaux synthétiques. Cela montre que la dégradation du PFOS ne semble pas être impactée par la présence des autres composés chimiques (incluant des PFAS) présents dans les eaux réelles. En revanche, le PFOA n'est dégradé que de 39 % (passage de 64 à $39 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ce taux de dégradation est 1.6 fois inférieur à celui obtenu

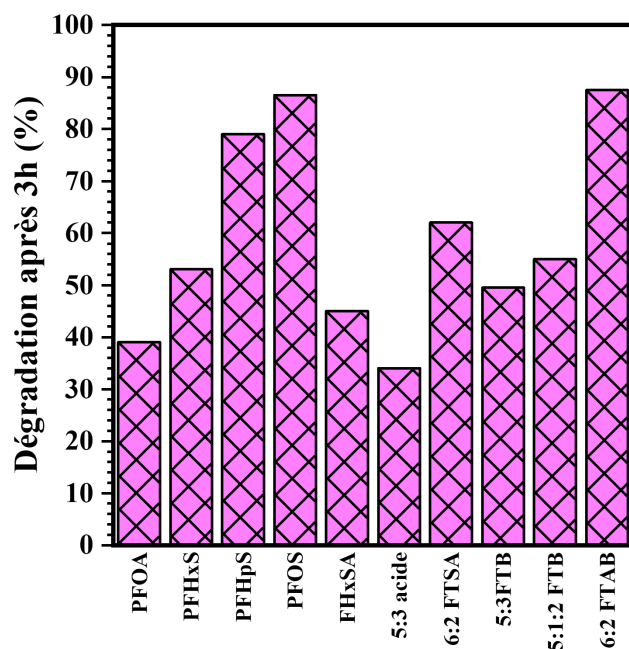


Figure 3.17 : Taux de dégradation de différents PFAS lors de la dégradation par ECA sur des eaux réelles.

dans le cas des PFOA contenus dans les eaux synthétiques. Cette différence peut être expliquée par la compétitivité des différentes réactions de dégradation, et par le fait que les molécules de PFOA ont une structure complexe qui est plus difficilement oxydable [131]. Au cours de la dégradation, le groupe sulfonate (du PFOS) est susceptible d'être soumis à des réactions de désulfonation, ce qui favorise ensuite la décomposition moléculaire, et peut engendrer la formation de PFOA [130]. De plus, la concentration de départ des espèces peut jouer un rôle sur le taux de dégradation. Par exemple, la présence plus importante d'un composé par rapport à un autre peut entraîner un taux de dégradation plus important, comme on peut le voir avec la concentration de départ de PFOS ($406 \mu\text{g.L}^{-1}$) et de PFOA ($64 \mu\text{g.L}^{-1}$). Par ailleurs, nous avons également observé des taux de dégradations variant de 35 % à 60 % pour les composés PFAS suivants : PFHxS, acide 5:3, 6:2 FTSA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB. Ces résultats de dégradation sur des eaux réelles confirment la viabilité des anodes PTP- Ti_4O_7 pour les procédés ECA et leur efficacité à dégrader les PFAS, même dans des solutions complexes contenant plusieurs composés organiques.

3.4 Évaluation de la durée de vie des anodes PTP- Ti_4O_7

Un des aspects importants pour la viabilité des anodes pour les procédés ECA est leur capacité à opérer sur de longues périodes avec une très bonne stabilité chimique. Pour ce faire, nous avons intégré les anodes PTP- Ti_4O_7 dans un réacteur ECA pour la dégradation des PFAS et nous avons étudié leur stabilité structurelle, morphologique et chimique en les soumettant à des tests de vieillissement accélérés avec l'objectif d'estimer leur durée de vie utile. Les expériences de vieillissement accéléré ont été inspirées de la

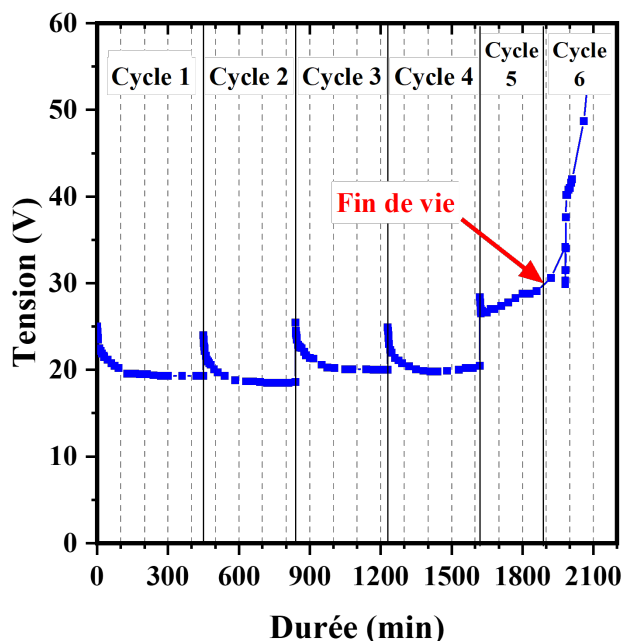


Figure 3.18 : Courbe typique pour le suivi du vieillissement accéléré d’une anode de PTP-Ti₄O₇ à une densité de courant appliquée de 150 mA/cm².

littérature [54, 132, 133], et ont consisté en l’application des fortes densités de courant (allant jusqu’à 150 mA.cm⁻²) aux anodes immergées dans le même électrolyte que celui utilisé lors de la dégradation des PFAS. Après plusieurs cycles de vieillissements accélérés, l’anode est considérée inutilisable (i.e.; arrive à la fin de sa vie utile) lorsque la tension nécessaire pour maintenir la densité de courant demandée devient supérieure à 30 V (la tension d’opération normale des anodes étant de 20 V). Pour estimer la durée de vie de l’anode (T_1), lorsque cette dernière est utilisée dans des conditions d’opération habituelles ($i_1 = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$), il suffit d’utiliser la formule [54, 133] : où $T_1 = (i_2/i_1)^2 \times T_2$, où T_2 correspond au temps pendant lequel l’électrode a été soumise au vieillissement accéléré (avec une tension appliquée $\leq 30\text{V}$) et i_2 est la densité de courant élevée utilisée pour simuler le vieillissement accéléré. La **figure 3.18** montre un exemple typique de suivi du vieillissement accéléré d’une anode de PTP-Ti₄O₇ où on voit que la tension appliquée reste stable pour chaque cycle et augmente légèrement de cycle en cycle jusqu’au 5^{ème} cycle (après 1600 min) à partir duquel la tension appliquée commence à augmenter de façon plus significative et atteint les 30 V à 1920 min (32h) d’utilisation. Ce point annonce la fin de vie de l’anode. En utilisant la formule mentionnée ci-avant, Cette durée de 32 h en vieillissement accéléré correspond à environ 1800 h d’utilisation normale de l’anode (à une densité de courant de 20 mA/cm²). Ainsi, dans un système ECA fonctionnant sans arrêt, une anode de PTP-Ti₄O₇ pourrait être utilisée en continu (24 h/7 jours) sans arrêt pour une période de 75 jours. Cette estimation démontre que les anodes PTP-Ti₄O₇ que nous avons développé dans le cadre de ce projet peuvent être envisagée comme solution viable pour les applications industrielles de dégradation de PFAS par ECA.

3.5 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, la technique de déposition par projection de poudre par torche à plasma est une approche très viable et efficace pour la fabrication de revêtements de Ti_4O_7 polycristallins, ayant une bonne conduction électrique ($5600 \pm 140 \text{ S/cm}$) et démontrant une stabilité chimiquement satisfaisante, même sous des conditions ECA fort agressives. De plus, la micro/nanomorphologie hiérarchique de ces revêtements PTP- Ti_4O_7 offre une plus grande surface active, contribuant à augmenter leur efficacité de dégradation des PFAS. Les résultats reliés aussi bien à la production des espèces oxydantes ($\text{OH}^\bullet$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2) que pour la dégradation des PFAS par ECA ont confirmé que les anodes sous forme de grille sont plus efficaces. Ces dernières permettent un meilleur transfert de matière et donc une meilleure interaction entre les espèces oxydantes et les composés PFAS présents dans la solution. La forme grille a donc été conservée pour le reste de nos travaux. Nous avons ainsi pu démontrer que les anodes PTP- Ti_4O_7 ont permis de dégrader 98 % des PFOA et des PFOS présents dans des eaux synthétiques, lorsqu'une densité de courant de 50 mA.cm^{-2} est appliquée durant 3 h. Nos résultats ont montré que la majorité de la dégradation se produit durant la première heure pour toutes les densités de courant étudiées (10 à 50 mA.cm^{-2}). Les résultats de dégradation sur des eaux réelles ont également montrés des taux de dégradation encourageants sur un grand nombre de PFAS. En effet, les PFOS ont été dégradés à 86 %, tandis que les autres composés (i.e. ; PFOA, PFHxS , acide 5:3, 6:2 FTSA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB) ont été décomposés à des taux allant de 35 à 65 % (après 3 h de ECA à 20 mA.cm^{-2}). La différence de dégradation observée entre les eaux synthétiques et les eaux réelles peut être attribuée aux nombreuses réactions concurrentes possibles lors du traitement. Tout au long de ce projet, les anodes de PTP- Ti_4O_7 ont montré une excellente stabilité car nous n'avons jamais pu noter une dégradation quelconque de leurs propriétés structurelles, morphologiques ou électriques. En effectuant des tests de vieillissement accéléré, nous avons pu estimer que les anodes de PTP- Ti_4O_7 ont une durée de vie de 75 jours dans des conditions ECA normales (à une densité de courant de 20 mA.cm^{-2}). Une telle performance est très prometteuse pour les applications potentielles de telles anodes PTP- Ti_4O_7 en industrie. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre 3 a fait l'objet d'une publication dans le *journal of environmental management*, en collaboration avec le groupe du professeur Drogui de l'INRS-ETE (annexe 3). Enfin, la configuration grille des anodes de PTP- Ti_4O_7 a été retenue pour fabriquer des anodes de plus grande taille pour la mise à l'échelle du procédé ECA sur un système SKID (avec des anodes circulaires d'un diamètre de 12 cm) et sur un réacteur préindustriel (avec des anodes encore plus grandes ayant un diamètre de 52 cm). Les travaux avec ces anodes de grande taille ont été réalisés par nos collègues du centre ETE et ne sont pas rapportés ici.

CHAPITRE 4

Les couches minces de Ti_4O_7 produites par déposition par pulvérisation-magnétron pour la photothermie

Dans ce chapitre nous aborderons, dans un premier temps, le principe général de la technique de déposition de couches minces par pulvérisation-magnétron (DPM), ainsi que les spécificités de fabrication des films de Ti_4O_7 à partir d'une cible de même nature (section 4.1). Ensuite, dans la section 4.2, nous présenterons les résultats complets des caractérisations de la structure, de la morphologie et des propriétés optiques des films minces de Ti_4O_7 produits par DPM à différentes températures de substrat (T_s). Enfin, dans la section 4.3, nous démontrerons l'effet de la température de dépôt des films de Ti_4O_7 sur leurs propriétés photothermiques. À la température de déposition optimale de 500 °C, nous avons pu obtenir une efficacité de photoconversion thermique (EPT) de 74 %. De plus, les résultats obtenus, nous ont permis d'établir, pour la première fois, une corrélation entre l'absorbance de la lumière par des films de Ti_4O_7 , déposés par DPM, et leur efficacité de photoconversion thermique.

4.1 Élaboration des couches minces de Ti_4O_7

4.1.1 Déposition de couches minces par pulvérisation-magnétron (DPM)

Le développement des techniques de dépositions est grandement relié à l'évolution des technologies (pompe à vide et énergie électrique). Pour le dépôt de couches minces, quelle que soit la méthode employée,

quatre étapes principales sont toujours respectées [134]. Premièrement, le matériau à déposer doit provenir d'une source; deuxièmement, le matériau est transporté vers le substrat; troisièmement, le dépôt a lieu sur le substrat; et enfin, l'analyse du dépôt fait partie intégrante du processus. Lorsque le matériau source est solide, il doit être vaporisé pour être déposé sur le substrat, on parle alors de déposition physique en phase vapeur (*physical vapor deposition*, PVD). L'énergie nécessaire à la vaporisation peut être générée par la chaleur, un faisceau (laser), par bombardement électronique ou par pulvérisation ionique sous l'effet d'un champ électrique. Ensuite, les espèces vaporisées/pulvérisées sont transportées vers un substrat. En général, un vide poussé est nécessaire afin de réduire les contaminations et les collisions des durant le transport des atomes/molécules/agrégats de la cible-source vers le substrat [135]. Lors de ce projet de recherche, la méthode de déposition par pulvérisation cathodique (ou *sputtering*, en anglais) a été utilisée. L'adoption de cette technique s'est accélérée à partir des années 1970 en raison de son application dans le domaine de l'électronique [134], avant de diversifier ses champs d'application pour inclure des secteurs tels que l'optique des revêtements [136], la tribologie [137] et le biomédical [138]. Le procédé de déposition se déroule dans un réacteur maintenu sous vide (pression $< 10^{-7}$ Torr). Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes de la cible en appliquant une différence de potentiel (environ -500 V) entre la cible, qui joue le rôle de cathode, et une anode qui sert de contre-électrode reliée à la terre. Pour initier la pulvérisation, un gaz inerte (appelé gaz porteur) est injecté dans la chambre. Ce gaz (communément de l'argon) est ionisé en ions Ar^+ par le champ électrique appliqué. Ces ions nouvellement formés bombardent la cible (cathode), et pulvérisent ses atomes. Un champ magnétique est souvent ajouté dans la vicinity de la cible pour favoriser plus de collisions entre les électrons et les atomes du gaz porteur. L'objectif étant de créer un plasma plus confiné (**figure 4.1 (a)**), et ainsi produire un flux dense d'atomes pulvérisés. Lorsque cette combinaison des champs électrique et magnétique est utilisée, on parle de déposition par pulvérisation-magnétron (DPM) (**figure 4.1 (b)**). De plus, dans le cas des matériaux à faible conductivité, un champ électrique radio-fréquence (RF), à 13,56 MHz, est utilisé pour pulvériser la cible. Dans notre réacteur de pulvérisation,

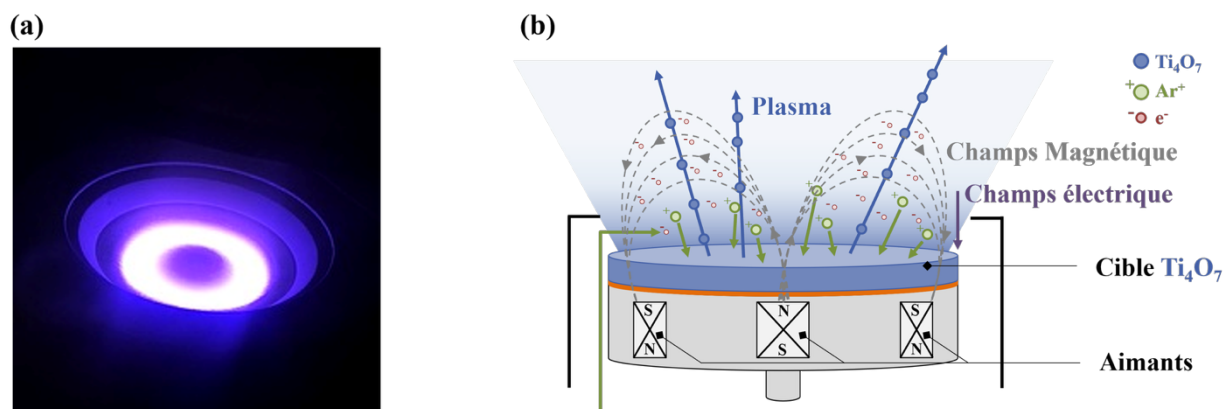


Figure 4.1 : (a) Photo du plasma de la source DC de notre système de DPM et (b) schéma du principe de la pulvérisation-magnétron d'une cible de Ti_4O_7 .

nous avons plusieurs sources (DC et RF), qui peuvent être allumées simultanément afin de réaliser une co-déposition [139, 140]. De plus, nous avons la possibilité de rajouter de gaz réactifs (N_2 , O_2 ...) pour effectuer une pulvérisation réactive et ainsi doper, nitrurer ou oxyder, *in-situ*, les couches minces [9, 31, 32]. De nombreux paramètres peuvent affecter le dépôt par pulvérisation, tels que : la distance entre la cible et le substrat, la densité de puissance appliquée à la cible, la pression maintenue dans la chambre à vide, la tension de polarisation des substrats, et la température du substrat (T_s). Parmi les avantages de la DPM, on peut citer: (i) l'énergie relativement élevée des atomes pulvérisés (jusqu'à quelques 10 eV/atomes), ce qui permet une bonne densification des films et une excellente adhésion aux substrats; (ii) un contrôle très précis de la température de dépôt et la possibilité de la varier de la température ambiante jusqu'à 950 °C (dans notre système) permettant ainsi de contrôler la cristallinité des films; et (iii) la possibilité d'ajouter une tension de polarisation au niveau des substrats permettant d'ajuster à volonté l'énergie des atomes atterrissant sur le substrat et, potentiellement la contrainte mécanique résiduelle dans les films. Dans le cadre de ce projet de thèse, nous avons utilisé la DPM pour élaborer des films minces de Ti_4O_7 sur divers substrats (silicium, quartz, plaque de Ti pleine et grille). De plus, notre système préindustriel permet de déposer sur des substrats aussi grands que des disques de 6 pouces (15 cm) de diamètre, ce qui est un avantage indéniable pour la production d'électrodes de taille relativement grande pour nos procédés ECA. Enfin, en variant les paramètres de DPM, nous avons pu identifier les conditions optimales (puissance, distance source-substrat, et tension de polarisation) permettant de produire un plasma stable, un taux de dépôt raisonnable, et des contraintes mécaniques résiduelles permettant une bonne adhésion des films sans délamination. Nous montrerons dans ce chapitre comment nous avons pu optimiser la structure et les propriétés de nos films de Ti_4O_7 en variant leur température de déposition.

4.1.2 Protocole de fabrication des DPM- Ti_4O_7

Notre système de déposition par pulvérisation-magnétron a été conçu dans le groupe « NanoMat » et fabriqué par la compagnie K.J. Lesker. Il est composé de trois canon-plasmas (un DC et deux RF). Dans la littérature, les couches mince de Ti_4O_7 sont généralement produites, avec plus ou moins de succès, par la pulvérisation réactive d'une cible de Ti sous une atmosphère contrôlée en O_2 . En effet, en variant le rapport des débits de gaz $[O_2]/[Ar]$ dans la chambre de pulvérisation, les films obtenus sont généralement des mélanges d'oxydes de titane sous-stœchiométriques (i.e.; TiO , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 et TiO_2) [68]. Pour mieux contrôler la pureté et la composition de la phase de nos films, nous avons opté pour l'utilisation directe d'une cible de Ti_4O_7 comme source de matière. Nous sommes d'ailleurs les premiers à avoir élaboré des films de Ti_4O_7 par DPM à partir d'une cible de Ti_4O_7 . La **figure 4.2** illustre le principe de la DPM utilisant un canon RF (13.56 MHz) et la cible de Ti_4O_7 (pure à 99.95 %). La densité de puissance RF appliquée à la cible est de 7 W.cm^{-2} , alors que la tension de polarisation du substrat est de -30 V. Avant la déposition, la

chambre est pompée sous vide à l'aide d'une pompe cryogénique jusqu'à une pression de base d'environ 3×10^{-8} Torr. Ensuite, de l'argon de haute pureté (99.999 %) est injecté dans la chambre à un débit constant de 10 sccm afin de maintenir une pression résiduelle de 1.5 mTorr. Les substrats sur lesquelles est déposée la couche mince de Ti_4O_7 sont fixés mécaniquement à un plateau rotatif de 15 cm de diamètre, situé à 20 cm au-dessus de la cible. Les substrats peuvent être chauffés, à l'aide de lampes à quartz situées derrière le porte-substrat, à des températures (T_s) allant jusqu'à 650 °C. Avant de placer les substrats sur ce plateau rotatif (5 tr/min), ces derniers sont nettoyés avec de l'acétone, de l'isopropanol, rincés avec de l'eau désionisée, puis séchés à l'aide d'un jet d'azote (N_2). Les couches mince de Ti_4O_7 ont été déposées simultanément sur du quartz (pour les mesure optiques et électriques), du silicium poli-miroir (pour les mesures MEB) et enfin sur du titane (pour les mesures de structure et de photothermie). Les surfaces des substrats de titane ont été préalablement décapés durant 1 heure dans un bain d'acide oxalique d'une concentration de 10 % massique maintenue à 90 °C. Une fois dans la chambre et avant toute déposition par DPM, les substrats ont été nettoyés *in-situ* à l'aide d'un plasma RF d'argon peu intense (0.15 W.cm^{-2} , engendrant une tension de polarisation de -70 V). La cible est aussi également nettoyée avant chaque déposition en maintenant le plasma allumé pendant 10-15 min, tout en isolant les substrats du jet du plasma par le volet de protection situé à la sortie du canon.

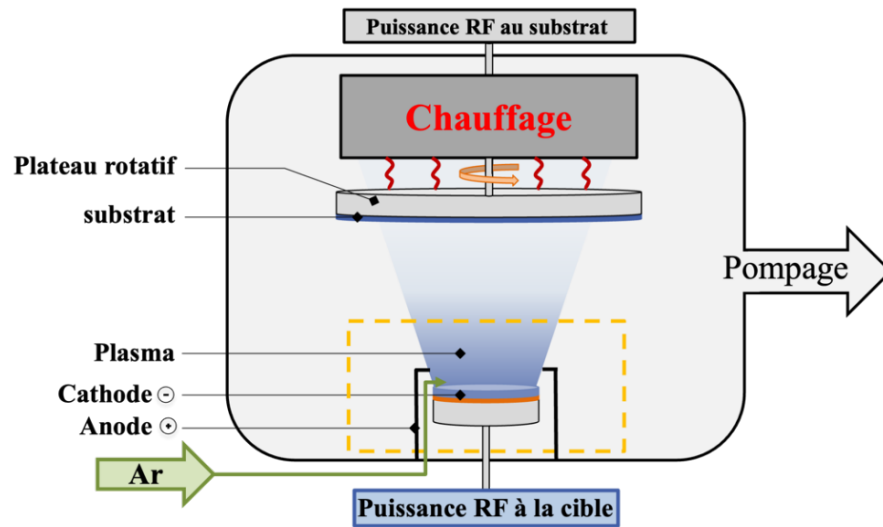


Figure 4.2 : Schéma de principe illustrant le procédé de déposition par pulvérisation-magnétron (DPM).

4.1.3 Caractérisation de la cible de Ti_4O_7

La **figure 4.3 (a)** montre le spectre DRX de la cible que nous avons utilisée comme source de matière pour la DPM. On y observe clairement que la majorité des pics DRX correspondent à ceux de la phase Ti_4O_7 (bleu). Les pics typiques du Ti_4O_7 , dont ceux aux positions $2\theta = 20,78^\circ$ et $31,74^\circ$, correspondant aux familles de plans $(10\bar{2})$ et $(10\bar{4})$, respectivement [11], sont bien présents et intenses. Cela confirme que la

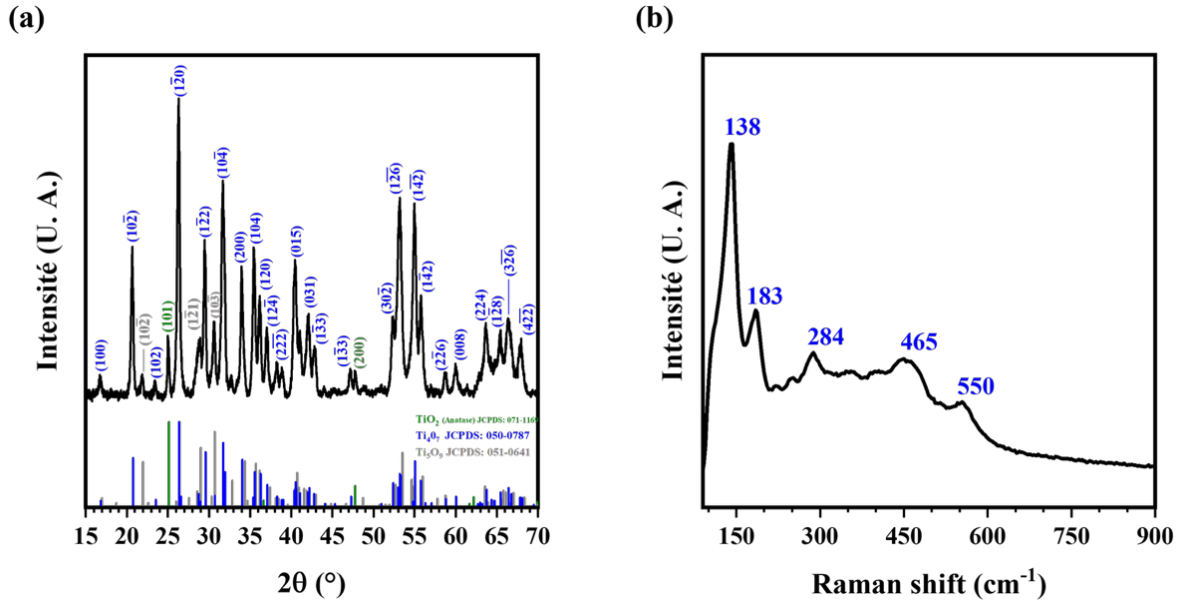


Figure 4.3 : Spectres typiques; **(a)** DRX et **(b)** Raman de la cible de Ti_4O_7 utilisée comme source de matière dans notre procédé de DPM.

cible-DPM, est majoritairement constituée de la phase Ti_4O_7 . Cependant, on remarque la présence d'un autre petit pic qui est associé à la phase Ti_5O_9 -Magnéli (gris) ainsi que deux autres faibles pics attribués au TiO_2 -anatase (verts). Les faibles pics de Ti_5O_9 (à $2\theta = 21.99^\circ$) et de TiO_2 -anatase (à $2\theta = 25.30^\circ$ et 48.04°) sont fort probablement associés à une légère oxydation de surface des films. Le spectre Raman de la **figure 4.3 (b)** montre la prédominance du pic caractéristique de la phase de Ti_4O_7 (à 138 cm^{-1}) [120, 121], confirmant ainsi la pureté de notre cible de Ti_4O_7 , en accord avec les résultats de la DRX présentés ci-avant. Les autres pics Raman (situés à 184, 287 470 et 554 cm^{-1}) sont également associés à la phase Ti_4O_7 , tel que discuté dans la section 3.1.3. Ces résultats confirment la pureté et la composition de la phase unique Ti_4O_7 qui constitue la cible utilisée pour la DPM.

4.2 Effet de T_s sur la structure et les propriétés des films de DPM- Ti_4O_7

4.2.1 Propriétés morphologiques et structurales

La température du substrat (T_s) lors de la croissance des films est l'un des facteurs déterminants pour leurs morphologie, structure et propriétés physico-chimiques. La **figure 4.4** montre le taux de dépôt en fonction de la température de substrat ($T_s = 25$ à 650°C). On constate que le taux de dépôt reste pratiquement insensible à la température, avec une valeur autour de $\sim 2.5 \text{ nm/min}$. La densité de puissance de travail constante de 7 W/cm^2 , a été choisie car elle représente un bon compromis entre un taux de dépôt raisonnablement élevé tout en évitant une surchauffe et/ou une fissuration de la cible aux puissances élevées

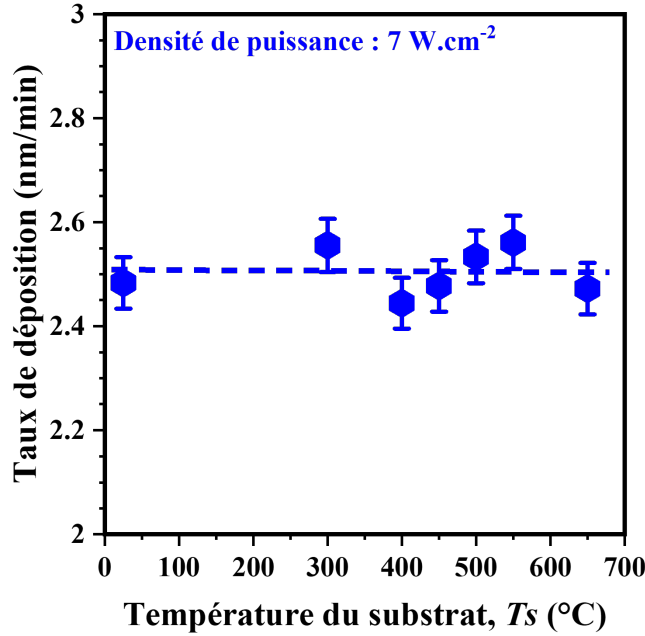


Figure 4.4 : Taux de dépôt des films de Ti_4O_7 en fonction de T_s , à une densité de puissance de dépôt de 7 W/cm^2 .

La **figure 4.5** montre les images MEB des films de Ti_4O_7 déposés sur des substrats de silicium, à $T_s = 25^\circ\text{C}$, 500°C et 650°C . L'épaisseur typique des films est d'environ 450 nm . Les films déposés à $T_s = 25^\circ\text{C}$ présentent une morphologie uniforme, plutôt lisse et sans aucune texture apparente. Lorsque T_s est augmentée à 500°C (température à laquelle les films sont cristallins), la croissance des films est de type colonnaire fine, avec une morphologie dense et une légère rugosité de surface. Pour les hautes températures ($T_s = 650^\circ\text{C}$), la croissance colonnaire se précise davantage et le diamètre des colonnes grossit, avec des dômes de plus en plus évidents, ce qui a pour effet d'augmenter leur rugosité apparente des films de Ti_4O_7 . La **figure 4.6 (a)** présente les spectres DRX des films de Ti_4O_7 déposés par DPM sur des substrats de titane, à des températures T_s variant de 25 à 650°C . On observe que les films déposés à température

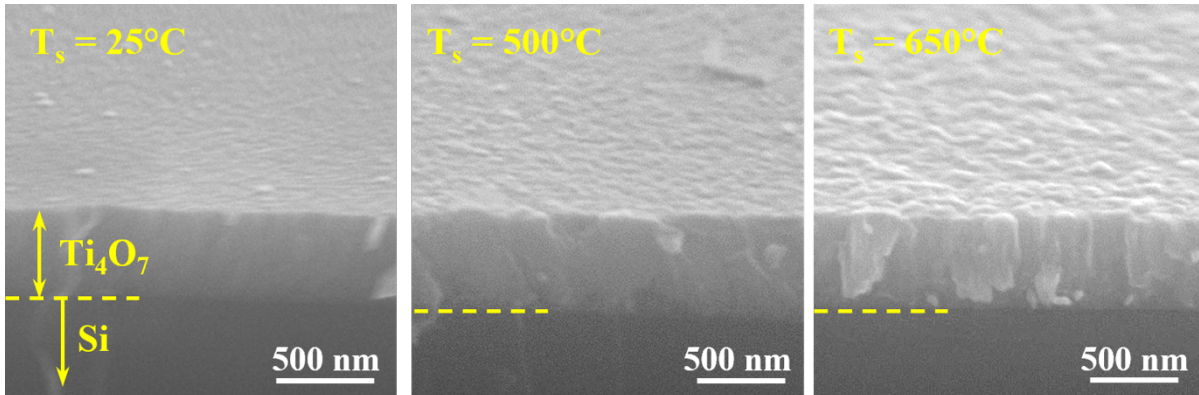


Figure 4.5 : Images MEB typiques des films de DPM- $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Si}$ déposés à $T_s = 25^\circ\text{C}$; 500°C et 650°C .

ambiante et à $T_s = 300\text{ °C}$ ne présentent aucun pic de diffraction, ce qui indique leur état amorphe. À $T_s = 450\text{ °C}$, 500 °C et 550 °C , les films présentent les pics caractéristiques du Ti_4O_7 à $2\theta = 20.7^\circ, 26.4^\circ$ et 31.7° , correspondant respectivement aux plans cristallographiques $(10\bar{2})$, $(1\bar{2}0)$ et $(10\bar{4})$, qui deviennent plus intenses et plus étroits lorsque T_s augmente. Pour $T_s \geq 600\text{ °C}$, une transition de phase se produit avec l'apparition de la phase rutile- TiO_2 (à $2\theta = 27.5^\circ, 36.1^\circ, 41.3^\circ, 54.4^\circ$ et 56.7° qui devient dominante à $T_s = 650\text{ °C}$. De plus, la **figure 4.6 (b)** montre la taille des cristallites des plans $(10\bar{2})$ et $(1\bar{2}0)$ du Ti_4O_7 (estimée par la formule de Scherrer [141]). On observe une augmentation de la taille des cristallites avec T_s , pour atteindre un maximum d'environ 19 nm à $T_s = 500\text{ °C}$, pour ensuite tendre à diminuer pour $T_s \geq 550\text{ °C}$. C'est à partir de $T_s = 600\text{ °C}$ que la phase rutile commence à se former (plan (110), rouge), et dont la taille de cristallite atteint 20 nm à $T_s = 650\text{ °C}$. Ces résultats montrent que la fenêtre d'intérêt pour l'élaboration des films de Ti_4O_7 est : $450\text{ °C} \leq T_s \leq 550\text{ °C}$, avec $T_s = 500\text{ °C}$ comme température de déposition optimale. La **figure 4.7 (a)** compare les spectres Raman des films de Ti_4O_7 en fonction de leur T_s (entre 25 et 650 °C). Les films de Ti_4O_7 déposés à basse température ($T_s \leq 300\text{ °C}$) montrent un pic Raman large et diffus qui englobe la zone $100 - 400\text{ cm}^{-1}$ (où les pics typiques de Ti_4O_7 devraient apparaître). Cette signature Raman suggère une structure amorphe des films de Ti_4O_7 déposés à $T_s \leq 300\text{ °C}$, en accord

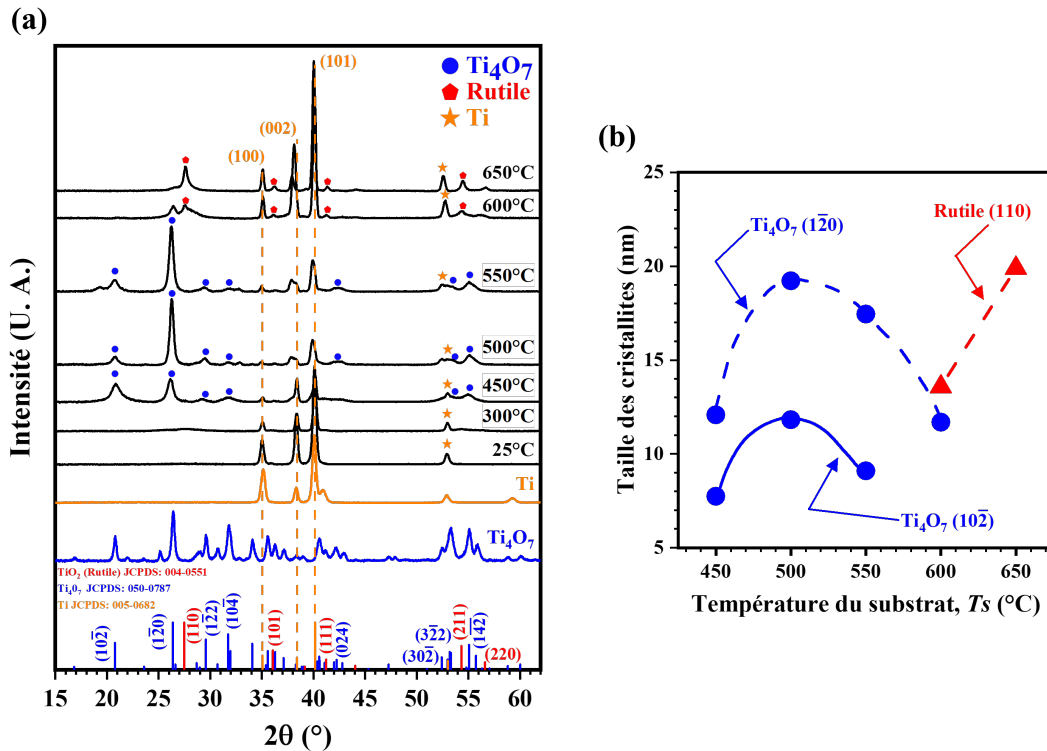


Figure 4.4 : (a) Spectres DRX et (b) calcul de la taille des cristallites, des dépôts de Ti_4O_7 à partir d'une cible-DPM- Ti_4O_7 (en bleu) à différentes T_s sur des substrats de Ti (en oranges).

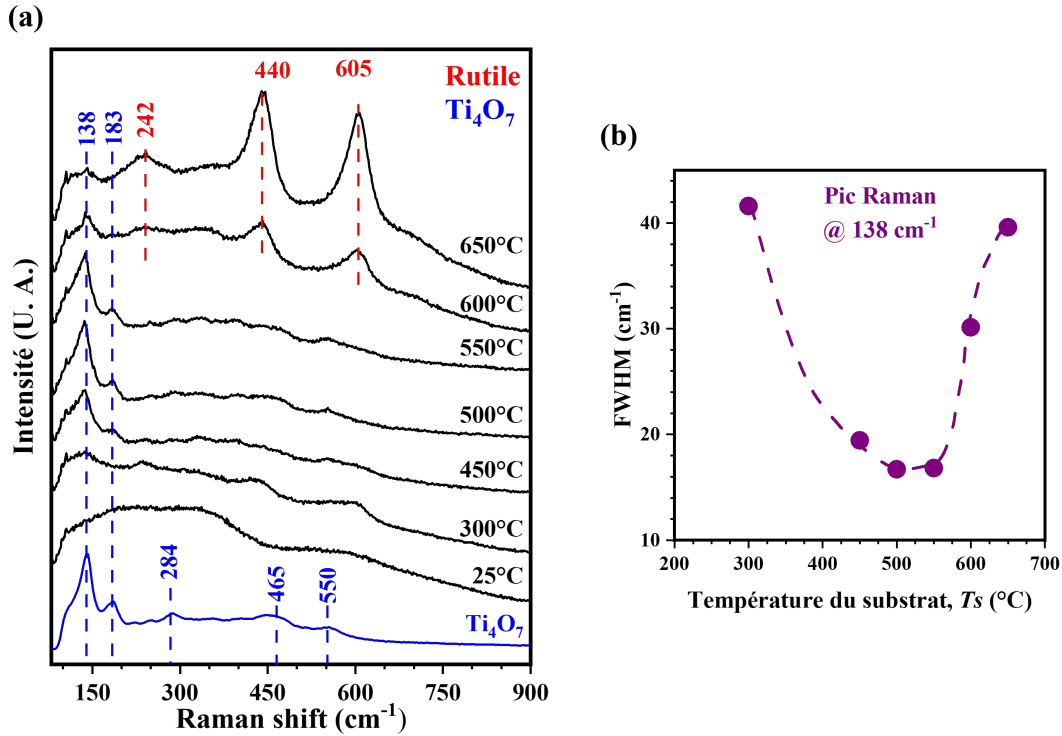


Figure 4.5 : (a) Spectre Raman (b) et calcul de la largeur totale à mi-maximum (FWHM) du pic à 138 cm⁻¹, des dépôts de Ti₄O₇ à partir d'une cible-DPM-Ti₄O₇ (bleu) à différentes T_s.

avec les résultats DRX. En se basant sur le pic Raman principal associé à la phase Ti₄O₇ (à 138 cm⁻¹), on constate que les films déposés à 450 °C ≤ T_s ≤ 550 °C montrent un pic de mieux en mieux défini et intense, suggérant une amélioration de l'ordre structural de films (en accord avec la forte cristallisation révélée par la DRX). Plus précisément, c'est à T_s = 500 °C que le pic à 138 cm⁻¹ est le mieux défini et le plus intense. Comme on peut le voir sur la **figure 4.7 (b)** où la largeur totale à mi-maximum (FWHM) de ce même pic diminue de manière significative et atteint sa valeur minimale à T_s = 500 °C. Ce rétrécissement du pic est révélateur d'une plus grande cristallinité (régularité des environnements locaux) des films de Ti₄O₇ déposés à cette température. Pour des températures plus élevées (T_s ≥ 600 °C), la transition de phase Ti₄O₇ vers TiO₂ est également confirmée, car les pics Raman associés au rutile-TiO₂ apparaissent clairement et deviennent prédominants à T_s = 650 °C au détriment des pics de Ti₄O₇ qui tendent à disparaître. Les résultats Raman et DRX, démontrent clairement que la cristallisation des films de Ti₄O₇ a lieu pour les T_s comprises entre 450 °C et 550 °C, avec un optimum à 500 °C. Tel que mentionné précédemment, les films DPM-Ti₄O₇ ont été déposés simultanément sur différents substrats (i.e.; quartz, titane, silicium). Les **figure 4.8 (a) et 4.8 (b)** montrent les spectres DRX et Raman des films de Ti₄O₇ déposés à 500 °C sur ces différents substrats. Tous les spectres DRX ou Raman sont sensiblement les mêmes indépendamment de la nature du substrat. Ils exhibent tous une excellente cristallinité (pics DRX fins et intenses) et les pics Raman caractéristiques de la phase pure Ti₄O₇. Ces résultats démontrent que la croissance cristalline des films de Ti₄O₇ (à T_s = 500 °C) est indépendante de la nature du substrat sur lequel les films sont déposés.

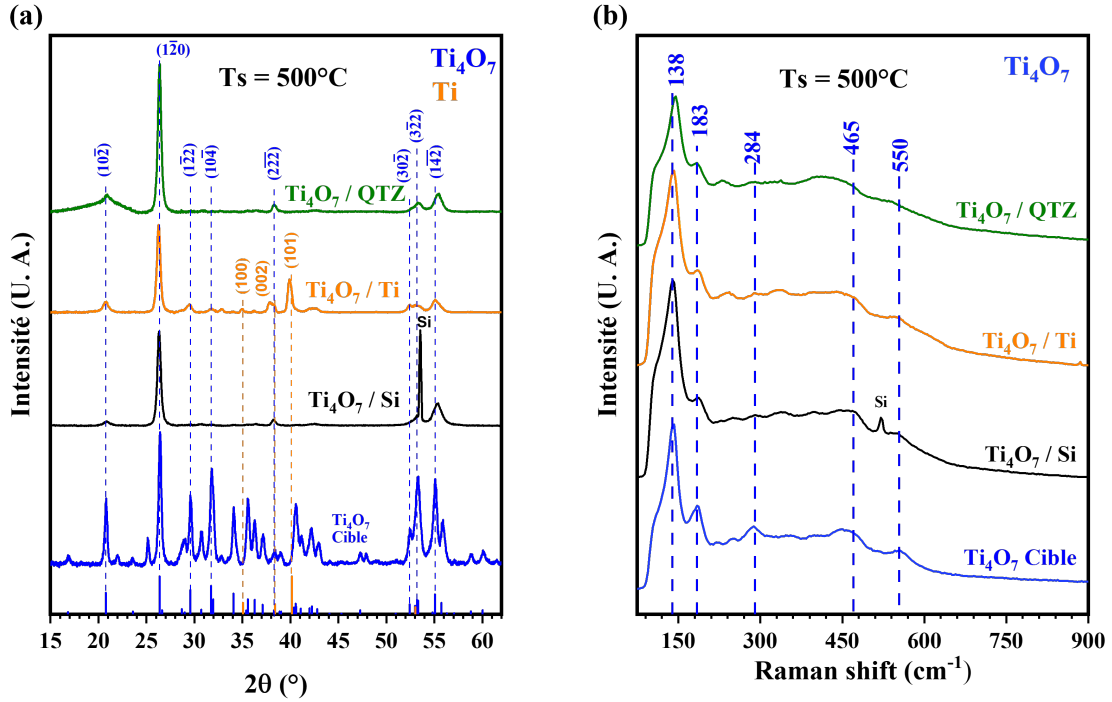


Figure 4.6 : Spectres; (a) DRX et (b) Raman des films de Ti_4O_7 déposés par DPM à $T_s = 500^\circ\text{C}$ sur des substrats de Silicium (noir), Titane (orange) et quartz (vert). Les spectres de la cible (bleu) sont également inclus dans les figures pour fin de comparaison.

4.2.2 Propriétés électriques

Contrairement au dioxyde de titane (TiO_2), qui est un semi-conducteur à large bande interdite ($\sim 3,2$ eV) et qui est plutôt un isolant électrique, les phases de Magnéli sont reconnues pour leur conductivité élevée. La phase Ti_4O_7 se distingue plus particulièrement par une conductivité électrique qui peut se situer entre 300 à 1900 S.cm^{-1} , en fonction de son procédé d'élaboration et de sa structure cristalline (poly ou monocristalline) [11, 18, 23-25]. Afin de confirmer le caractère conducteur de nos films à base de Ti_4O_7 et d'observer son évolution en fonction de leur température de dépôt, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique par la méthode des quatre points. Ces mesures ont été réalisées sur les films de Ti_4O_7 qui ont été déposées simultanément sur des substrats de silicium intrinsèque et de quartz. La **figure 4.9** montre que tous les films de Ti_4O_7 présentent un comportement conducteur, conforme avec les propriétés des phases de Magnéli. Plus intéressant encore, on constate que la conductivité des films DPM- Ti_4O_7 augmente de plus de deux ordres de grandeur lorsque la T_s passe de 25°C à 500°C . Elle atteint son maximum de $\sim 740 \text{ S.cm}^{-1}$ aux températures $450^\circ\text{C} \leq T_s \leq 550^\circ\text{C}$. Cette valeur de conductivité est relativement élevée pour un film polycristallin et se situe dans la tranche haute par rapport au Ti_4O_7 massif ou en poudre. Cette conductivité est également comparable à celle du graphite [26, 27]. Pour $T_s \geq 600^\circ\text{C}$, la conductivité des films diminue pour redescendre à $\sim 60 \text{ S.cm}^{-1}$ à $T_s = 650^\circ\text{C}$. Les valeurs de conductivité

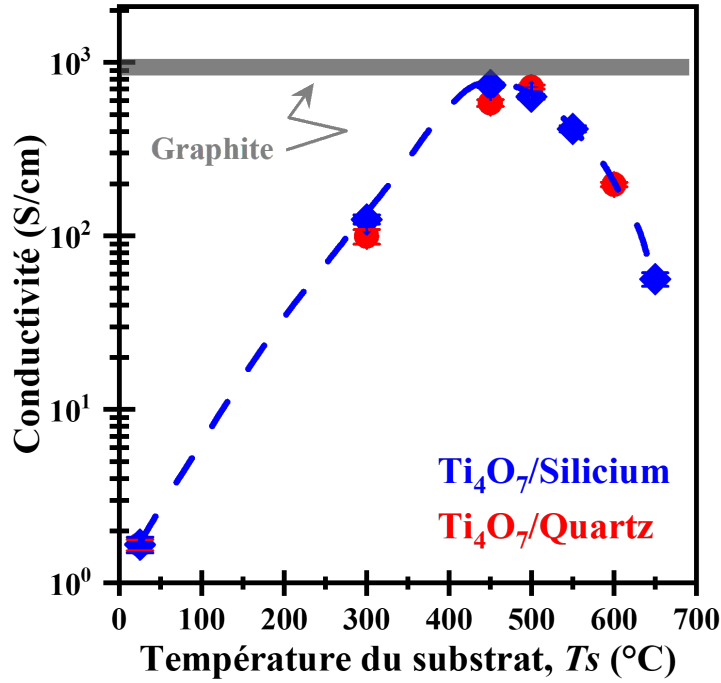


Figure 4.7 : Variation de la conductivité électrique des films de DPM- Ti_4O_7 (déposés sur des substrats de Si et de quartz) en fonction de leur T_s .

obtenues sur le Si ou le quartz sont identiques, confirmant ainsi l'absence de toute contribution du substrat sous-jacent. Le comportement de la conductivité des films est cohérent avec les résultats de DRX et Raman. En effet, pour les films amorphes (à $T_s = 25$ °C), la conductivité est plutôt faible. Lorsque les films cristallisent dans la phase Ti_4O_7 (450 °C $\leq T_s \leq 550$ °C), leur conductivité électrique est très élevée. Enfin, à haute température ($T_s \geq 600$ °C), la diminution de la conductivité électrique des films peut être associée avec l'apparition progressive de la phase de TiO_2 -rutile (isolant électrique).

4.2.3 Propriétés optiques et photoréponse

Afin de caractériser les propriétés optiques des films de Ti_4O_7 (déposés sur des substrats de quartz transparent), leur transmittance $T(\lambda)$ et réflectance $R(\lambda)$ ont été mesurées sur la plage de longueurs d'onde allant de 300 à 1500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les **figures 4.10 (a)** et **4.10 (b)** montrent les spectres $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ des films de Ti_4O_7 en fonction de leur T_s , respectivement. Pour ces mesures optiques, les films de Ti_4O_7 avaient une épaisseur d'environ 130 nm, ce qui permettait d'évaluer plus facilement leur transmission optique comparée aux films plus épais, qui sont quasi opaques. On constate que la $T(\lambda)$ des films de Ti_4O_7 est sensible à leur température de dépôt. Sur toute la gamme spectrale, elle diminue lorsque T_s est augmentée de 25 °C à 550 °C et commence à remonter pour $T_s = 600$ °C et 650 °C (**Figure 4.10 (a)**). Par ailleurs, les spectres de réflectance $R(\lambda)$ des films de Ti_4O_7 sont comparables dans le

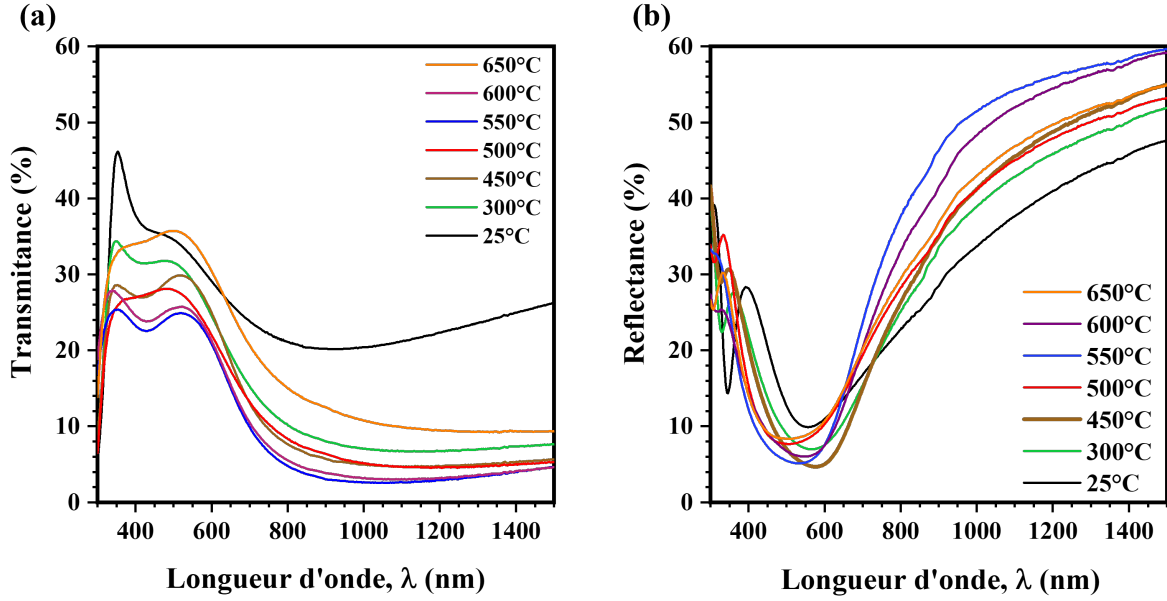


Figure 4.8 : Spectres de; (a) transmittance et (b) réflectance des films de DPM-Ti₄O₇ déposés sur des substrats de quartz en fonction de leur T_s .

domaine du visible pour la majorité des conditions de T_s . Cependant, dans le domaine de l'infrarouge, les plus hautes réflectances sont observées pour les films déposés à $T_s = 550$ °C et 600 °C (**Figure 4.10 (b)**).

À partir de ces courbes de transmittance et de réflectance, le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ a été calculé grâce à la formule [142, 143] : $\alpha(\lambda) = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T(\lambda)}{(1-R(\lambda))^2} \right]$. La **Figure 4.11 (a)** compare les coefficients d'absorption, $\alpha(\lambda)$, des divers films de Ti₄O₇ déposés à différentes T_s . Il apparaît clairement que, sauf pour les deux contritions extrêmes de T_s (25 °C où le film est amorphe et 650 °C où il est sous la forme rutile), l'absorption de la lumière par les films de Ti₄O₇ est élevée sur la gamme spectrale allant de 300 à 1500 nm. Le coefficient d'absorption augmente de manière significative lorsque leur T_s passe de 25 à 450 °C (augmentation d'un facteur 3.3 à la longueur d'onde de 1 μ m, par exemple). Les films de Ti₄O₇ déposés à $450^\circ\text{C} \leq T_s \leq 500^\circ\text{C}$, correspondant à la plus haute cristallinité de la phase de Ti₄O₇, sont ceux qui présentent le maximum d'absorption de la lumière. Pour les T_s plus élevées ($T_s \geq 600$ °C), les coefficients d'absorption diminuent progressivement pour revenir à des valeurs $\alpha(\lambda)$ proche de celles des films déposés à $T_s = 25$ °C. Pour mieux quantifier l'absorption optique globale des films de Ti₄O₇ sur toute la gamme spectrale, nous avons calculé leur coefficient d'absorption intégré ($I_{Abs} = \Sigma \alpha(\lambda) \cdot \Delta \lambda$, correspondant à l'aire intégrée sous la courbe $\alpha(\lambda)$ de la **Figure 4.11 (a)**) sur la gamme spectrale 300-1500 nm. La **Figure 4.11 (b)** montre la variation de I_{Abs} en fonction de T_s . On peut y voir que I_{Abs} augmente sensiblement avec T_s , atteint ses valeurs maximales pour $T_s = 450$ -500 °C (lorsque la cristallinité des films est maximale), puis rediminue

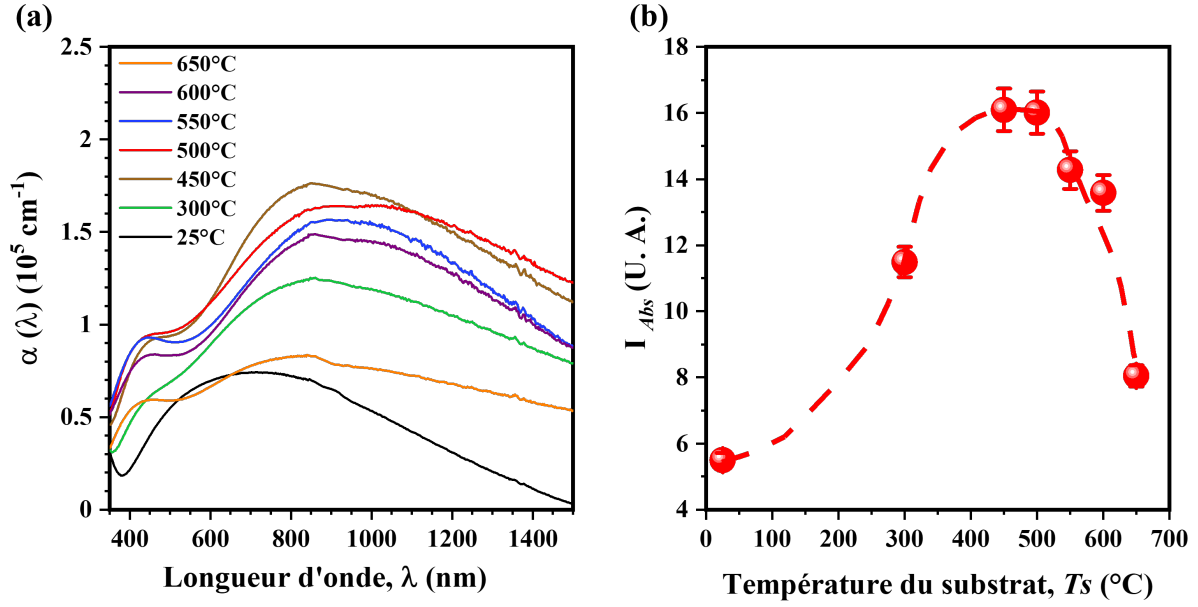


Figure 4.9 : (a) Comparaison des coefficients d'absorption (entre 300-1500nm) des films de DPM-Ti₄O₇ déposé à différentes T_s , et (b) Variation du coefficient d'absorption intégré (I_{Abs}) des films de DPM-Ti₄O₇ en fonction de leur T_s .

progressivement pour $T_s \geq 550$ °C. Cette forte capacité d'absorption optique des films de Ti₄O₇ (avec des $\alpha(\lambda)$ de l'ordre de 1 à $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) pose la question sur leur devenir dans le matériau et s'ils sont transformés en photocharges. Pour ce faire, nous avons évalué la capacité des films de Ti₄O₇ à produire du photocourant sous illumination par une lampe UV (32.5 mW.cm^{-2}). La **figure 4.12 (a)** montre une courbe I-V typique des films de Ti₄O₇/Quartz déposé à $T_s = 25$ °C. On y voit effectivement que le photocourant produit sous lumière UV (courbe verte) est plus élevé que celui produit sous obscurité (courbe noire). Afin de comparer la photoconductivité de l'ensemble des films de Ti₄O₇ en fonction de leur T_s , nous avons calculé leur photoréponses (Ph) à l'aide de la formule suivante, $Ph(\%) = [(I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}}) / I_{\text{Dark}}] \times 100$. La **figure 4.12 (b)**, montre donc la variation de la photoréponse en fonction de T_s . On constate premièrement qu'à $T_s = 25$ °C, la photo-réponse est la plus élevée avec une valeur de 87 %. En revanche, elle diminue fortement lorsque la température de substrat augmente jusqu'à atteindre un minimum de 15 % pour $T_s = 500$ °C. En comparant les courbes de coefficient d'absorption intégré (I_{Abs} , **figure 4.11 (b)**) et celles de photoréponse (Ph , **figure 4.12 (b)**), on constate que les valeurs de photoréponses sont les plus faibles lorsque le coefficient d'absorption est le plus élevé. Ceci suggère que les photons absorbés par le film de Ti₄O₇ ne sont pas convertis en photocourant mais plutôt en chaleur comme nous allons le voir dans la prochaine section.

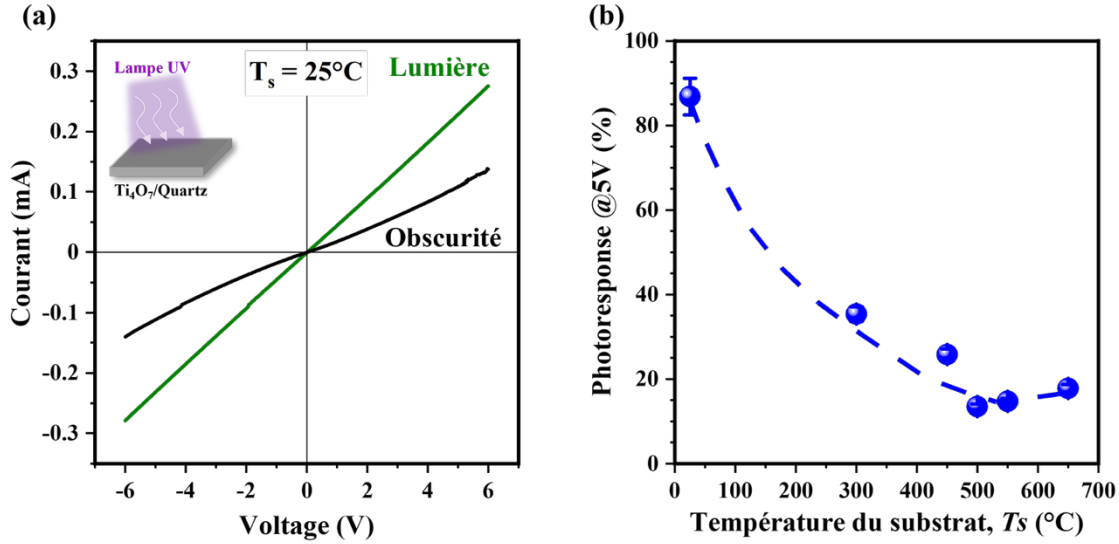


Figure 4.10 : (a) Courbe I-V du film de DPM-Ti₄O₇ déposé à T_s = 25°C sous illumination d’une lampe UV et obscurité; et (b) Photoréponse des films de DPM-Ti₄O₇ (à 5 V) en fonction de leur T_s.

4.3 Propriétés photothermiques

4.3.1 La conversion photothermique externe (η_{ext})

L’efficacité de conversion photothermique (η_{ext}) d’un matériau peut être estimée en calculant le rapport entre l’irradiance lumineuse à laquelle le matériau est exposé (généralement celle d’un simulateur solaire à AM1.5; $q = 1 \text{ kW.m}^{-2}$) et la densité de chaleur (Q) qu’il génère par unité de surface [84]. Afin de déterminer la quantité de chaleur générée par nos films de Ti₄O₇, ces derniers ont été exposés au rayonnement d’un simulateur solaire (AM1.5). Leur température de surface a été mesurée en temps réel à l’aide d’une caméra infrarouge (FLIR, T450sc). Ce type de mesures requiert une connaissance préalable de l’émissivité (ϵ) des échantillons. Pour ce faire, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR). Cette méthode permet de déterminer la réflectance (R) des films de Ti₄O₇ déposés pour les différentes T_s, et de calculer ensuite leur émissivité en utilisant la formule : $\epsilon = 1 - R$ [142, 144]. Ces mesures ont été réalisées sur la plage de longueurs d’onde de 2.5 à 18 μm . Les analyses FTIR, présentées à la **figure 4.13**, ont révélé une légère diminution de l’émissivité des films de Ti₄O₇ sur la plage de longueurs d’onde étudiée, passant de 0.98 à 0.82 pour l’ensemble des températures de substrat. Cependant, une analyse de sensibilité a démontré que les variations de l’émissivité dans la plage de 0.85 à 0.95 n’avaient qu’un impact minimal sur les températures de surface mesurées par la caméra thermique. Compte tenu de cette faible incidence, nous avons choisi d’utiliser une valeur d’émissivité moyenne et constante de 0.9 pour toutes les mesures de température subséquentes, ce qui a permis de simplifier le protocole expérimental sans compromettre la précision des résultats.

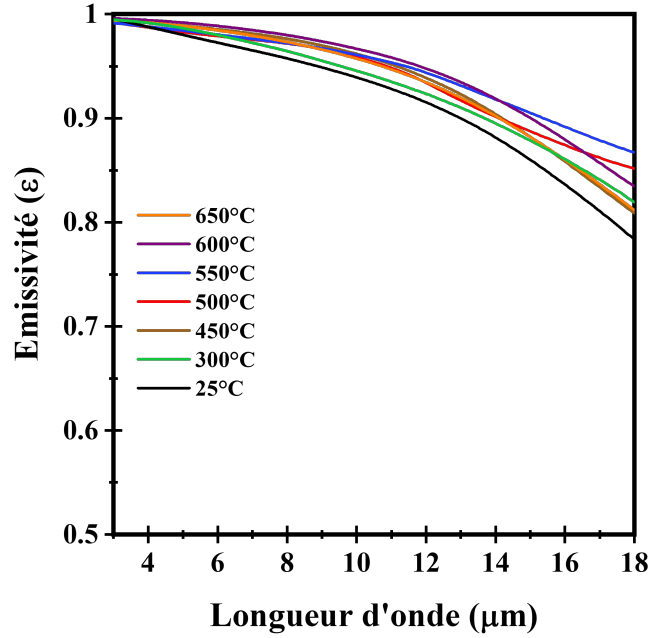


Figure 4.11 : Émissivité spectrale des films de Ti_4O_7 déposés sur Ti pour différentes températures de substrats.

Comme illustré sur la **figure 4.14**, les échantillons ont été disposés à une distance de 15 cm de la source de lumière pendant 15 min. Durant la période d'illumination, la température de surface des échantillons augmente progressivement de la température ambiante ($T_{amb} = 25\text{ °C}$) jusqu'à atteindre un plateau correspondant à sa température maximale (T_{max}). Lorsque le plateau de température est atteint, un équilibre s'établit entre la chaleur générée par l'échantillon illuminé (Q) et la chaleur maximale dissipée dans l'air environnant l'échantillon (Q_{surr}^{max}), donnant lieu à l'équation suivante (**Éq. 4.1**) [84]:

$$Q = Q_{surr}^{max} = h \times s \times (T_{max} - T_{surr}^{max}) \quad \text{Éq. 4.1}$$

Avec h correspondant au coefficient de transfert de chaleur, s la surface de l'échantillon illuminé et T_{surr}^{max} la température maximale atteinte par l'air environnant l'échantillon. Après 15 minutes d'illumination (et donc après que le plateau soit atteint), le simulateur est éteint. La température de l'échantillon va alors rapidement chuter (dissipation de la chaleur) pour finalement retourner à sa température de base (25 °C). Cette descente en température est encore une fois mesurée à l'aide de la caméra thermique et se traduit par l'équation exponentielle décroissante suivante (**Éq. 4.2**) :

$$T(t) = A \cdot e^{(-w \times t)} + B \cdot e^{(-w_{surr} \times t)} + C \quad \text{Éq. 4.2}$$

Avec $A = T_{max} - B - C$; $B = \frac{w}{w - w_{surr}} \times (T_{surr}^{max} - T_{amb})$; $C = T_{amb} = 25\text{ °C}$, et w correspondant à la perte en énergie, qui est définie par :

$$w = \frac{h \times s}{c_i \times m_i} \quad \text{Éq. 4.3}$$

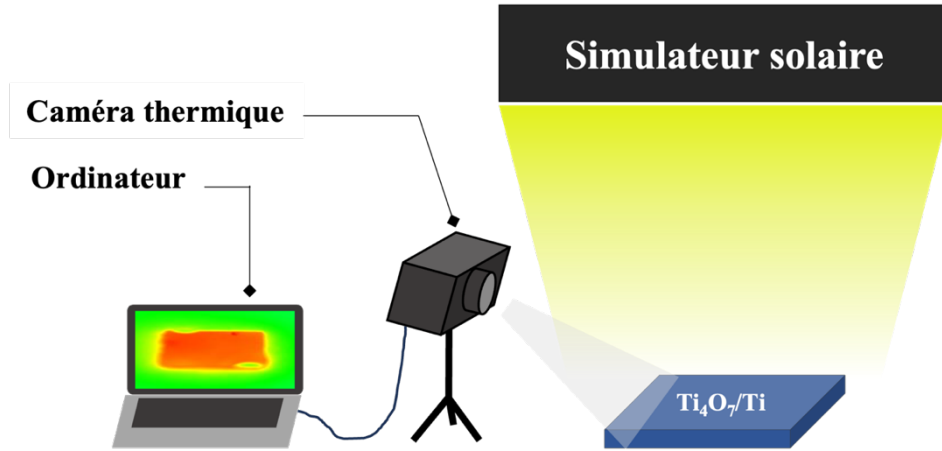


Figure 4.14 : Schéma du montage composé d'une caméra thermique et d'un simulateur solaire utilisé lors des mesures photothermiques des échantillons de DPM-Ti₄O₇.

Où c_i correspond à la capacité calorifique et m_i la masse de l'échantillon. Étant donné que les échantillons sont composés d'une couche mince de Ti₄O₇ déposée sur un substrat de Ti, les valeurs de c_i et m_i du film et du substrat sont prises en compte et de façon proportionnelle au rapport Ti₄O₇/Ti de chaque échantillon. En se basant sur la courbe de décroissance de température obtenue expérimentalement et l'équation exponentielle (Éq. 4.2), on peut déterminer graphiquement les valeurs de A , B , C , w et w_{surr} . Les valeurs de ces constantes nous permettent de déterminer la valeur de h en utilisant l'Éq. 4.3. L'intégration des valeurs de h et T_{surr}^{max} dans l'Éq. 4.1 permet de déterminer la valeur de chaleur générée (Q). Enfin, l'efficacité externe de conversion photothermique est obtenue grâce au rapport suivant : ($\eta_{ext} = Q/q$) [84]. Afin de limiter la perte de chaleur par conduction lors des mesures photothermiques, les échantillons ont été suspendus dans les airs à l'aide d'un support en céramique qui permet de les maintenir à partir de 4 points de contact au niveau des coins. L'ensemble des échantillons de Ti₄O₇ ont été déposés par DPM sur des substrats de Ti préalablement traités dans un bain d'acide oxalique (10%) à 90°C pendant 1 heure afin de rendre leur surface rugueuse et d'augmenter ainsi leur surface spécifique. La Figure 4.15 présente les images MEB de la

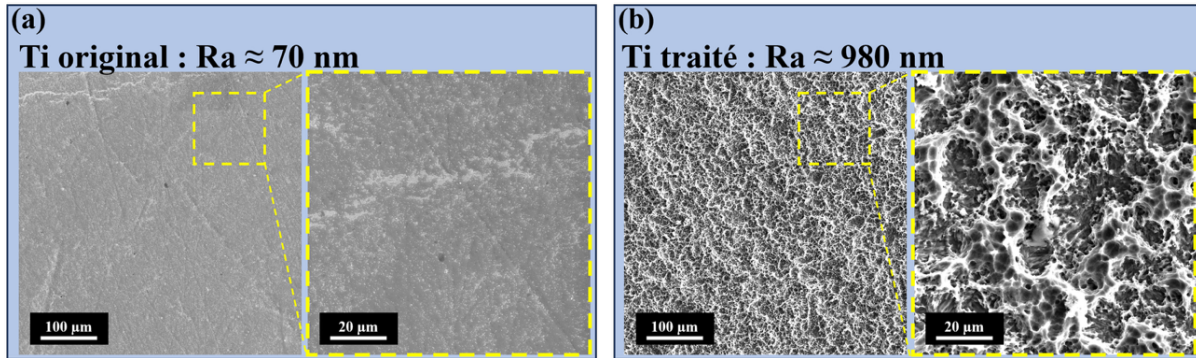


Figure 4.15: Image MEB de la surface supérieure (vue du dessus) des substrats de Ti; (a) avant et (b) après le traitement dans l'acide oxalique (10%, 1h, 90°C).

surface supérieure des substrats de titane avant et après le traitement chimique. Pour étayer ces observations visuelles, des mesures de rugosité moyenne (R_a) ont été réalisées directement sur la surface des substrats à l'aide d'un profilomètre Dektak (longueur de balayage = 1 cm). La **Figure 4.15 (a)** révèle clairement que le substrat de titane original, avant traitement, possède une surface lisse et plane avec une très faible valeur de R_a , d'environ 70 nm. En revanche, la **Figure 4.15 (b)** met en évidence une surface très rugueuse, parsemée de nombreux interstices de type cratères, de tailles et de diamètres variés. Cette observation visuelle est corroborée par une valeur de rugosité 12 fois plus élevée ($R_a = 980$ nm). Cette augmentation significative s'explique par l'action directe de l'acide oxalique, qui érode la surface du titane pour lui conférer cette morphologie spécifique. [132, 138, 145].

La **Figure 4.16 (a)** montre les profils de température des différents films de Ti_4O_7 en fonction de leur température de dépôt (T_s), lors de leur illumination solaire. On observe clairement que la température de surface des films augmente à partir de $T_{amb} = 25$ °C jusqu'à stabilisation à une température maximale (T_{max}) après 15 min d'exposition. Les images thermiques de la surface des échantillons Ti_4O_7/Ti (déposé à $T_s = 500$ °C) de la **Figure 4.16 (b)** fournissent une preuve visuelle de l'augmentation progressive de la température (avec le temps) des échantillons sous illumination solaire. Tout d'abord, on constate que la valeur de T_{max} pour le substrat de Ti nu (sans le revêtement Ti_4O_7) ne dépasse pas 33 °C. Dès que les

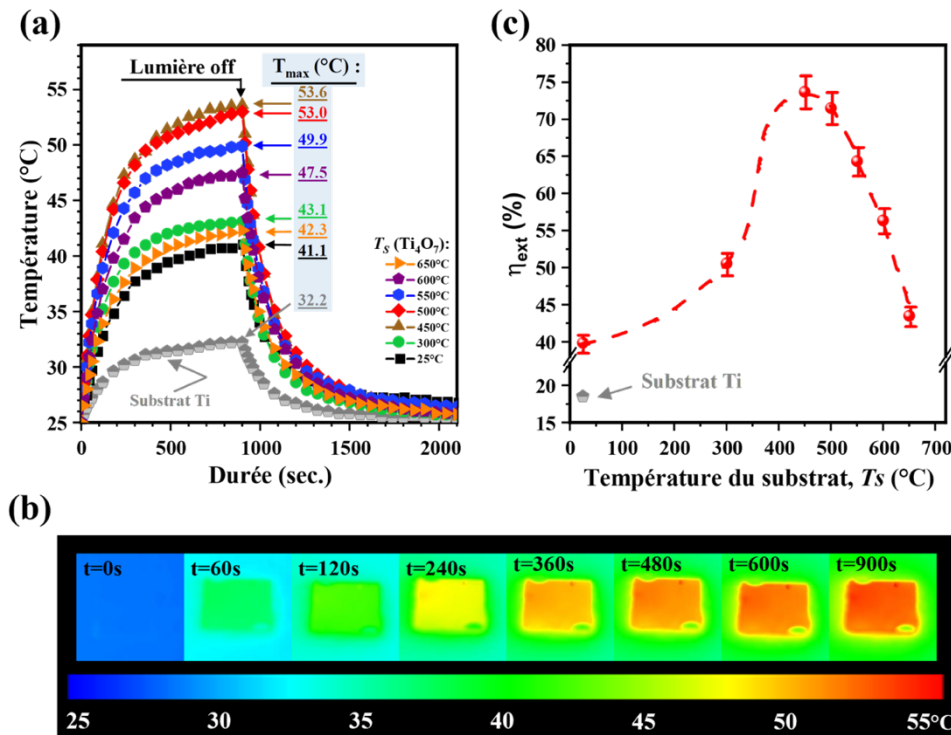


Figure 4.16 : (a) Profils de température des films de DPM- Ti_4O_7 déposés à différentes T_s , lors de leur irradiation solaire pendant et après l'arrêt de l'illumination, (b) Images thermique à différentes durées d'illumination ($t = 0$ à 900s) de l'échantillon de DPM- Ti_4O_7 élaboré à $T_s = 500$ °C, (c) Variation de η_{ext} des films de DPM- Ti_4O_7 en fonction de leur T_s .

substrats de Ti sont recouverts de films de Ti_4O_7 , leur T_{max} atteint des valeurs beaucoup plus élevées. En effet, la T_{max} passe de 41 °C à 53-54 °C lorsque la température de dépôt des films de Ti_4O_7 est augmentée de $T_s = 25$ °C à $T_s = 450$ -500 °C. T_{max} rediminue ensuite à 48 °C pour les films déposés à $T_s = 650$ °C. Cette dépendance de T_{max} à la température d'élaboration (T_s) des films de Ti_4O_7 confirme son rôle déterminant dans leur structure/morphologie, et par conséquent leur propriétés de conversion photothermique. Pour illustrer cet effet, la **Figure 4.16 (c)** montre la variation de η_{ext} des films de Ti_4O_7 en fonction de leur T_s . On constate que la valeur de η_{ext} augmente de 39.8 % à 74.0 % lorsque la T_s passe de 25 °C à 450-500 °C. Pour des valeurs de T_s plus élevées ($T_s \geq 550$ °C), η_{ext} diminue pour atteindre une valeur de 43.5 % à $T_s = 650$ °C. Toutes les valeurs η_{ext} des échantillons $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ sont significativement plus élevées que celles des substrats Ti nus (~18.0 %), confirmant la contribution effective et prédominante du revêtement Ti_4O_7 dans la conversion photothermique des échantillons produits par DPM. Obtenir un η_{ext} aussi élevé que ~74.0 % en recouvrant simplement des substrats métalliques de Ti par une fine couche (de seulement ~500 nm) de Ti_4O_7 est très intéressant pour les dispositifs de conversion de lumière en chaleur. Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent que la haute cristallinité de la phase Ti_4O_7 produite par DPM à $T_s = 500$ °C ainsi que sa capacité à absorber la lumière sont essentielles pour une conversion photothermique efficace.

Par ailleurs, en comparant les variations de η_{ext} et I_{Abs} en fonction de T_s (cf. **Figure 4.11 (b)** et **Figure 4.16 (c)**), il est frappant de constater la forte similitude des ces deux courbes (forme en cloche avec le sommet autour de $T_s = 450$ -500 °C). Ceci suggère un lien entre ces deux grandeurs. En effet, en traçant de η_{ext} en fonction de I_{Abs} , on obtient une dépendance linéaire, tel que montré dans la **Figure 4.17**. Ceci nous a permis d'établir, pour la première fois, que l'efficacité de conversion photothermique (η_{ext}) des films de

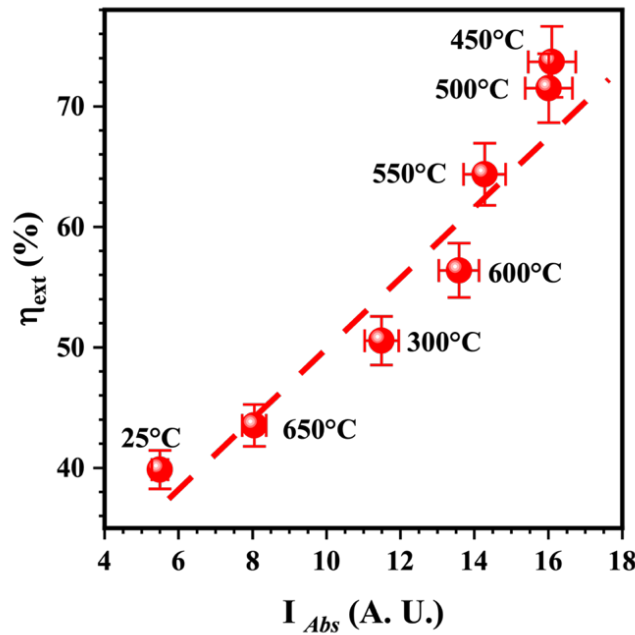


Figure 4.17 : Relation linéaire entre η_{ext} et I_{abs} des films de DPM- Ti_4O_7 déposés à différentes T_s .

Ti₄O₇ produits par DPM évolue linéairement en fonction de leur coefficient d'absorption optique intégré (I_{Abs}). Cette corrélation est fort intéressante car elle suggère qu'une amélioration de l'absorbance optique (en modifiant la rugosité de surface, par exemple) aurait le potentiel d'augmenter davantage la valeur de η_{ext} des films de DPM-Ti₄O₇. En extrapolant la relation linéaire de la **figure 4.17**, une augmentation de I_{Abs} de ~20 %, permettrait d'atteindre potentiellement des η_{ext} proche de 95 %. Ces résultats fort intéressants nous ont amenés à étudier, dans le chapitre suivant, l'effet de la nanostructuration du Ti₄O₇ (plus grande capacité à absorber la lumière) pour l'amélioration de la conversion photothermique.

4.4 Conclusion

En conclusion, nous avons réussi à développer un procédé de DPM pour l'élaboration de couches minces de Ti₄O₇ ayant d'excellentes propriétés photothermiques. En variant systématiquement la température de déposition (T_s) de 25 à 650 °C, nous avons pu identifier $T_s = 500^\circ\text{C}$ comme la température optimale permettant d'obtenir des films de Ti₄O₇ avec une excellente cristallinité avec une croissance dense de type colonnaire. À cette température de déposition optimale, la conductivité électrique des films de Ti₄O₇ atteint son maximum de 740 S.cm⁻¹. Lorsque la température de substrat augmente ($T_s > 550^\circ\text{C}$), on constate une transition de phase progressive vers le TiO₂-rutile et, par conséquent, une forte baisse de la conductivité électrique, atteignant 60 S.cm⁻¹ pour $T_s = 650^\circ\text{C}$. Dans un second temps, nous avons montré que la capacité d'absorption optique (I_{abs}) des films de Ti₄O₇ est très sensible à leur T_s . Une fois de plus, les films déposés à $T_s = 450\text{-}500^\circ\text{C}$ sont non seulement ceux qui présentent la plus forte absorption optique, mais également les efficacités de conversion photothermiques les plus élevées. En effet, des valeurs de η_{ext} de 74 % ont été obtenues pour les films de Ti₄O₇ déposés à $T_s = 500^\circ\text{C}$, dont la température de surface a atteint 54 °C sous exposition solaire. Plus fondamentalement, nos travaux nous ont permis d'établir, pour la première fois, une corrélation linéaire entre η_{ext} et la capacité d'absorption optique intégrale (I_{abs}). Cette corrélation est fondatrice car elle permettrait le design de films de Ti₄O₇ ayant de plus fortes valeurs de η_{ext} (proche de 100%) en maximisant leur capacité d'absorber la lumière (via le piégeage des photons dans des structures poreuses et/ou nanostructurées). Nous abordons dans le chapitre suivant cet aspect de nanostructuration de Ti₄O₇ et son effet sur leur comportement photothermique. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre 4 ont fait l'objet d'une publication dans la prestigieuse revue *Nature-Scientific Reports* (annexe 2).

CHAPITRE 5

Nanostructures de Ti_4O_7 élaborées par anodisation et réduction thermique pour des applications photothermiques

Ce chapitre présente les résultats de nos travaux sur l'élaboration de nanostructures de Ti_4O_7 (NS- Ti_4O_7) par la réduction thermique de structures nanotubulaires de TiO_2 (NTs- TiO_2) obtenues par anodisation. L'objectif étant d'augmenter la capacité d'absorption optique de ces revêtements de NS- Ti_4O_7 et d'en étudier les effets sur leurs propriétés photothermiques.

Dans la section 5.1, nous rappellerons les principes fondamentaux et les mécanismes de l'anodisation (une technique efficace pour la formation des nanotubes de TiO_2 à partir de substrats de titane), et nous décrirons les étapes de la transformation par réduction thermique du TiO_2 en Ti_4O_7 . La section 5.2 est consacrée au protocole expérimental spécifique que nous avons développé dans le cadre de cette thèse pour obtenir les NS- Ti_4O_7 . Dans la section 5.3, nous montrerons les effets de la température de recuit et de la durée de réduction sur les propriétés morphologiques et structurales des NS- Ti_4O_7 . La section 5.4 porte sur l'évaluation des propriétés optiques et de la performance de conversion photothermique des revêtements de NS- Ti_4O_7 . Enfin, la section 5.5 porte sur l'évaluation de la production de vapeur d'eau par les revêtements de NS- Ti_4O_7 . Une telle évaluation est cruciale pour les applications de décontamination et/ou de dessalement de l'eau.

5.1 Élaboration des nanostructures de Ti_4O_7 (NS- Ti_4O_7)

L'objectif d'élaborer des NS- Ti_4O_7 est pour augmenter significativement le rapport surface/volume du matériau, et ainsi d'augmenter l'interaction de la lumière avec sa surface effective étendue, ce qui devrait se traduire d'une meilleure absorption optique. Dans cette optique, les nanotubes (NTs) se présentent comme une morphologie particulièrement attrayante pour la fabrication de revêtements à la surface spécifique importante. Leur structure tubulaire offre une surface considérablement étendue par unité de volume. Notre approche est donc de fabriquer, dans une première étape, des NTs de TiO_2 pour ensuite les traiter thermiquement (sous atmosphère réductrice) afin de les transformer en Ti_4O_7 . Dans cette section, le principe et le mécanisme de l'anodisation sera détaillé ainsi que la transformation de TiO_2 en Ti_4O_7 par réduction thermique.

5.1.1 Principe de l'anodisation

La fabrication de NTs- TiO_2 est basée sur la réaction d'oxydation électrochimique d'une feuille de titane. Cette réaction aussi appelée anodisation, produit une couche de nanotubes d'oxyde de titane à la surface de l'anode de Ti. Comme on peut le voir sur **la figure 5.1**, le principe consiste à plonger une anode en titane métallique et une cathode (généralement en platine ou en graphite) servant de contre-électrode dans une électrolyte spécifique puis à appliquer une tension continue entre les deux électrodes. L'application de cette tension induit une réaction d'oxydation anodique à la surface du titane, conduisant à la formation des nanotubes [146, 147].

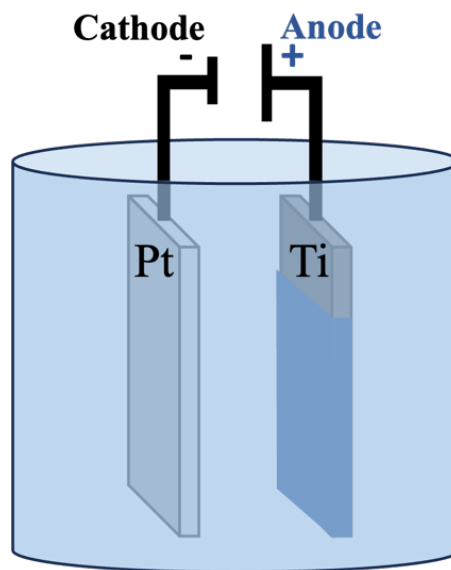


Figure 5.1 : Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation du titane.

Au cours des vingt dernières années, les électrolytes utilisées dans le procédé d'anodisation ont connu une évolution significative, qui a eu un impact direct sur les caractéristiques des NTs formés [148]. On peut séparer cette évolution en 3 générations distinctes. Comme il est présenté sur la **figure 5.2**, la première génération a consisté en l'utilisation d'un électrolyte aqueux à base d'acide fluorhydrique (HF) formant des NTs non alignés d'environ 500 nm de longueur, avec une paroi rugueuse [149]. De plus, l'utilisation de HF pose des problèmes de sécurité et de manipulation en raison de sa toxicité et de sa corrosivité. La seconde génération a utilisé des sels fluorés (NH_4F ...) dilués dans une solution aqueuse permettant d'obtenir des NTs plus long, jusqu'à 5 μm , avec une meilleure organisation, mais la surface des parois restait irrégulière. Ces électrolytes sont moins dangereux que l'HF pur. Enfin, la dernière génération à base d'électrolyte organique (contenant une faible quantité d'eau et des ions fluorures) permet d'obtenir une croissance très bien organisée et des parois de NTs très lisses. L'utilisation de solvants organiques offre une plus grande flexibilité dans le contrôle des paramètres de croissance. De nombreux groupes de recherche ont optimisé le procédé de fabrication des NTs- TiO_2 [148, 150-154], et ont bien identifié les paramètres qui affectent significativement leurs caractéristiques morphologiques. Parmi ceux-ci, on peut mentionner :

- **Tension d'anodisation** : Influence la vitesse de croissance et la morphologie des pores.
- **Durée d'anodisation** : Détermine la longueur des nanotubes.
- **Concentration en ions fluorure (F^-)** : Joue un rôle crucial dans la dissolution chimique du TiO_2 et la formation des pores.
- **Agitation de l'électrolyte** : Permet d'homogénéiser la concentration des ions et d'évacuer les produits de réaction pour former des réseaux uniformes de NTs.

En ajustant ces paramètres, il est possible de contrôler précisément les dimensions des NTs, notamment leur longueur, leur diamètre, l'épaisseur de leurs parois et leur espacement.

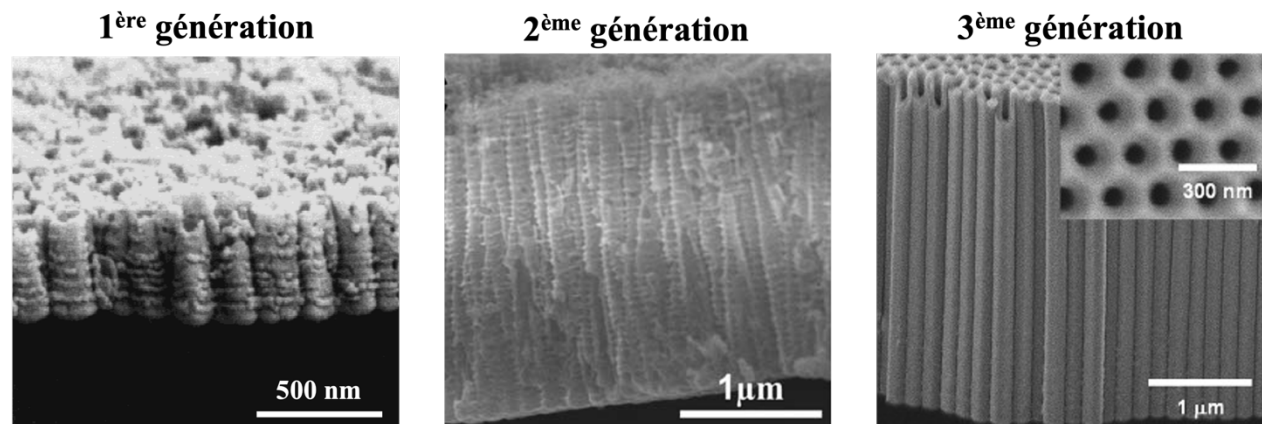
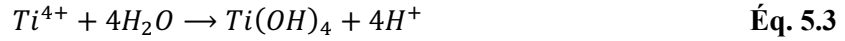


Figure 5.2 : Comparaison des images MEB de NTs- TiO_2 formés avec les 3 générations d'électrolytes. Issues de Gong *et al.* [149], Macak *et al* [152] et Zhang *et al* [133], avec l'autorisation de l'éditeur.

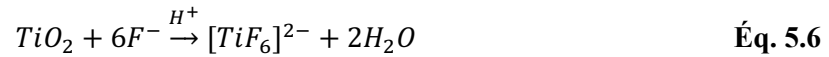
5.1.2 Mécanisme de l'anodisation

Le mécanisme de formation des NTs-TiO₂ par anodisation repose sur la compétition de deux réactions à la surface de l'anode de Ti. Premièrement, lorsqu'une tension est appliquée entre l'anode et la cathode (Pt), une couche d'oxyde va se former d'après les réactions suivantes (Éq. (5.1) à (5.4)) [147] :



Les ions Ti⁴⁺ formés vont réagir avec les ions O²⁻ provenant de la déprotonation de H₂O et OH⁻ pour former la couche de TiO₂. Après quelques instants, les ions Ti⁴⁺ vont migrer en direction de l'électrolyte alors que les ions O²⁻ vont migrer à travers la couche nouvellement formée. Ainsi la croissance d'oxyde va se produire aux deux interfaces (Ti/TiO₂ et TiO₂/électrolyte, **figure 5.3 (a)**).

Dans un deuxième temps, la présence d'ion fluorure (F⁻) dans l'électrolyte va former avec les ions Ti⁴⁺ un complexe [TiF₆]²⁻ (Éq. 5.5) mais également attaquer la couche de TiO₂ formée (Éq. 5.6).



Si la concentration en F⁻ dans l'électrolyte est trop faible (<0.05 % massique), la couche de TiO₂ formée sera dense, car peu d'ions fluor attaqueront la couche d'oxyde. De même, si la concentration est trop élevée

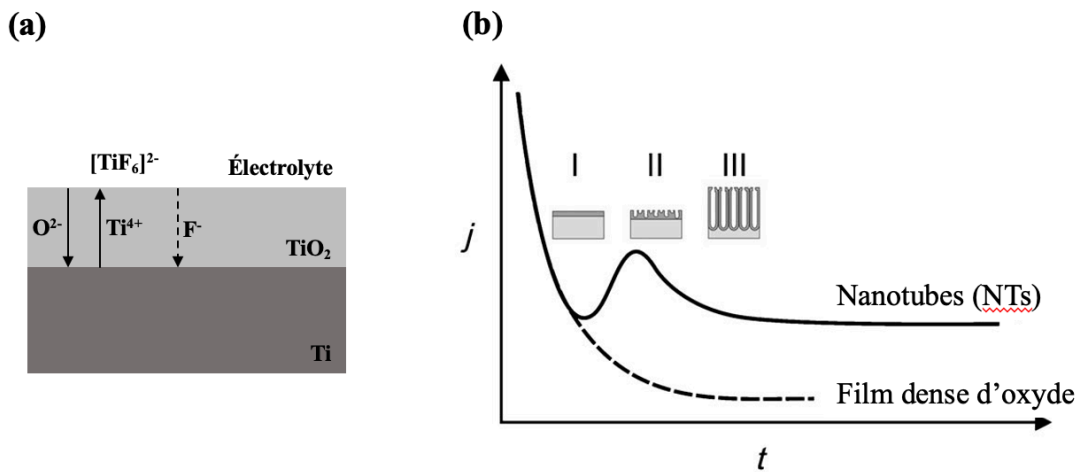


Figure 5.3 : (a) Schéma montrant le transport des ions à travers la couche de TiO₂ formée en présence d'ions F⁻, (b) courbe de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps lors de l'anodisation avec (—) et sans (- -) la présence de F⁻.

(> 1 % massique), aucune couche d'oxyde ne se formera car l'ensemble des Ti^{4+} vont directement interagir avec les ions fluor pour former du $[TiF_6]^{2-}$. Cependant, lorsque la concentration en F^- est intermédiaire (environ 0.3 % massique), une compétition entre la formation de la couche de TiO_2 et son attaque par les ions fluor engendrent la formation progressive de la porosité, puis la croissance progressive des nanotubes. Il est facile de suivre la progression de la croissance des NTs en mesurant la densité de courant au cours de l'anodisation (voltage fixe).

La formation des NTs- TiO_2 peut être divisée en 3 étapes distinctes (**figure 5.3 (b)**) :

- I. **Formation d'une couche d'oxyde dense** : La densité de courant chute rapidement en raison de la formation de la couche isolante de TiO_2 . En l'absence d'ions F^- , la densité de courant continue de diminuer jusqu'à une stabilisation due à l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde (courbe en pointillée, **figure 5.3 (b)**).
- II. **Nucléation et croissance des pores** : L'attaque de la couche d'oxyde par les ions F^- initie la formation de pores, ce qui entraîne une légère augmentation de la densité de courant.
- III. **Croissance stable des nanotubes** : Un équilibre s'établit entre la formation et la dissolution du TiO_2 , ce qui se traduit par une stabilisation de la densité de courant. La croissance des nanotubes se poursuit alors à une vitesse constante.

5.1.3 Transformation du TiO_2 en Ti_4O_7

Tel que mentionné dans le paragraphe 1.4.3, la réduction à haute température sous un atmosphère d'hydrogène est une des méthodes les plus couramment utilisée pour former les phases de Magnéli à partir de TiO_2 . Cette méthode est néanmoins connue pour changer la morphologie initiale des nanotubes [43-46]. Pour éviter toute confusion, nous allons appeler NTs- TiO_2 , les nanotubes formés initialement par anodisation et NS- Ti_4O_7 , les nanostructures produites par le processus de post-traitement thermique (sous atmosphère réductrice) des NTs- TiO_2 .

5.2 Protocole de fabrication des NS- Ti_4O_7

5.2.1 L'anodisation

Lors du processus d'anodisation, l'anode (surface de 4×9 cm) est découpée à partir d'une feuille de titane d'une épaisseur de 500 μm (Grade 2, McMasterCarr) tandis que la cathode, qui joue le rôle de contre-électrode, consiste en substrat de titane revêtu d'un film de 600 nm de platine (déposé par pulvérisation). Les deux électrodes sont préalablement nettoyées de façon systématique avec de l'acétone, de l'isopropanol, puis rincées à l'eau désionisée avant d'être séchées avec un jet d'azote. L'électrolyte est à base d'éthylène glycol, auquel est ajouté 1 % massique d'eau désionisée, et 0,3 % massique de sels de

fluorure d'ammonium (NH_4F). Un volume de 900 mL d'électrolyte est préparé dans une cellule d'un litre en plastique (polyéthylène haute densité) résistante aux ions fluorures présents dans l'électrolyte. Un couvercle permet de fermer la cellule et de minimiser le contact entre l'électrolyte et l'humidité de l'air, car l'éthylène glycol est très hydrophile. Deux fentes sont effectuées dans le couvercle afin de faire passer les deux électrodes qui sont alors plongées dans l'électrolyte, et espacées de 2 cm l'une de l'autre. Un thermomètre est également introduit dans la cellule afin de contrôler l'évolution de la température lors de l'anodisation. Les électrodes sont reliées à un potentiostat, qui est utilisé afin d'appliquer une rampe de tension de 1 V/s jusqu'à atteindre 40 V; cette tension est ensuite maintenue lors de la synthèse. La synthèse des nanotubes est divisée en deux étapes, la pré-anodisation suivie de l'anodisation. La pré-anodisation consiste à faire croître des NTs de TiO_2 durant 90 min, puis de les retirer à l'aide d'un ruban adhésif afin de retrouver une surface de Ti métallique. Cette étape de pré-anodisation a pour rôle de préparer la surface de l'anode afin que la croissance des NTs soit bien ordonnée lors de la 2^{ème} étape d'anodisation. La durée de l'anodisation joue un rôle direct sur la longueur des NTs; C'est ainsi que nous avons fait varier le temps anodisation de 15 à 90 minutes pour la formation de NTs- TiO_2 . Une fois l'anodisation complétée, les plaques de Ti revêtues de NTs- TiO_2 sont rincées de manière abondante avec de l'eau désionisée afin d'éliminer l'ensemble des résidus de l'électrolyte.

5.2.2 Traitements thermiques

Une fois synthétisés, les NTs- TiO_2 qui ont une structure amorphe sont recuits pour induire leur cristallisation. Pour ce faire, un four métallurgique a été utilisé pour recuire les échantillons de Ti recouverts de NTs- TiO_2 sous air ambiant et à pression atmosphérique. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température de 10 °C/min jusqu'à atteindre 450 °C. Cette température a été maintenue pendant 90 minutes, puis le chauffage a été interrompu et les échantillons sont laissés dans le four fermé jusqu'à ce que la température interne descende en dessous de 50 °C.

Afin de transformer la structure anatase du TiO_2 (obtenue après recuit sous air à 450 °C) en phase de Magnéli- Ti_4O_7 , une étape de réduction thermique est indispensable. Pour ce faire, un four tubulaire en quartz a été utilisé, permettant de chauffer les échantillons dans une plage de températures allant de 600 °C à 1050 °C. La réduction de TiO_2 en Ti_4O_7 se contrôle principalement par la température de réduction (T_{red}) mais l'ajout d'un élément réducteur est primordial. L'agent réducteur le plus couramment utilisé est l'hydrogène. Le four utilisé dans ce projet a la capacité de faire circuler un flux de gaz composé de 4 à 10 % d'hydrogène (dans une balance d'azote) avec un débit contrôlé. Dans le cadre de cette étude, nous avons varié la température de réduction (T_{red} dans la plage 600 à 1050 °C) et la durée de réduction (D_{red} de 60 à 360 min), tout en fixant le débit de gaz à 100 sccm et la teneur en hydrogène à 10 %. Les différentes étapes de synthèse et de traitements thermiques sont résumées dans la **figure 5.4** ci-après.

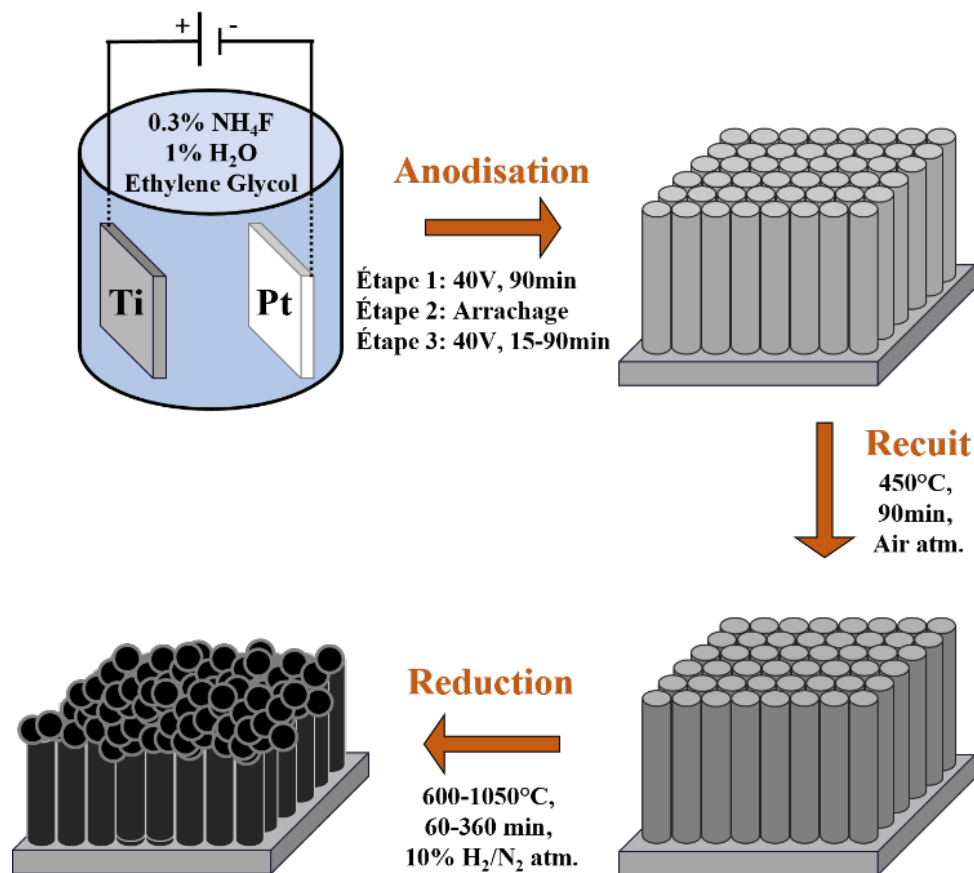


Figure 5.4 : Illustration schématique des différentes étapes de synthèse des NS-Ti₄O₇.

5.3 Caractérisations des NS-Ti₄O₇

5.3.1 Propriétés morphologiques et de croissance

La **figure 5.5 (a)** montre une image globale du revêtement NTs-TiO₂ obtenu par anodisation d'un substrat de Ti. L'épaisseur du revêtement, qui correspond à la longueur des NTs-TiO₂, est d'environ $4.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ (pour une durée de 30 à 40 minutes d'anodisation). On constate grâce à la **figure 5.5 (b)**, que les NTs-TiO₂ sont bien définis, avec des parois lisses et rectilignes. Ils présentent un arrangement ordonné et un alignement uniforme. Ces observations sont corroborées par la **figure 5.5 (c)**, qui représente une vue du dessus des NTs à un plus gros grossissement. On y observe une structure dense et uniforme, avec un diamètre interne moyen des NTs de 70 nm et une épaisseur de paroi de 50 nm. Le recuit de cristallisation à 450 °C sous air (pour former la phase anatase-TiO₂) n'affecte généralement ni la morphologie ni la longueur des NTs-TiO₂. En revanche, les recuits subséquents sous H₂ à plus hautes températures (600-1050 °C), nécessaires pour former la phase de Magnéli Ti₄O₇, modifient significativement les caractéristiques morphologiques des NTs-TiO₂. En effet, la **figure 5.6** montre que la structure très organisée des NTs-TiO₂

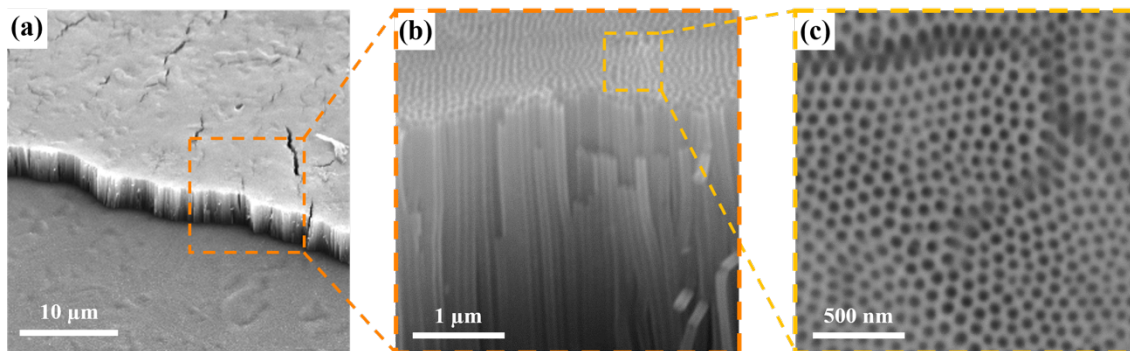


Figure 5.5 : (a) Image MEB typique de la couche de NTs-TiO₂ formée sur le substrat de Ti (vue en perspective globale), (b) vue transverse (plus rapprochée) des réseaux de NTs-TiO₂, et (c) vue du dessus du réseau des NTs-TiO₂ (à plus fort grossissement).

est préservée jusqu'à $T_{red} = 600$ °C, (**figures 5.6 (a-b)**), alors qu'elle évolue vers une nanostructure consistant en un réseau de « nano-tripodes » pour $T_{red} \geq 900$ °C (**figures 5.6 (c-h)**). Les nanomorphologies des échantillons réduits à des températures supérieures à 900 °C sont plutôt semblables. Cependant, les nano-tripodes ont tendance à s'agréger et se densifier pour les plus hautes températures (cf. **figures 5.6 (e-h)**). Ce phénomène de transformation des nanotubes vers les nanostructures des **figures 5.6 (e-h)** a déjà été rapporté dans la littérature pour des nanotubes réduits à haute température [46]. Cependant, les recuits de réduction des nanopoudres de TiO₂ mènent plutôt à un grossissement des nanoparticules [43, 50, 63]. La conversion des nanotubes (NTs) en nanostructures (NS) a définitivement un impact direct sur la surface spécifique des échantillons, leur capacité d'absorber la lumière et par conséquent leur propriétés photothermiques.

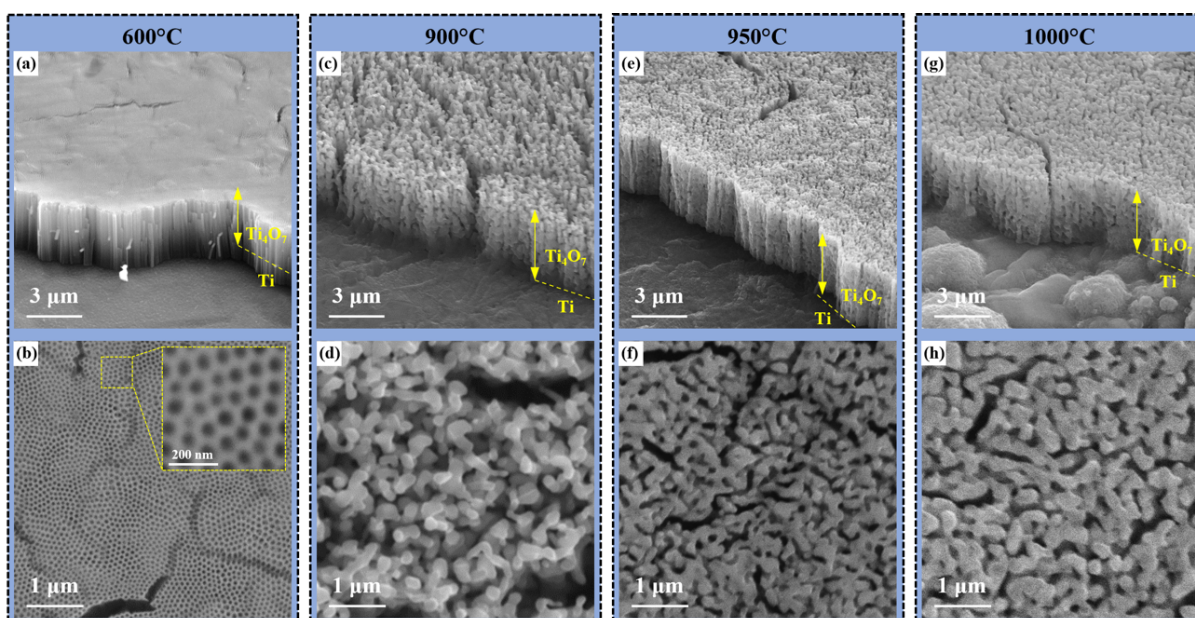


Figure 5.6 : Images MEB (en vues de profil et de dessus, respectivement) de la couche de NT-TiO₂ recuite sous H₂ (10 %) / N₂ (90 %) à $T_{red} = 600$ °C (a-b), 900 °C (c-d), 950 °C (e-f), et 1000 °C (g-h).

En général, la longueur initiale des NTs est proportionnelle à la durée de l'anodisation. Nous avons ainsi fait croître des NTs-TiO₂ avec des durées d'anodisation variant de 15 à 90 minutes. Ces échantillons ont subi des traitements thermiques de cristallisation (à 450 °C) et ensuite des recuits de réduction (à T_{red} variant de 600 à 1050 °C). La **figure 5.7** montre l'épaisseur des NS-Ti₄O₇ (obtenues après les deux traitements thermiques) en fonction de la durée de leur anodisation initiale. On y voit que l'épaisseur du revêtement NS-Ti₄O₇ peut être contrôlée de ~1.4 µm jusqu'à 6.0 µm en augmentant le temps d'anodisation initiale. Dans nos études, nous avons donc choisi des NS-Ti₄O₇ d'une longueur de 4.0 ± 0.1 µm.

5.3.2 Effet de la température de réduction sur la structure cristalline des NS

Pour transformer les NTs de TiO₂ en NS-Ti₄O₇, nous avons varié systématiquement T_{red} , tout en fixant la teneur en H₂ et le débit du gaz dans le four à 10 % (dans un flux d'azote servant de gaz vecteur) et 100 sccm, respectivement. La **figure 5.8 (a)** présente les spectres DRX des NS-Ti₄O₇ obtenues pour les différentes températures de réduction comprises entre 600 et 1050 °C. À $T_{red} = 600$ °C, les NTs de TiO₂ sont encore cristallisés dans la phase anatase du TiO₂, comme l'atteste la présence des pics caractéristiques de cette phase aux positions 25.3°, 37.8°, 48.0° et 53.9°, correspondant respectivement aux plans (101), (004), (200) et (105). Lorsque T_{red} est augmentée à 800 °C, des nouveaux pics de diffraction apparaissent aux positions 27.5°, 36.1°, 41.2°, 44.1°, 54.3° et 56.6°, caractéristiques de la phase rutile du TiO₂. Cette transformation de la phase anatase en rutile est connue pour s'amorcer à partir de 600 °C et complétée autour de 800 °C [155]. À $T_{red} = 850$ °C, les pics de la phase rutile-TiO₂ mentionnés précédemment sont toujours présents, mais de nouveaux pics de diffraction apparaissent aux positions $2\theta = 26.4^\circ, 34.9^\circ, 39.8^\circ$ et 52.3° .

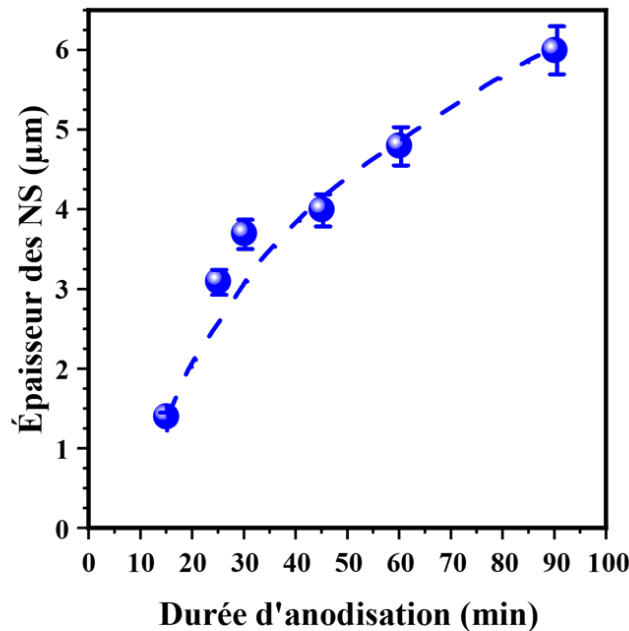


Figure 5.7 : Variation de l'épaisseur de la couche de NS-Ti₄O₇ (réduit à $T_{red} = 900^\circ\text{C}$) en fonction de la durée d'anodisation initiale permettant la formation des nanotubes.

Alors que le pic à 26.4° est due au Ti_4O_7 (annonçant le début de sa formation), les autres pics sont attribués à la phase Ti_3O_5 . Pour $T_{\text{red}} = 900^\circ\text{C}$ et 950°C , les spectres présentent exclusivement les pics caractéristiques du Ti_4O_7 à $2\theta = 20.7^\circ$, 26.4° et 31.7° , correspondant respectivement aux plans cristallographiques $(10\bar{2})$, $(1\bar{2}0)$ et $(10\bar{4})$. Enfin, lorsque $T_{\text{red}} \geq 1000^\circ\text{C}$, l'intensité des pics des pics de Ti_4O_7 a tendance à diminuer, puis disparaissent complètement à $T_{\text{red}} = 1050^\circ\text{C}$, laissant place aux phases de nitrures de titane (TiN et au Ti_2N). La présence de ces phases de nitrure de titane s'explique par la présence d'azote dans le four (utilisé comme gaz vecteur) lors de l'étape de réduction [156]. L'analyse quantitative, réalisé par affinement de Rietveld à partir du spectre DRX de l'échantillon réduit à $T_{\text{red}} = 900^\circ\text{C}$, a permis de déterminer la composition des différentes phases présentes dans le film de NS- Ti_4O_7 [124]. Nous avons ainsi confirmé que le Ti_4O_7 constitue la phase majoritaire, représentant plus de 70 vol. % du film. Le 30% restant se répartit équitablement entre les deux phases de nitrure de titane (Ti_2N et TiN).

La **figure 5.8 (b)** montre que la taille des cristallites de Ti_4O_7 , tel qu'estimée par la formule de Scherrer [141], sont de l'ordre de ~ 165 et ~ 225 nm (à $T_{\text{red}} = 900^\circ\text{C}$) pour les plans $(10\bar{2})$ et $(1\bar{2}0)$, respectivement, ce qui démontre une excellente cristallisation des NS- Ti_4O_7 . Lorsque T_{red} est augmenté à 1000°C , ces cristallites diminuent en taille pour atteindre 100 et 200 nm, respectivement, annonçant le début du déclin de la phase Ti_4O_7 . A partir de ces résultats DRX et en tenant compte du budget thermique, on peut conclure que $T_{\text{red}} = 900^\circ\text{C}$ est la température optimale pour la formation de NS- Ti_4O_7 . La **figure 5.9**

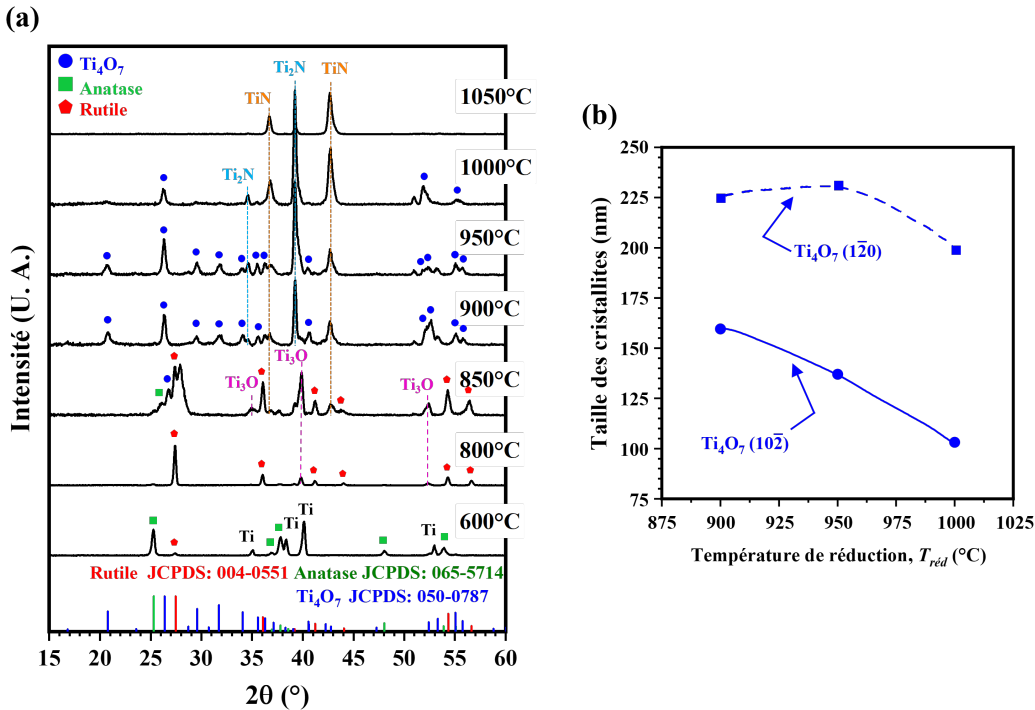


Figure 5.8 : (a) Spectres DRX des NS- Ti_4O_7 réduit à différentes températures (600-1050 °C), (b) variation de la taille des cristallites des pics principaux de la phase Ti_4O_7 en fonction de T_{red} .

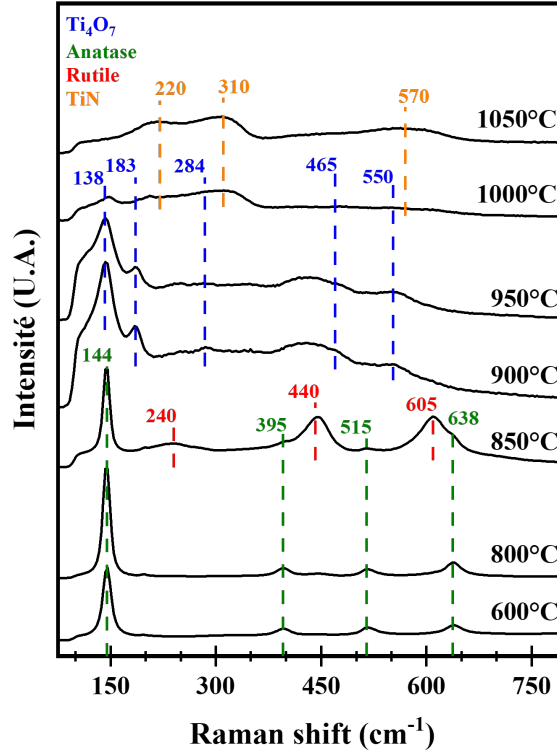


Figure 5.9 : Spectres Raman des NS-Ti₄O₇ en fonction de la température de recuit de réduction (T_{red}).

compare les spectres Raman des films de Ti₄O₇ en fonction de leur T_{red} . Les nanostructures réduites entre 600 et 800 °C présentent des pics typiques de la phase anatase (représentés en vert) notamment à 144, 395, 515 et 685 cm⁻¹. À $T_{red} = 850$ °C, la présence de la phase rutile est confirmée, en plus de l'anatase, avec les pics à 240, 440 et 605 cm⁻¹. C'est à $T_{red} = 900$ et 950 °C que les pics liés aux phases anatase et rutile disparaissent et laissent place aux pics caractéristiques de la phase Ti₄O₇. En particulier, à $T_{red} = 900$ °C, le pic à 138 cm⁻¹ est le mieux défini et le plus intense. À plus haute température ($T_{red} \geq 1000$ °C), le pic du Ti₄O₇ s'estompe et fini par disparaître à 1050 °C, au profit des pics peu intenses attribuables à la phase TiN (aux positions 220, 310 et 570 cm⁻¹[157]). Ces résultats concordent bien avec les résultats DRX, et confirment que $T_{red} = 900$ °C est la température optimale pour la synthèse des NS-Ti₄O₇.

5.3.3 Effet de la durée de la réduction thermique (D_{red})

À la température de recuit optimale de 900 °C, nous avons fait varier le temps du traitement thermique de réduction (D_{red}) de 60 à 360 minutes afin d'en déterminer la valeur optimale et d'identifier d'éventuels effets sur la cinétique de réduction. La **figure 5.10 (a)** montre les spectres DRX obtenus pour les différentes D_{red} . L'ensemble des spectres révèle la présence des pics caractéristiques de la phase Ti₄O₇, notamment les pics spécifiques à $2\theta = 20.7^\circ$, 26.4° et 31.7° , qui correspondent de façon respective aux plans ($10\bar{2}$), ($1\bar{2}0$) et ($10\bar{4}$). La **figure 5.10 (b)** montre que la taille des cristallites de Ti₄O₇ varie très peu en fonction de la durée de réduction. En effet, à 60 min de temps de recuit, les cristallites de Ti₄O₇ sont déjà

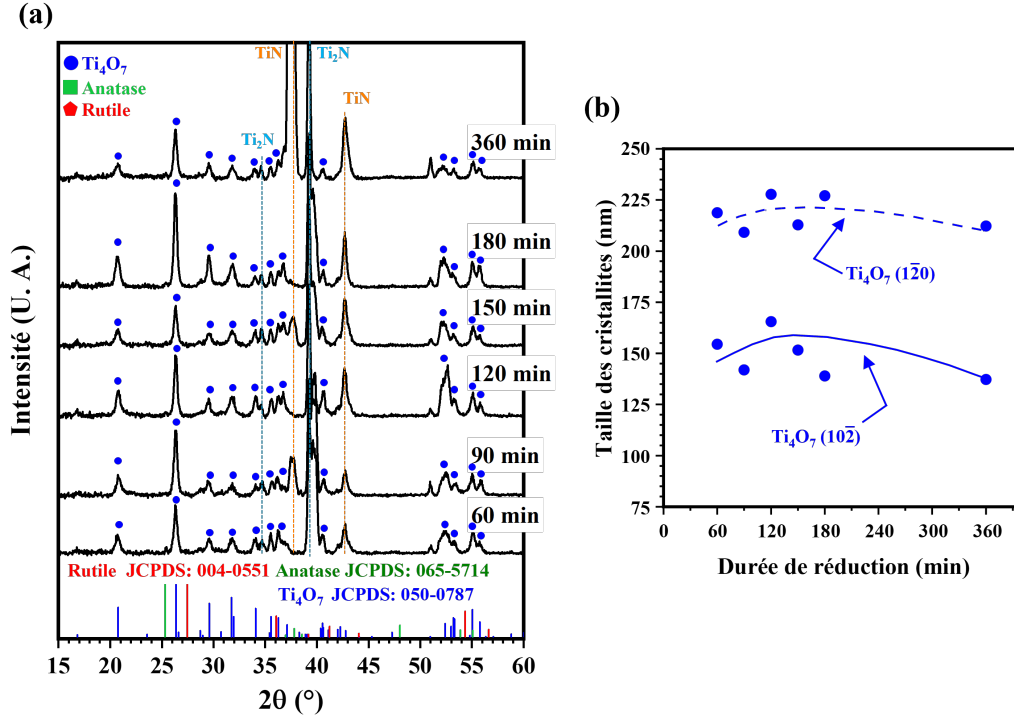


Figure 5.10 : (a) Spectres DRX des NS-Ti₄O₇ réduit durant des temps de recuit variant de 60 à 360 min, **(b)** Variation de la taille des cristallites de Ti₄O₇ en fonction de D_{red} .

bien formées et leur taille atteint déjà une valeur de ~ 220 et 150 nm (pour les plans $(1\bar{2}0)$ et $(10\bar{2})$, respectivement). En augmentant D_{red} à 120 min, les cristallites augment légèrement et atteignent leur valeur maximale de 230 et 170 nm, respectivement. On doit néanmoins constater que la cinétique de croissance des cristallites est très lente après les premières 60 minutes de recuit. Pour la suite de nos travaux, $D_{red} = 120$ min a été choisie comme un bon compromis assurant la meilleure cristallisation des NS-Ti₄O₇ et un temps raisonnable pour le traitement thermique. Les spectres Raman de la **figure 5.11 (a)** confirment que l'ensemble des pics typiques du Ti₄O₇ sont présents, quel que soit D_{red} . Par ailleurs, la **figure 5.11 (b)** révèle que la largeur à mi-hauteur du pic de référence (situé à ~ 138 cm⁻¹) atteint son minimum à $D_{red} = 120$ min, confirmant que la cristallisation et l'ordre à courte distance sont à leur meilleur.

5.4 Propriétés optiques et photothermiques des NS-Ti₄O₇

5.4.1 Effet de l'épaisseur des NS (T_{NS})

La **figure 5.12** montre que la morphologie des films de NS-Ti₄O₇ change grandement en fonction de leur épaisseur. Alors que les NS sont filiformes, très fines et densément tassées à $T_{NS} = 3.1$ μm, elles deviennent, à $T_{NS} = 4.0$ μm, plutôt "zigzageuses" avec une plus grande porosité apparente (probablement favorable au piégeage de la lumière et à son absorption). Enfin, pour $T_{NS} = 6.0$ μm, les NS filiformes

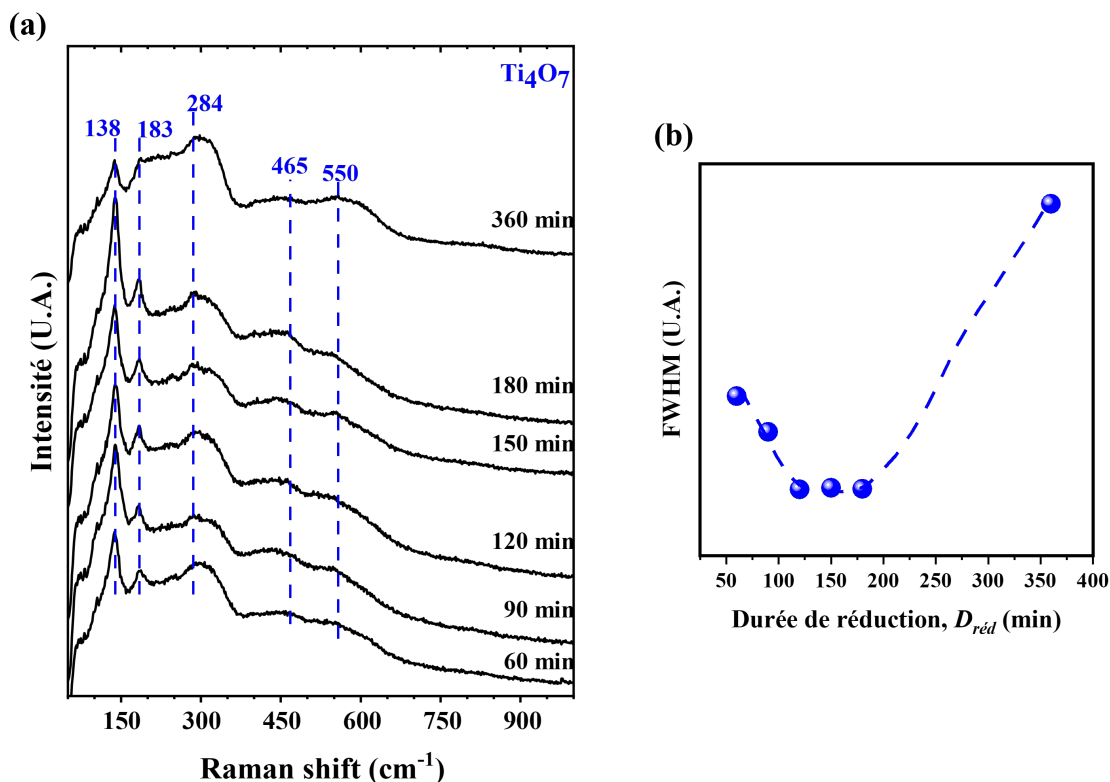


Figure 5.11 : (a) Spectres Raman des NS-Ti₄O₇ en fonction de la durée de réduction (D_{red}), (b) variation de la FWHM en fonction de D_{red} .

présentent un diamètre plus gros avec des nodules sur leur sommets, tout en étant agglomérées de façon plus dense qu'à $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$. Étant donné que les films de NS-Ti₄O₇ font partie intégrante des substrats de titane sous-jacent, il n'est pas possible de faire des mesures directes de transmission optique. Alternativement, nous avons mesuré la réflectance optique des films afin d'accéder à leurs propriétés optiques. La **figures 5.13 (a)** montre les spectres $R(\lambda)$ des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur épaisseur (T_{NS}) sur la plage spectrale (300-1500 nm). On y voit clairement que la réflectance diminue

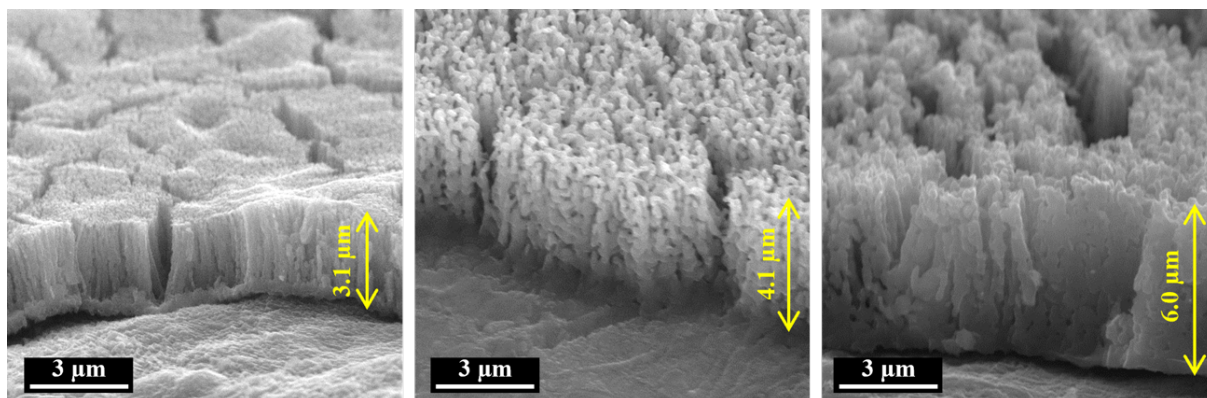


Figure 5.12 : Comparaison des morphologies des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de T_{NS} .

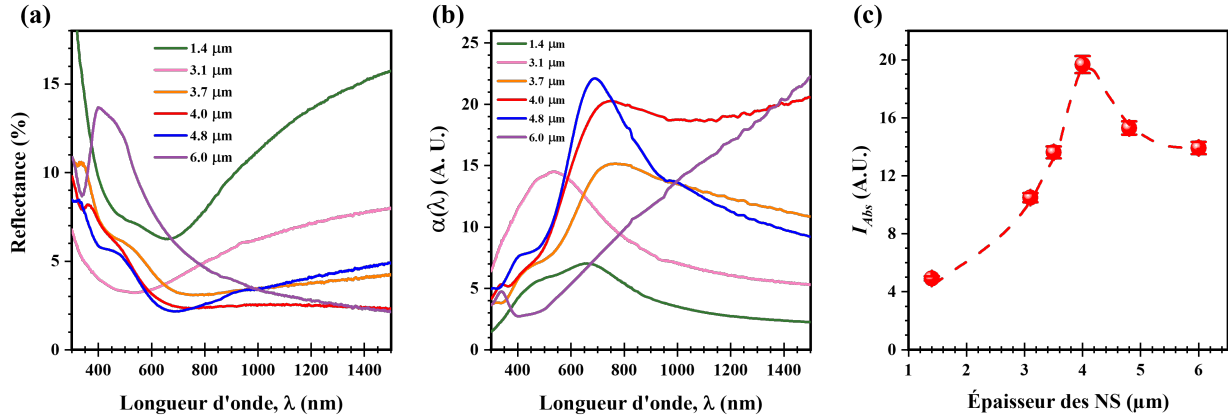


Figure 5.13 : (a) Spectres de réflectance des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur épaisseur (T_{NS}), (b) les coefficients d'absorption des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur épaisseur sur la plage spectrale (300-1500 nm), et (c) Variation du coefficient d'absorption intégré (I_{abs}) des NS-Ti₄O₇ en fonction de leur T_{NS} .
significativement (sur toute la gamme spectrale) lorsque T_{NS} augmentes. Le minimum de réflectance est atteint pour $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$. En effet, pour cette épaisseur de NS-Ti₄O₇, la réflectance est très faible et atteint à peine $\sim 2 \%$ entre 600 et 1500 nm. Pour les films de NS-Ti₄O₇ plus épais ($T_{NS} \geq 4.8 \mu\text{m}$), on observe un regain dans la réflectance. En particulier, pour $T_{NS} = 6.0 \mu\text{m}$, la réflectance atteint $\sim 13 \%$ pour les longueurs d'onde autour de 500 nm. Alors que nous n'avons pas d'explication évidente pour cette forte réflexion autour de 500 nm pour $T_{NS} = 6.0 \mu\text{m}$, il est probable qu'elle soit due à la morphologie particulière des films ayant une épaisseur de $6.0 \mu\text{m}$.

À partir des spectres de $R(\lambda)$ des films de NS-Ti₄O₇ il est possible de déduire leurs coefficients d'absorption $\alpha(\lambda)$ en utilisant la formule de Kubelka-Munk [143, 158, 159], selon l'Éq. 5.7:

$$F(R) = \alpha(\lambda) = \frac{(1-R(\lambda))^2}{2R(\lambda)} \quad \text{Éq. 5.7}$$

La **figure 5.13 (b)** montre les coefficients d'absorption optique des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur épaisseur. On constate globalement que le coefficient d'absorption augmente avec les plus forts sont atteints pour $T_{NS} = 3.1 \mu\text{m}$. En général, les coefficients d'absorption des films de NS-Ti₄O₇ augmentent (sur presque toute la gamme spectrale) lorsqu'ils sont de plus en plus épais. Ce sont les films avec $T_{NS} = 4.0$ et $4.8 \mu\text{m}$ qui ont montré les $\alpha(\lambda)$ les plus élevés. Cependant, le coefficient d'absorption pour $T_{NS} = 4.8 \mu\text{m}$ est plus faible que pour $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge ($\lambda \geq 800 \text{ nm}$). Afin de mieux comparer l'absorption optique globale des NS-Ti₄O₇ sur toute la gamme spectrale ($\lambda = 300\text{-}1500 \text{ nm}$), en fonction de leur T_{NS} , nous avons calculé leur coefficient d'absorption intégré ($I_{Abs} = \sum \alpha(\lambda) \cdot \Delta\lambda$, correspondant à l'aire intégrée sous la courbe $\alpha(\lambda)$ de la **figure 5.13 (b)**). La **figure 5.13 (c)** montre que I_{Abs} varie significativement avec T_{NS} . En effet, il quadruple lorsque T_{NS} passe de 1.4 à $4.0 \mu\text{m}$. Après sa valeur maximale à $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$, il diminue de $\sim 30\%$ lorsque $T_{NS} = 6.0 \mu\text{m}$. Ces résultats montrent que le maximum d'absorption optique intégrée des

films de NS-Ti₄O₇ est atteint lorsque leur épaisseur est proche des 4.0 μm . La morphologie particulière (i.e.; nanofils "dendritiques" consistant en un empilement "zigzagé" de nano-tripodes) des NS-Ti₄O₇ avec leur porosité bien apparente semblent favorable à une forte absorption de la lumière.

L'objectif d'augmenter l'absorption optique des NS-Ti₄O₇ via l'optimisation de leur nanostructuration ayant été atteint, il est donc opportun d'en examiner les effets sur leurs propriétés photothermiques. Le calcul de la capacité d'un matériau à convertir la lumière absorbée en chaleur, grâce à son coefficient externe de conversion photothermique (η_{ext}) a été présenté dans le chapitre 4 [84]. À partir des profils de température (**figure 5.14 (a)**) des NS-Ti₄O₇, suivant leur exposition au rayonnement solaire (AM1.5), nous avons calculé la valeur de η_{ext} pour les différentes T_{NS} (**figure 5.14 (b)**). Tout d'abord, la **figure 5.14 (a)** montre les profils de température des NS-Ti₄O₇ (produites à la température optimale de $T_{red} = 900^\circ\text{C}$) pour les différentes épaisseurs (T_{NS} allant de 1.4 à 6.0 μm), lors de leur exposition au simulateur solaire. La température maximale de surface (T_{max}) atteinte par les NS-Ti₄O₇ est clairement dépendante de T_{NS} . En effet, T_{max} passe de 49.4 $^\circ\text{C}$ (pour $T_{NS} = 1.4 \mu\text{m}$) à une valeur maximale de 62.5 $^\circ\text{C}$ (pour $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$). Cette capacité maximale de photoconversion est mise en évidence dans la **figure 5.14 (b)**, où η_{ext} des NS-Ti₄O₇ atteint sa valeur maximale de 96.9 % pour $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$. En fait, on constate que η_{ext} croît progressivement de 54 % à 92 %, lorsque T_{NS} est augmentée de 1.4 à 3.7 μm . Elle atteint sa valeur maximale de $\sim 97\%$ à $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$ pour ensuite baisser légèrement à 89 % pour

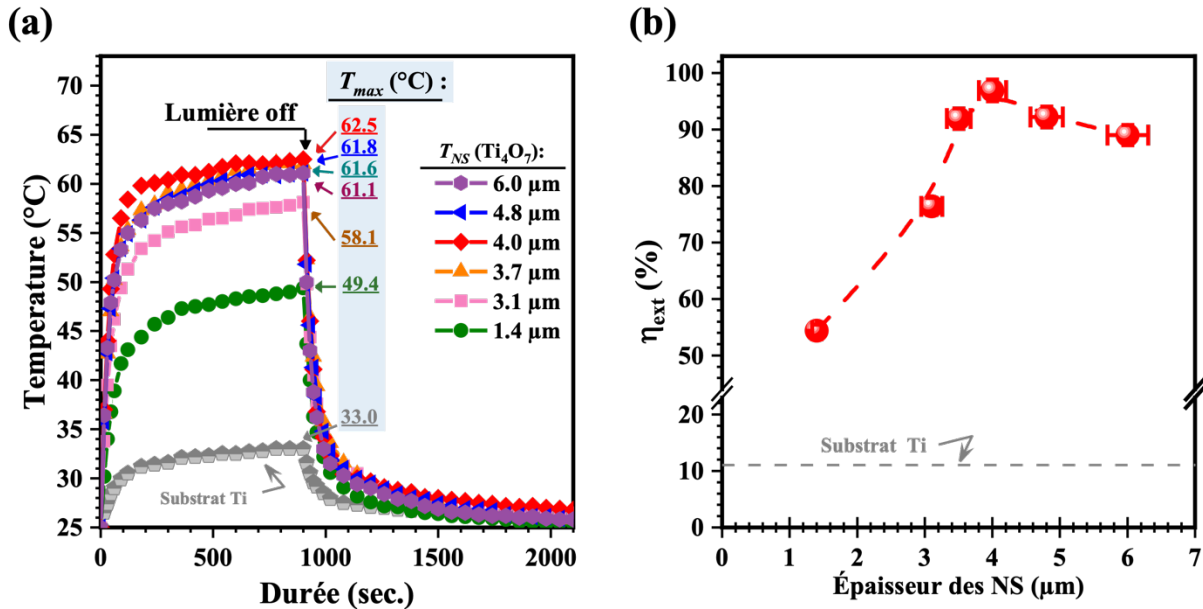


Figure 5.14 : (a) Profil de température des NS-Ti₄O₇ ayant des longueurs de NS différentes ($T_{NS} = 1.4 - 6.0 \mu\text{m}$) réduites à $T_{red} = 900^\circ\text{C}$, (b) Efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}) des NS-Ti₄O₇ en fonction de leur T_{NS} .

$T_{NS} = 6.0 \mu\text{m}$. Ces résultats permettent de conclure que les NS-Ti₄O₇ avec $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$ sont les plus efficaces pour la conversion photothermique.

Comme pour les films de DPM-Ti₄O₇, (étudiés au chapitre 4), l'effet de T_{NS} sur l'absorption optique intégrée (I_{Abs} sur la **figure 5.13 (c)**) et sur l'efficacité de conversion photothermique (η_{ext} sur la **figure 5.14 (b)**) est très similaire. Dans les deux cas, les deux grandeurs augmentent progressivement avec T_{NS} jusqu'à atteindre leur valeur maximale à $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$ pour ensuite décroître pour les épaisseurs plus élevées. Il est donc tentant de voir si on retrouve la même corrélation entre η_{ext} et I_{Abs} . En effet, en traçant directement η_{ext} et I_{Abs} pour les NS-Ti₄O₇, on obtient une corrélation linéaire, tel que montré sur la **figure 5.15**. Cette corrélation démontre encore une fois que la capacité de photoconversion des photons absorbés par les NS-Ti₄O₇ est linéairement reliée à leur absorption optique globale intégrée sur toutes les longueurs d'ondes. Ces résultats démontrent que la nanostructuration des films de Ti₄O₇ permet d'augmenter leur capacité d'absorber la lumière (I_{Abs}) et ainsi rehausser leur efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}). Nous avons ainsi pu obtenir une efficacité de conversion photothermique externe impressionnante $\sim 97\%$ pour les NS-Ti₄O₇ ayant l'épaisseur optimale de $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$.

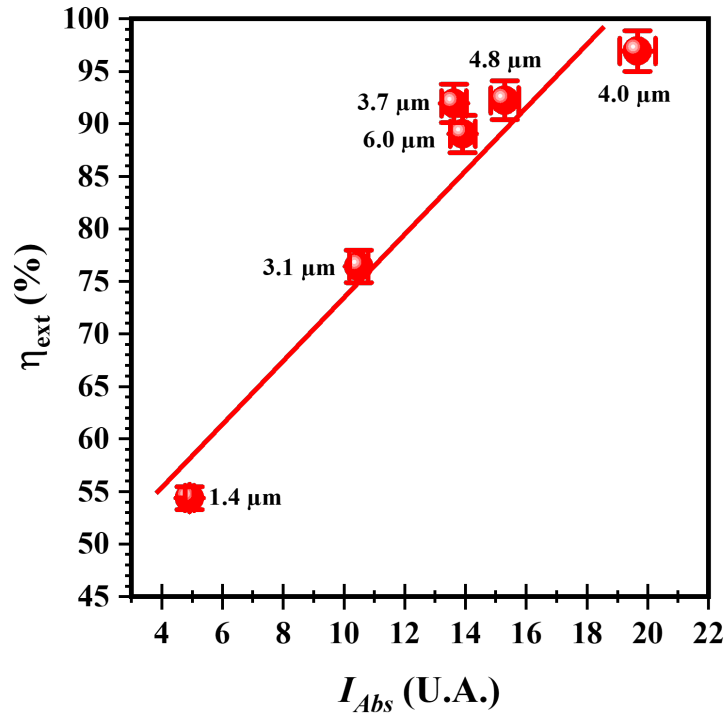


Figure 5.15: Variation linéaire de η_{ext} en fonction de I_{abs} pour les NS-Ti₄O₇ ayant des épaisseurs T_{NS} variant de 1.4 à 6.0 μm .

5.4.2 Effet de la température de réduction (T_{red})

Pour étudier l'effet de la température de réduction sur la performance de conversion photothermique des films NS-Ti₄O₇, nous avons fixé leur épaisseur à la valeur optimale de $\sim 4 \mu\text{m}$, et nous avons repris la réduction thermique en variant T_{red} de 600 °C à 1050 °C. Comme dans le paragraphe 5.4.1, nous avons mesuré la réflectance $R(\lambda)$ des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur T_{red} . La **figures 5.16 (a)** montre les spectre $R(\lambda)$ des NS-Ti₄O₇, sur le domaine spectral allant de 300 à 1500 nm, pour les différentes T_{red} . On y voit que la réflectance des films de NS-Ti₄O₇ est relativement élevée pour $600 \text{ °C} \leq T_{red} \leq 850 \text{ °C}$ (atteignant plus que 30 % à certaines longueurs d'ondes). En revanche, pour $900 \text{ °C} \leq T_{red} \leq 1050 \text{ °C}$, $R(\lambda)$ est beaucoup plus faible (avec des valeurs atteignant à peine les 2 %) et presque invariable sur toute la gamme spectrale du spectre ($R < 10 \%$). À partir de ces valeurs de réflectance (R) nous avons calculé l'émissivité (ε) de nos échantillon ($\varepsilon = 1 - R$) [142, 144]. Cette démarche a permis de déterminer une valeur moyenne d'émissivité de 0.9, tel qu'expliqué au chapitre 4 précédemment. La **figure 5.16 (b)** compare les coefficients d'absorption (obtenus par la méthode Kubelka-Munk) des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur T_{red} . L'absorption optique des films est relativement faible dans le domaine du visible pour les $T_{red} \leq 850 \text{ °C}$, mais elle tend à augmenter dans le domaine infrarouge. En revanche, les films de NS-Ti₄O₇ produits à des $T_{red} \geq 900 \text{ °C}$ ont des $\alpha(\lambda)$ bien plus importants aussi bien dans le domaine du visible que dans l'infrarouge. Les films produits à $T_{red} = 900$ et 950 °C sont ceux qui se distinguent par les plus fortes absorptions optiques relatives. La **Figure 5.16 (c)** confirme que I_{Abs} augmente fortement avec T_{red} , atteint ses valeurs maximales pour $T_{red} = 900\text{-}950 \text{ °C}$, avant de redescendre progressivement pour $T_{red} \geq 1000 \text{ °C}$. Ces résultats suggèrent qu'une meilleure cristallisation de la phase Ti₄O₇ (atteinte à $T_{red} = 900 \text{ °C}$; cf. résultats du paragraphe 5.3.2) est associée avec une forte absorption optique. La **Figure 5.17 (a)** présente les profils de température des NS-Ti₄O₇ produites à différents T_{red} , suite à leur illumination solaire. Alors que la valeur de T_{max} pour le

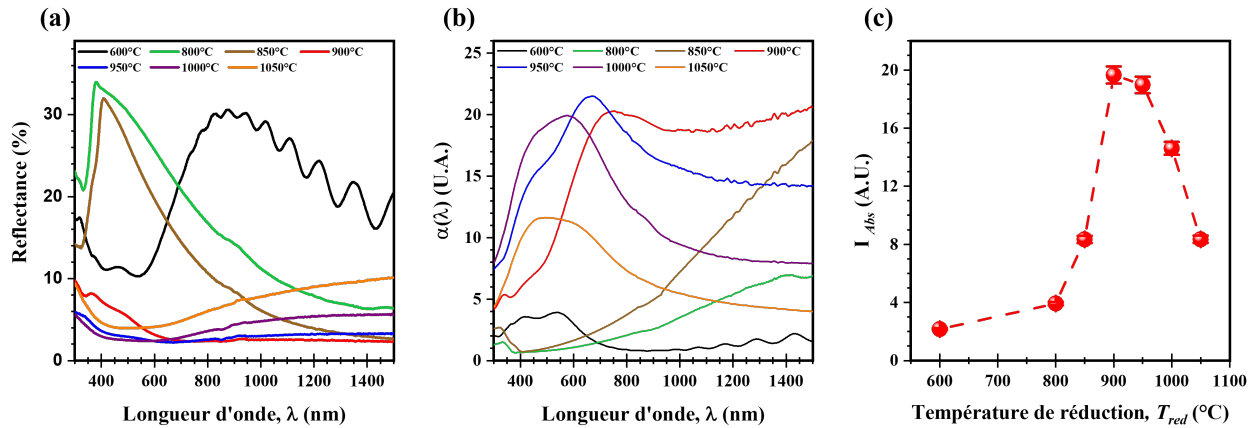


Figure 5.16 : Spectres de; **(a)** réflectance, **(b)** de coefficient d'absorption (entre 300-1500 nm) des NS-Ti₄O₇ en fonction de T_{red} , et **(c)** Évolution du coefficient d'absorption intégré (I_{abs}) en fonction de T_{red} .

substrat de Ti nu (sans film de NS-Ti₄O₇) ne dépasse pas 33 °C, celle des échantillons revêtus de NS-Ti₄O₇ sont significativement plus élevées, allant de 49.7 °C pour $T_{red} = 600$ °C jusqu'à 62.5 °C pour $T_{red} = 900$ °C. Cependant, T_{max} rediminue pour les films de NS-Ti₄O₇ produits à des $T_{red} > 950$ °C pour atteindre ~54 °C (à $T_{red} = 1050$ °C). Nos résultats montrent donc que la température de surface (T_{max}) de films de NS-Ti₄O₇ est fortement influencée par leur température de réduction (T_{red}). Cette dépendance de la performance de photoconversion des films (η_{ext}) de NS-Ti₄O₇ sur la valeur de leur température de réduction est mieux illustrée sur la **figure 5.17 (b)**. On n'y constate que η_{ext} augmente remarquablement avec progressivement avec T_{red} jusqu'à atteindre un maximum de 96.9% à $T_{red} = 900$ °C, pour ensuite baisser jusqu'à ~70 % à $T_{red} = 1050$ °C. Cette baisse de performance de photoconversion peut s'expliquer par la disparition progressive de la phase Ti₄O₇ au profit de la phase TiO₂-rutile, qui se forme aux hautes températures de réduction (tel que révélé par la DRX et le Raman). Ces résultats confirment que la température optimale pour obtenir des films de NS-Ti₄O₇ est 900°C. C'est à cette température que non seulement la structure cristalline du Ti₄O₇ est à son meilleur (grande taille des cristallites), mais également l'absorbance optique et la conversion photothermique des NS-Ti₄O₇ sont les plus élevées.

Enfin, encore une fois de plus, la similitude entre la **figure 5.16 (c)** (I_{Abs} en fonction de T_{red}) et la **figure 5.17 (b)** (η_{ext} en fonction de T_{red}) est frappante, et suggère l'existence d'une corrélation directe entre η_{ext} et I_{Abs} (tel que montré à la **figure 5.18**). Cette corrélation linéaire entre ces deux grandeurs caractéristiques des films de Ti₄O₇ montre que la capacité d'absorption optique (I_{Abs}) des NS-Ti₄O₇ est

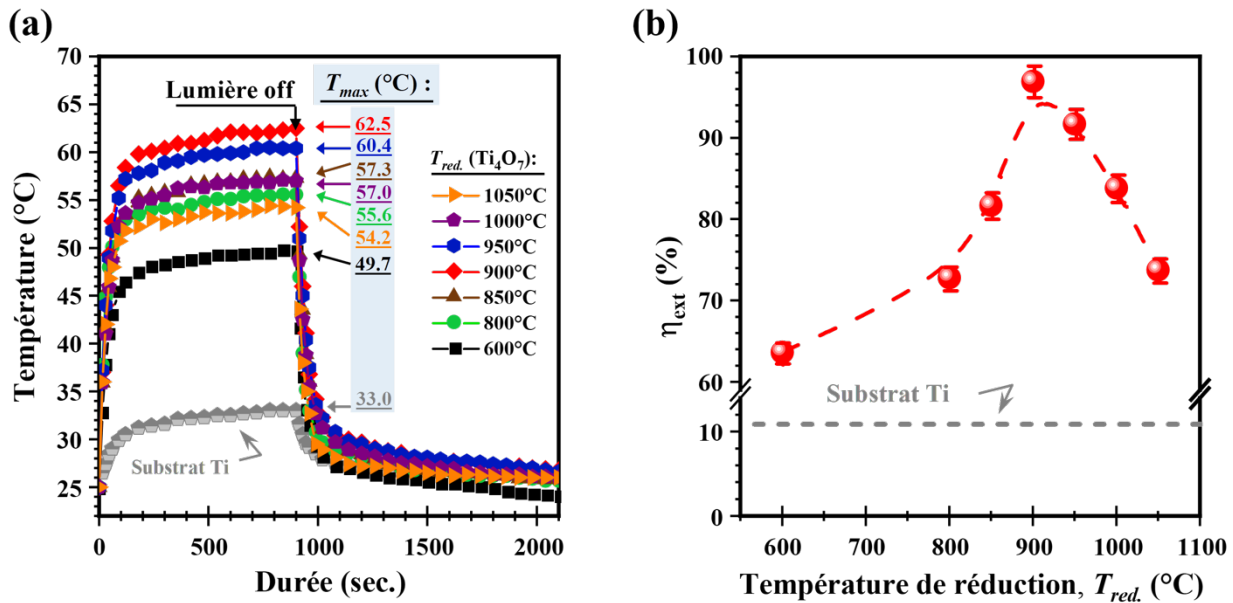


Figure 5.17 : (a) Profils de température des films de NS-Ti₄O₇ (ayant une épaisseur de 4.0 ± 0.2 μ m) produits à différentes T_{red} (i.e.; 600 – 1050 °C), et (b) variation de l'efficacité de conversion photothermique externe (η_{ext}) des films de NS-Ti₄O₇ en fonction de leur T_{red} .

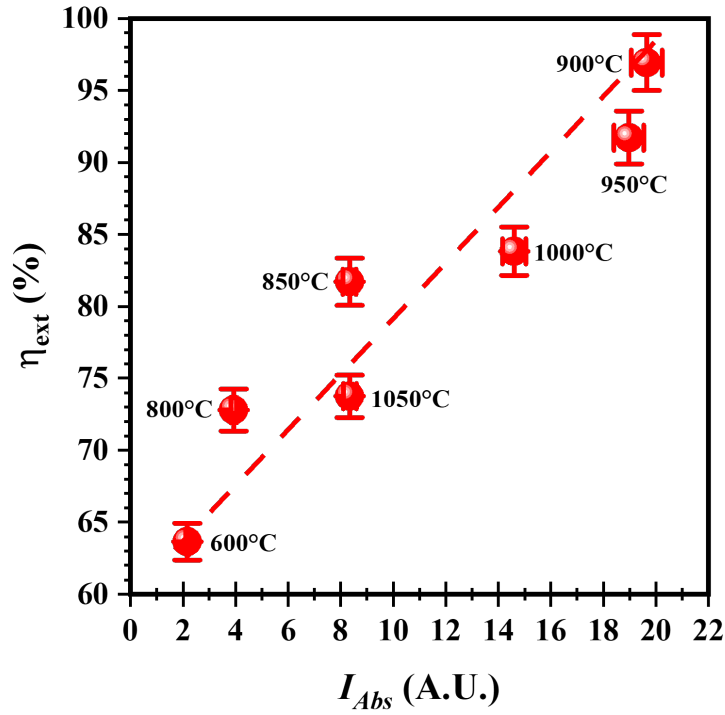


Figure 5.18 : Variation linéaire de η_{ext} des films de NS-Ti₄O₇, réduits à différentes T_{red} , en fonction de leur absorption optique intégrée (I_{abs}).

certainement un des paramètres clés pour contrôler leur efficacité de conversion photothermique (η_{ext}). Dans le cadre de cette étude, nous avons pu montrer que la nanostructuration du Ti₄O₇ permet d'augmenter effectivement leur absorption optique (via une plus grande surface effective qui permet de piéger davantage de photons) et ainsi leur capacité de conversion photothermique. Nous avons ainsi pu développer, pour la première fois, des films de NS-Ti₄O₇ (obtenus par une approche fort accessible et abordable) qui ont une efficacité externe de conversion photothermique aussi élevée que ~97 % pour les conditions optimales suivantes : $T_{NS} = 4.0 \mu\text{m}$, $T_{red} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ et $D_{red} = 120 \text{ min}$.

L'évaluation des performances de conversion photothermique présenté jusqu'à présent, quantifiée par l'efficacité externe de conversion photothermique (η_{ext}), révèle la nette supériorité des phases de Magnéli à base de Ti₄O₇. Les échantillons sous forme de nanostructures (NS- Ti₄O₇) et ceux en couches minces (DPM- Ti₄O₇) atteignent respectivement des valeurs de η_{ext} de 97 % et 74 %. Ces rendements se comparent très avantageusement à ceux rapportés dans la littérature pour les matériaux photo-thermiques concurrents (voir **Tableau 5.1.**) En effet, le Ti₄O₇ surpasse aussi bien les performances des matériaux à base de carbone ou à base de métaux plasmoniques que celles des oxydes de métaux de transition (OMT), tels que le Fe₃O₄, ou Ti₂O₃. Sa haute efficacité de photoconversion et sa grande stabilité chimique place le Ti₄O₇ en tête de liste des matériaux photo-thermiques

Tableau 5.1 : Comparaison de la performance photothermique (Temp. max., η_{vap} , Taux d'évap. et η_{ext}) des matériaux exposés à un simulateur solaire (1 kW.m⁻²) les plus rapportés dans la littérature.

Matériau photothermique	Morphologie	Temp. max. (°C)	η_{vap} (%)	Taux d'évap. (kg.m⁻².h⁻¹)	η_{ext} (%)	Ref.
Ag@TiO ₂	Nanoparticules sur membrane de filtration	32	69.2	0.97	-	[113]
Cu	Nanoparticules sur membrane de cellulose	39	73	0.80	93	[160]
3D-Graphene	Nanofluide	43.5	-	-	67.2	[161]
Ti ₂ O ₃	Nanoparticules sur membrane de cellulose	51	-	1.32	92	[84]
Ti ₄ O ₇	Membrane fibreuse	50	81.6	1.55		[38]
Fe ₃ O ₄	Couche Fe ₃ O ₄ /PVA sur bois	63	73	1.30	-	[79]
DPM-Ti ₄ O ₇	Couche mince	54			74	Ce travail
NS-Ti ₄ O ₇	Nanostructure	62.5	82	1.34	97	Ce travail

5.5 Application des films de NS-Ti₄O₇ pour l'évaporation d'eau par photothermie

5.5.1 Dispositif expérimental

Les propriétés photothermiques impressionnantes des films de NS-Ti₄O₇ (avec des valeurs de η_{ext} de ~97 %) les rendent fort attrayants pour des applications de production de vapeur d'eau pour le dessalement ou la purification d'eaux polluées. Pour évaluer la capacité d'évaporation d'eau par nos revêtements de NS-Ti₄O₇, nous avons utilisé un dispositif expérimental (inspiré de la littérature [82, 84, 88]) qui permet de déterminer la quantité (ou la masse) d'eau transformée en vapeur durant le temps où ils sont exposés à l'illumination solaire. La **figure 5.19** illustre le principe de notre dispositif expérimental où le b cher contenant l'eau à évaporer est mis au-dessus d'une balance (pour le suivi de la variation de la masse d'eau), le tout étant placé sous le simulateur solaire. Le b cher est recouvert d'une mousse, qui a une ouverture

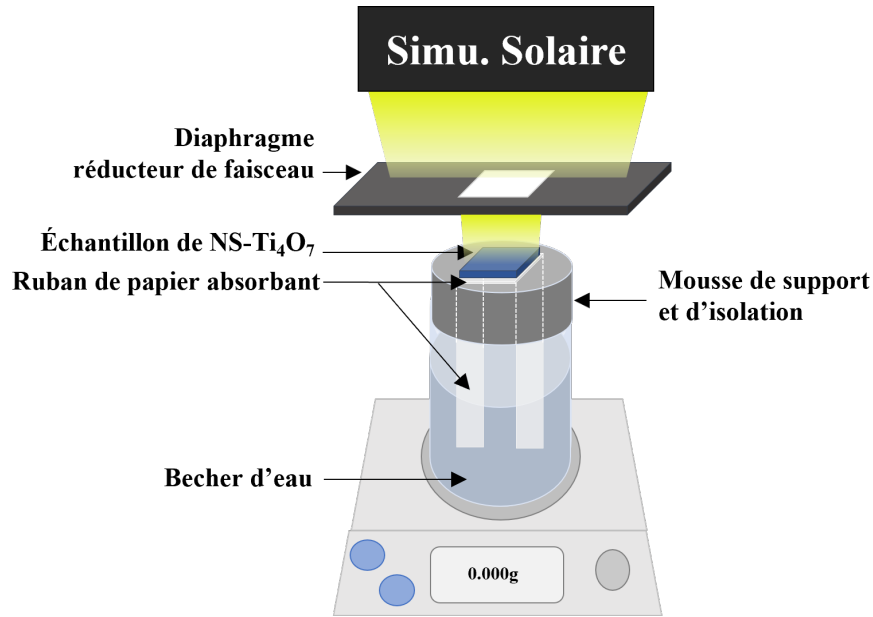


Figure 5.19 : Schéma illustratif du montage expérimental utilisé pour évaluer l'efficacité d'évaporation d'eau des échantillons de NS-Ti₄O₇.

centrale permettant à l'échantillon de NS-Ti₄O₇ d'être en contact direct avec l'eau à évaporer. Alors que la mousse vient sceller le b cher et isoler la réserve d'eau de l'extérieur, un papier absorbant est intercalé entre la surface d'eau du b cher et l'échantillon de NS-Ti₄O₇. Ce ruban de papier sert de pont d'apport d'eau entre l'eau du b cher et la surface arrière "photo-chauffée" de l'échantillon de NS-Ti₄O₇.

Afin de mieux contrôler l'illumination solaire de notre échantillon, un diaphragme (de la même taille que l'échantillon de NS-Ti₄O₇) est placé sur le chemin du faisceau solaire pour n'exposer que la surface d'intérêt. La perte de masse, due à l'évaporation, est mesurée suite à une exposition solaire de 1 heure et exprimée en kg.m⁻² (la surface d'évaporation étant déterminée par la surface de l'échantillon de NS-Ti₄O₇ exposé au soleil). Ces mesures expérimentales permettent de calculer la valeur d'efficacité de conversion thermique d'évaporation de l'eau (η_{vap}), s'exprimant par le rapport entre la puissance d'évaporation de l'eau (Q_e) et la puissance lumineuse incidente ($Q_s = 1 \text{ kW.m}^{-2}$), selon l'éq. 5.8 suivante [81, 89]:

$$\eta_{vap} = \frac{Q_e}{Q_s} \quad \text{ q. 5.8}$$

Avec Q_e pouvant être estimé par l' q. 5.9 :

$$Q_e = \frac{dm}{dt} H_e = \nu H_e \quad \text{ q. 5.9}$$

Où m représente la masse d'eau évaporée, t le temps, ν le taux d'évaporation obtenu à partir de la pente de la courbe de perte de masse en fonction du temps et H_e la chaleur latente de l'évaporation de l'eau (2257 kJ.kg⁻¹) [88]. La **figure 5.20** montre les photos des échantillons de titane (de 2.5 2.5 cm²) avec et

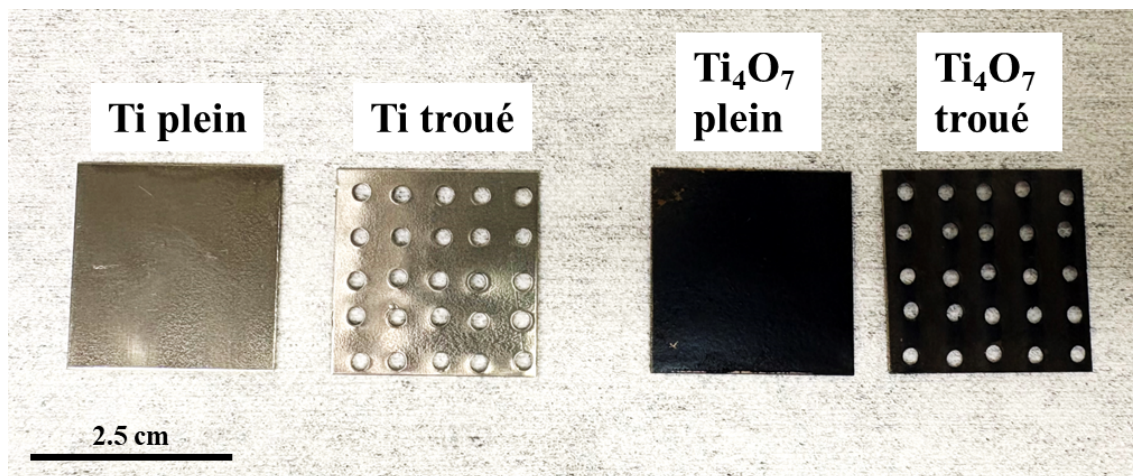


Figure 5.20 : Photos des plaques de Ti ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$), pleines et trouées avec et sans revêtement de NS-Ti₄O₇, qui ont été utilisées pour l'évaporation d'eau par photothermie.

sans revêtements de NS-Ti₄O₇ que nous avons utilisé pour les expériences d'évaporation. De plus, nous avons des échantillons avec et sans trous. Les trous (de 2 mm de diamètre et espacés de 3 mm) ont été rajoutés pour mieux évacuer la vapeur d'eau produite par photothermie à l'interface avec l'eau. Les revêtements de NS-Ti₄O₇ ont été produits dans les conditions optimales d'anodisation de $T_{\text{red}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ et $D_{\text{red}} = 120 \text{ min}$.

5.5.2 Résultats d'évaporation

Les courbes d'évaporation produites par les échantillons de NS-Ti₄O₇ (plaques pleines de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ayant différentes épaisseurs de revêtements allant de 1.4 à 6.0 μm) sont présentées dans la **figure 5.21 (a)**. On constate clairement que la quantité d'eau évaporée par les films de NS-Ti₄O₇ (peu importe leur épaisseur) est significativement plus élevée (par un facteur ≥ 2) que celle évaporée par exposition directe au rayonnement solaire de l'eau, du papier-absorbant et/ou du substrat de Ti-nu. Ceci démontre la valeur ajoutée des revêtements de NS-Ti₄O₇ et leur efficacité pour évaporer l'eau. De plus, nos résultats montrent que l'efficacité de production de vapeur d'eau est dépendante de l'épaisseur des films de NS-Ti₄O₇. En effet, le taux d'évaporation augmente de ~ 0.9 jusqu'à atteindre un maximum de $\sim 1.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ lorsque T_{NS} varie de 1.4 à 4.0 μm , pour ensuite baisser légèrement à $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour $T_{\text{NS}} = 6.0 \mu\text{m}$. En termes d'efficacité d'évaporation (η_{vap}), la **figure 5.21 (b)** montre que η_{vap} augmente de $\sim 41 \%$ pour le Ti nu (sans revêtement) à 54% dès que le substrat de Ti est recouvert du film de NS-Ti₄O₇ de 1.4 μm d'épais. Ensuite, η_{vap} augmente avec l'épaisseur des films de NS-Ti₄O₇ jusqu'à atteindre sa valeur maximale de 72% à $T_{\text{NS}} = 4.0 \mu\text{m}$, pour rediminuer (à 61%) à $T_{\text{NS}} = 6.0 \mu\text{m}$. Toutes ces valeurs d'efficacité d'évaporation des NS-Ti₄O₇ sont bien supérieures à l'évaporation de l'eau par exposition directe au soleil ($\sim 0.39 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ou $\eta_{\text{vap}} = 22 \%$, sous les mêmes conditions expérimentales), confirmant ainsi l'effet

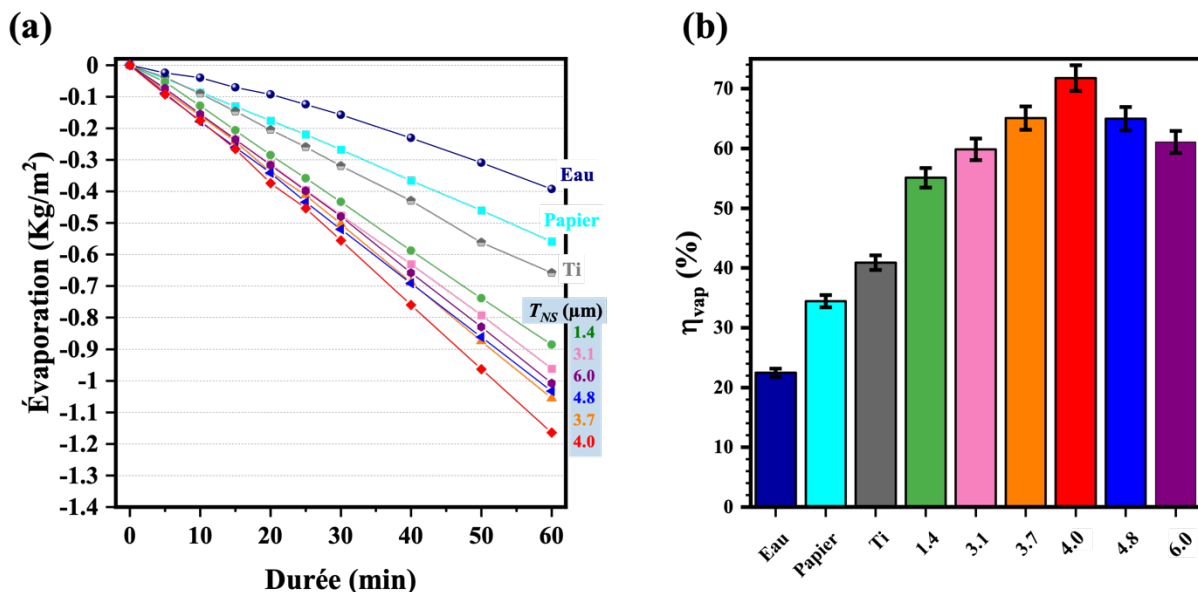


Figure 5.21 : (a) Courbes d'évaporation d'eau en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire (AM1.5) pour les différentes épaisseurs des films de NS-Ti₄O₇, tout en les comparant avec l'exposition directe de l'eau, du ruban de papier ou du substrat de Ti-nu, (b) les valeurs de η_{vap} pour les différents échantillons, après 60 min d'illumination solaire.

bénéfique de la conversion photothermique de nos revêtements de NS-Ti₄O₇. D'ailleurs, la variation de η_{vap} en fonction de T_{NS} (**figure 5.21 (b)**) rappelle assez fidèlement les résultats de la **figure 5.14 b**, qui montrent que l'efficacité de conversion photothermique des films de NS-Ti₄O₇ varie de la même façon en fonction de leur épaisseur. En effet, lorsqu'on trace η_{vap} en fonction de η_{ext} , la **figure 5.22** montre qu'il y a une

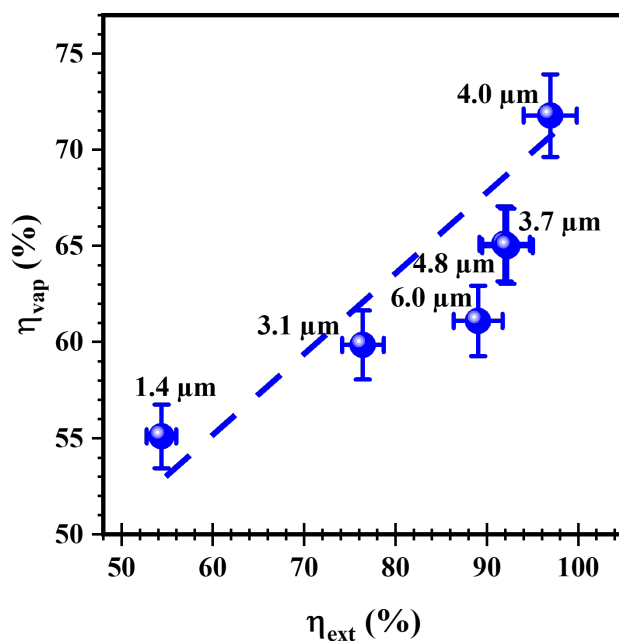


Figure 5.22 : Corrélation entre η_{vap} et η_{ext} des films de NS-Ti₄O₇ ayant différentes épaisseurs comprises entre 1.4 et 6.0 µm.

proportionnalité directe entre ces deux grandeurs physiques. Ceci confirme que l'efficacité d'évaporation d'eau (η_{vap}) des NS-Ti₄O₇ est directement reliée à leur efficacité de conversion photothermique (η_{ext}). Par ailleurs, nous avons remarqué que l'évacuation de la vapeur d'eau est vraisemblablement un élément important à inclure dans le design de plaques photothermiques pour améliorer leur performance. En effet, **la figure 5.23** montre que l'ajout de trous dans les plaques (aussi bien pour le Ti-nu que pour celles qui sont revêtues par le NS-Ti₄O₇) permet d'améliorer le taux d'évaporation de l'eau. En effet, après 60 minutes d'exposition au rayonnement solaire, les plaques trouées de Ti ont permis d'améliorer le taux d'évaporation de ~ 0.66 à ~ 0.88 kg.m⁻².h⁻¹, celles recouvertes de NS-Ti₄O₇ (avec des trous) ont également produits plus de vapeur d'eau (1.34 versus 1.16 kg.m⁻².h⁻¹). En termes d'efficacité d'évaporation, l'ajout des trous fait passer η_{vap} des NS-Ti₄O₇ passe de 72 % à 83 % (**figure 5.23 (b)**). Ces résultats, quoique préliminaires, suggèrent qu'un design optimum des voies d'évacuation de la vapeur d'eau sur les plaques photothermiques de Ti₄O₇ permettrait d'améliorer leur efficacité d'évaporation et sont très encourageant quand on les compare aux valeurs de la littérature (**Tableau 5.1**).

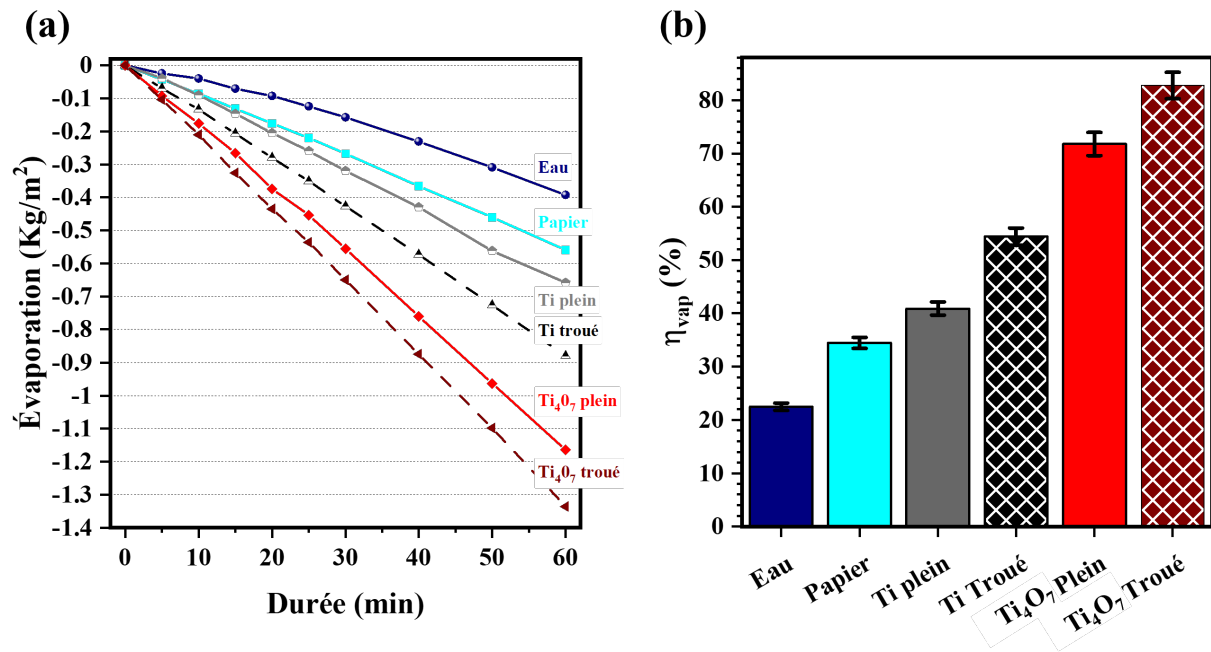


Figure 5.23 : (a) Courbes d'évaporation d'eau en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire (AM1.5) pour les différents échantillons de Ti et NS-Ti₄O₇ (pleins et troués), tout en les comparant avec l'exposition directe de l'eau, du ruban de papier, (b) les valeurs de η_{vap} pour les différents échantillons, après 60 min d'illumination solaire.

5.6 Conclusion

En conclusion, nous avons réussi à élaborer des NS-Ti₄O₇ ayant des propriétés photothermiques exceptionnelles, en partant de nanotubes de TiO₂ (formés via un processus d'anodisation bien contrôlé de substrats de Ti) et de l'optimisation de leur réduction thermique subséquente. Nous avons ainsi pu démontrer que l'optimisation des caractéristiques morphologiques et structurales des NS-Ti₄O₇ est cruciale pour maximiser leur absorption optique intégrale et par conséquent leur efficacité de conversion photothermique des NS-Ti₄O₇. Ainsi l'épaisseur optimale des films de NS-Ti₄O₇ est de 4.0 µm. La température optimale pour la réduction thermique est $T_{red} = 900$ °C. le contrôle de la température de réduction est primordial, car à plus basses températures, les NTs de TiO₂ ne se réduisent pas totalement en Ti₄O₇ et à plus hautes températures une transition de phase s'opère au profit du nitrure de titane (TiN). La durée de réduction à un effet minime sur la structure obtenue, mais la durée de 2h nous a semblé être un temps raisonnable pour s'assurer de la formation complète d'une phase Ti₄O₇ bien cristallisée et stable. Les NS-Ti₄O₇ élaborées sous ces conditions optimales (i.e.; $T_{NS} = 4.0$ µm et à $T_{red} = 900$ °C) ont montré des efficacités de conversion photothermique aussi élevée que 97 %. Par ailleurs, nous avons pu établir, pour la première fois, une corrélation linéaire entre l'efficacité de conversion photothermique (η_{ext}) des films de NS-Ti₄O₇ et leur absorption optique intégrée sur le domaine spectral 300-1500 nm (I_{Abs}). Cette relation fondamentale démontre que la capacité d'absorption optique des films de NS-Ti₄O₇ est un paramètre clé pour contrôler leurs propriétés photothermiques. Enfin, nous avons démontré la capacité d'évaporation d'eau des revêtements de NS-Ti₄O₇ est directement liée à leur efficacité de conversion photothermique. Une efficacité d'évaporation d'eau de 72 % (ou un taux d'évaporation de ~ 1.2 kg.m⁻².h⁻¹) a été obtenue pour les films de NS-Ti₄O₇ ayant η_{ext} la plus élevée (97 %). Par ailleurs, l'ajout de trous sur les plaques de Ti revêtues de NS-Ti₄O₇ a permis d'améliorer η_{vap} à 83 %, soulignant ainsi l'importance d'intégrer des voies d'évacuation optimales pour la vapeur d'eau à même la plaque photothermique. Les taux d'évaporation obtenus par nos revêtements de NS-Ti₄O₇ se comparent avantageusement, voire surpassent, ceux rapportés dans la littérature pour des matériaux concurrents ou similaires (comme le Fe₃O₄, TiO_x, Ti₂O₃, Ti₄O₇ présentés dans le **tableau 1.2 et 5.1**). Enfin, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ouvrent des perspectives prometteuses pour l'utilisation des revêtements de NS-Ti₄O₇ pour des applications de purification ou de dessalement d'eau par production de vapeur. Il est clair que l'approche développée ici (basée sur l'anodisation + réduction thermique) est attrayante car elle est abordable et efficace pour la fabrication des substrats de NS-Ti₄O₇ de plus grande taille pour une mise à l'échelle éventuelle. Il n'en demeure pas moins qu'un travail complémentaire reste à faire pour l'optimisation de la forme et du design des substrats afin de maximiser l'interaction au niveau de l'interface eau-Ti₄O₇ et de favoriser une meilleure évacuation et la récupération de la vapeur d'eau produite.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif initial de cette thèse était d'élaborer des revêtements de Ti_4O_7 par la technique DPM pour développer des anodes efficaces pour la dégradation des PFAS par ECA. Les atouts du Ti_4O_7 résidaient dans sa grande résistance à la corrosion, sa stabilité chimique et surtout sa grande conductivité électrique (comparable à celle du graphite). Les travaux antérieurs qui ont montré la pertinence du Ti_4O_7 comme anode efficace pour l'ECA ont majoritairement utilisé des poudres compactées en pastilles de petites tailles (de quelques cm de diamètre), compromettant ainsi leur mise à l'échelle pour des applications réelles. Il y a eu donc une opportunité de démontrer la faisabilité des couches minces qui peuvent être déposées sur différents substrats de grande taille (allant de quelques 10 cm^2 à des 100 cm^2), tout en contrôlant finement leur nano/microstructure et propriétés d'intérêt. De tels anodes sont fortement recherchés pour les applications traitant des grands volumes (~ 500 litres) d'eaux polluées au PFAS.

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser trois approches différentes pour le développement de revêtements de Ti_4O_7 ayant des épaisseurs différentes (allant de quelques 100s de nm à quelques 100s de microns) et des morphologies variables. Pour ce faire, en plus de la DPM, nous avons également utilisé la déposition par projection de poudres par torche à plasma (PTP) et la nanostructuration par anodisation électrochimique de substrats de titane suivie de réduction thermique. Dans le cadre des caractérisations systématiques sur les matériaux que nous avons développés, nous avons découvert les propriétés photothermiques exceptionnelles de nos films de Ti_4O_7 . Nous avons donc consacré une bonne partie de nos recherches sur les aspects photothermiques des films de Ti_4O_7 . Cette contribution originale est venue s'ajouter aux travaux portant sur le développement d'anodes pour l'ECA. On peut donc subdiviser cette thèse en trois parties :

La première partie correspond à la technique de déposition par projection de poudre par torche à plasma (PTP) qui s'avère être une méthode efficace pour créer des revêtements en Ti_4O_7 , caractérisés par leur pureté, leur stabilité, leur conductivité électrique élevée ($5600 \pm 140\text{ S.cm}^{-1}$) et leur morphologie à grande surface effective. Les anodes PTP- Ti_4O_7 se sont montrées très performantes dans la production d'espèces oxydantes ($\text{OH}^\bullet$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2), atteignant une concentration de radicaux hydroxyles de $1.4 \times 10^{-4}\text{ M}$. L'électrode sous forme de grille a démontré une meilleure efficacité, avec des taux de dégradation des PFAS impressionnants de 98 % pour les PFOA et les PFOS après 3 heures de traitement à une densité de courant de 50 mA/cm^2 , que les composés soient séparés ou mélangés. L'application de ces électrodes de PTP- Ti_4O_7 sur des eaux usées réelles a également donné des résultats prometteurs, avec une dégradation de 86 % du PFOS et des taux allant de 35 à 65 % pour d'autres PFAS après 3 heures à

20 mA/cm². Leur performance légèrement réduite, par rapport aux eaux synthétiques, est due à la présence d'une multitude de polluants organiques présents dans les eaux réelles. Enfin, les anodes PTP-Ti₄O₇ que nous avons développées sont très stables, avec une durée de vie estimée à 75 jours d'opération continue dans les conditions de dégradation de PFAS, ce qui en fait une solution viable pour des applications industrielles.

La deuxième partie de cette thèse a porté sur l'élaboration de couches minces de Ti₄O₇ à l'aide de la technique de déposition par pulvérisation-magnétron (DPM). Nous sommes les premiers à avoir déposé des films minces de Ti₄O₇ par DPM via la pulvérisation directe d'une cible de Ti₄O₇. En variant la température du substrat (T_s) de 25 à 650 °C, nous avons identifié une température optimale de 500 °C qui permet de déposer des films de Ti₄O₇ hautement cristallisés, denses, et avec une conductivité électrique de 740 S.cm⁻¹. Nous avons pu démontrer que les films de DPM-Ti₄O₇ ont non seulement une forte absorption optique (sur tout le domaine Vis-IR) mais également une excellente capacité de conversion photothermique (η_{ext}). En effet, les films DPM-Ti₄O₇ ont montré une valeur de η_{ext} de 74 % sous exposition solaire, avec une température de surface atteignant les 54 °C. De plus, les résultats de nos travaux nous ont permis d'établir, pour la première fois, une corrélation linéaire entre η_{ext} et I_{Abs} . Cette relation fondamentale nous a inspiré à utiliser la nanostructuration pour développer des films de NS-Ti₄O₇ ayant une plus grande capacité d'absorption optique et par conséquent une conversion photothermique externe réhaussée.

La troisième partie a porté justement sur la synthèse de films nanostructurés (NS) de Ti₄O₇ à partir de nanotubes (NTs) de TiO₂ (obtenus par anodisation) suivie d'un traitement thermique contrôlé. Pour optimiser les propriétés morphologiques, structurelles et photothermiques des films de NS-Ti₄O₇, nous avons étudié les effets des paramètres clés, tels que la température de réduction ($T_{red} = 600-1050$ °C), la durée (60-360 min) et l'épaisseur des films de NS-Ti₄O₇ (1.4-6.0 µm). Nos résultats ont clairement démontré que les films de NS-Ti₄O₇ ayant les caractéristiques optimales (épaisseur de 4.0 µm, recuit à $T_{red} = 900$ °C pendant une durée $D_{red} = 120$ min) ont une forte capacité d'absorption de la lumière (résultant de la nanostructuration), qui s'est traduite par une impressionnante efficacité de photoconversion de ~97 % et une température de surface atteignant les 62.5 °C. Cette excellente performance photothermique des NS-Ti₄O₇ a été exploitée concrètement pour évaluer leur capacité d'évaporation d'eau. Nous avons ainsi pu démontrer que les revêtements de NS-Ti₄O₇ ont une efficacité d'évaporation atteignant $\eta_{vap} \sim 72\%$, ou un taux de production de vapeur de ~ 1.2 kg·m⁻²·h⁻¹ (3 fois plus que l'évaporation produite par exposition directe de l'eau au soleil). Nous avons également observé que cette efficacité d'évaporation peut être améliorée à 82 % en ajoutant simplement un réseau de trous dans la plaque photothermique afin de mieux évacuer la vapeur d'eau produite. Enfin, comme dans le cas des films de DPM-Ti₄O₇, nous avons également

confirmé dans le cas des films NS-Ti₄O₇ que leur efficacité de photoconversion est corrélée linéairement à leur absorptance optique intégrée (I_{Abs}). Cette corrélation fondamentale confirme que les propriétés photothermiques du Ti₄O₇ (peu importe la méthode d'élaboration) sont contrôlées, dans une large mesure, par sa capacité d'absorption optique.

En résumé, les objectifs fixés lors de ce projet ont été réalisés, comme nous pouvons le voir avec les points suivants :

- (i) Trois techniques de dépôts et de synthèse ont été utilisées avec succès pour produire différentes formes de revêtements de Ti₄O₇ avec une excellente cristallinité et des propriétés structurales, électriques, optiques et photothermiques remarquables. Ces trois techniques permettent de produire des films de Ti₄O₇ allant de quelques 10s nm d'épaisseur jusqu'à des 100s de microns et peuvent revêtir des surfaces allant de quelques 10s – 100s cm² (dans le cas de la DPM ou l'anodisation) jusqu'au m² (dans le cas de la PTP), couvrant ainsi le plus large spectre possible pour les applications.
- (ii) Pour chacune des méthodes de dépôt/synthèse, nous avons réussi à identifier les paramètres de fabrication permettant d'obtenir les films de Ti₄O₇ avec la structure et propriétés optimales. Pour ce faire, toutes les techniques de caractérisations pertinentes ont été utilisées afin de mieux comprendre les relations existantes entre la nano/microstructure et les propriétés optiques, électriques, et photothermiques des films de Ti₄O₇.
- (iii) Les films de Ti₄O₇ ont été appliqués avec succès aussi bien comme anode pour la dégradation des PFAS par ECA, que comme substrat efficace pour la conversion photothermique et l'évaporation d'eau.

Pour la suite des travaux sur les revêtements de Ti₄O₇, parmi les pistes qu'il serait intéressant de considérer on peut citer :

- Poursuivre la mise à l'échelle de la dégradation des PFAS par ECA sur des réacteurs préindustriels (volume de ~500 litres) en utilisant des anodes de Ti₄O₇ de très grande taille. Des électrodes de 52 cm de diamètre ont déjà été produites et leur mise en œuvre devrait permettre de valider le processus de mise à l'échelle ou de soulever d'autres défis/problèmes, qui seront à résoudre avant de passer à l'échelle industrielle.

- Évaluer l'efficacité des anodes PTP-Ti₄O₇ sur d'autres types de polluant persistants, et comparer leur performance à celle des anodes commerciales de BDD (diamant dopé au bore) qui sont plus dispendieuses.
- Continuer les études sur l'évaporation d'eau par photothermie en fabriquant des substrats de Ti/NS-Ti₄O₇ de plus grande taille, tout en optimisant leur forme et leur design. Les échanges thermiques à l'interface Ti₄O₇/eau ainsi que l'évacuation et la récupération de la vapeur sont des points importants qui méritent plus d'attention pour optimiser la production de la vapeur.
- Utiliser les NS-Ti₄O₇ comme électrode pour la production d'hydrogène « vert » ou dans les batteries Li-ion.

LISTE DES PUBLICATIONS

- 1- **L. Pichon**, H. Rekik, H. Arab, P. Drogui, M. A. El Khakani, High photothermal conversion efficiency of RF sputtered Ti_4O_7 Magnéli phase thin film and its linear correlation with light absorption capacity, *Scientific reports*, 14, 2024, 30981.
- 2- **L. Pichon**, H. Rekik, P. Drogui, M. A. El Khakani, “Toward 100% Photothermal conversion efficiency in nanostructured Magnéli-phase- Ti_4O_7 coatings synthesized via anodization and optimized post-thermal reduction annealing”, *Nanomaterials*, à soumettre 2025...
- 3- H. Rekik, H. Arab, **L. Pichon**, M. A. El Khakani, P. Drogui, Per- and polyfluoroalkyl (PFAS) eternal pollutants: Sources, environmental impacts and treatment processes, *Chemosphere*, 2024, 358, 142044.
- 4- H. Rekik, **L. Pichon**, T. Teymoorian, H. Arab, S. Sauvé, M. A. El Khakani, P. Drogui, Efficient electro-oxidation-based degradation of per- and polyfluoroalkyl (PFAS) persistent pollutants by using plasma torch synthesized pure-Magnéli phase- Ti_4O_7 anodes, *Journal of Environmental Management*, 370, 2024, 122929.
- 5- H. Rekik, **L. Pichon**, H. Arab, P. Drogui, M. A. El Khakani, K. Adjallé, Application of central composite design for the PFAS degradation in wastewater leachate by means of electrooxidation process using plasma torch deposited Ti_4O_7 anodes, **soumis 2025**
- 6- H. Rekik, L. Pichon, H. Arab, P. Drogui, M. A. El Khakani, K. Adjallé, Coupling Ozonation with Ti_4O_7 -based-Electro-oxidation process for PFAS removal in leachate contaminated water, à soumettre 2025...
- 7- M. Khajvand, P. Drogui, **L. Pichon**, M. A. El Khakani, R. Tyagi, E. Brien, Removal of nonylphenol ethoxylate from laundry wastewater using modified and functionalized activated carbon, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2023, 9, 2338-2354
- 8- E. Isgandarov, **L. Pichon**, X. Ropagnolo, M. A. El Khakani, T. Ozaki, Terahertz emission enhancement of GaAs-based photoconductive antennas via the nanodecoration of their surface by means of pulsed-laser-deposition of gold nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, 2023, 133, 153102.
- 9- D. Mouloua, J. LeBlanc-Lavoie, **L. Pichon**, N. Rajput, M. El Marssi, M. Jouiad, M. A. El Khakani, Tuning the optoelectronic properties of pulsed laser deposited “3D”- MoS_2 films via the degree of vertical alignment of their constituting layers, *Adv. Opt. Materials*, 2024, 12, 2302966.
- 10- S. Kondo, T. Murakami, **L. Pichon**, J. Leblanc-Lavoie, T. Teranishi, A. Kishimoto, M. A. El Khakani, Colossal Dielectric Constant of Nanocrystalline/Amorphous Homo-Composite BaTiO_3 Films Deposited via Pulsed Laser Deposition Technique, *Nanomaterials* 2024, 14, 1677.
- 11- A. Hamdi, D. Mouloua, **L. Pichon**, N. S Rajput, M. El Marssi, M. Jouiad, M. A. El Khakani, E. Orgiu, Thickness-driven drastic transition in the electrical conductivity of ultrathin MoS_2 films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2025, 3, 127.

BIBLIOGRAPHIE

1. Andersson, S., et al., *Phase analysis studies on the titanium-Oxygen system*. Acta Chemica Scandinavica, 1957. **11**: p. 1641-1652.
2. Zhang, Q., et al., *Andersson-Magnéli Phases TiO_{2n-1} : Inspired by Swedish Scientists*. Journal of Inorganic and General Chemistry, 2021. **647**(2-3): p. 126-133.
3. Schwingenschlögl, U. and V. Eyert, *The vanadium Magnéli phases VnO_{2n-1}* . Annalen der Physik, 2004. **13**(9): p. 475-510.
4. Bando, Y., Y. Kato, and T. Takada, *Crystal growth of molybdenum oxides by chemical transport*. Bull. Inst. Chem. Res., 1976. **54**(5): p. 330-334.
5. Doren, R., et al., *Magneli-type tungsten oxide nanorods as catalysts for the selective oxidation of organic sulfides*. Dalton Trans, 2021. **50**(39): p. 14027-14037.
6. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
7. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(12): p. 8269-8285.
8. Daghrir, R., P. Drogui, and D. Robert, *Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(10): p. 3581-3599.
9. Deegan, N., et al., *Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(15): p. 153510.
10. Jiang, L., et al., *Near-Infrared Light Responsive TiO₂ for Efficient Solar Energy Utilization*. Advanced Functional Materials, 2021. **32**(12).
11. Walsh, F.C. and R.G.A. Wills, *The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(22): p. 6342-6351.
12. Xu, B., et al., *Structures, preparation and applications of titanium suboxides*. RSC Advances, 2016. **6**(83): p. 79706-79722.
13. Chen, X., L. Liu, and F. Huang, *Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials*. Chem Soc Rev, 2015. **44**(7): p. 1861-1885.
14. Wang, G., et al., *Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magneli phase Ti₄O₇ anode*. Chemosphere, 2020. **241**: p. 125084.
15. Lin, M.H., et al., *Chlorinated By Product Formation during the Electrochemical Advanced Oxidation Process at Magneli Phase Ti₄O₇ Electrodes*. Environ Sci Technol, 2020. **54**(19): p. 12673-12683.
16. Li, L., Y. Wang, and Q. Huang, *First-Principles Study of the Degradation of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorobutanesulfonate on a Magnéli Phase Ti₄O₇ Anode*. ACS ES&T Water, 2021. **1**(8): p. 1737-1744.
17. Andersson, S. and A.D. Wadsley, *Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium*. Nature, 1966. **211**(5049): p. 581-583.

18. Bartholomew, R.F. and D.R. Frankl, *Electrical Properties of Some Titanium Oxides*. Physical Review, 1969. **187**(3): p. 828-833.
19. Marezio, M. and P.D. Dernier, *The Crystal Structure of Ti_4O_7 , a Member of the Homologous Series Ti_nO_{2n-1}* . Journal of solid state Chemistry, 1971. **3**: p. 340-348.
20. Harada, S., K. Tanaka, and H. Inui, *Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnéli phases*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**: p. 83703.
21. Liborio, L., G. Mallia, and N. Harrison, *Electronic structure of the Ti_4O_7 Magnéli phase*. Physical Review, 2009. **79**(245133).
22. Nayak, S. and C. Brian, *Fabrication and characterization of porous, conductive, monolithic Ti_4O_7 electrodes*. Electrochimica Acta, 2018. **263**: p. 299-310.
23. Smith, J.R., F.C. Walsh, and R.L. Clarke, *Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides, the properties and application of Ebonex materials*. Journal of applied electrochemistry, 1998. **28**(50): p. 1021-1033.
24. English, J.T. and D.P. Wilkinson, *The Superior Electrical Conductivity and Anodic Stability of Vanadium-Doped Ti_4O_7* . Journal of The Electrochemical Society, 2021. **168**(10).
25. Wang, G., et al., *Conduction and sintering mechanism of high electrical conductivity Magnéli phase Ti_4O_7* . Ceramics International, 2023. **49**(16): p. 27117-27125.
26. Liu, M., et al., *Atom-economic synthesis of Magnéli phase Ti_4O_7 microspheres for improved sulfur cathodes for Li-S batteries*. Nano Energy, 2021. **79**.
27. Shao, Y., et al., *Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects*. J. Mater. Chem., 2009. **19**(1): p. 46-59.
28. Lakkis, S., et al., *Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance*. Physical Review B, 1976. **14**(4): p. 1429-1440.
29. Schlenker, C., et al., *Heat capacity and metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals*. Physical review letters, 1974. **32**(23): p. 1318-1321.
30. Acha, C., et al., *Electrical resistivity of the Ti_4O_7 Magnéli phase under high pressure*. The European Physical Journal B - Condensed Matter, 2003. **34**(4): p. 421-428.
31. Deegan, N., et al., *In-situ co-doping of sputter-deposited $TiO_2:WN$ films for the development of photoanodes intended for visible-light electro-photocatalytic degradation of emerging pollutants*. Journal of Applied Physics, 2018. **123**(20): p. 205101.
32. Pandiyan, R., et al., *Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO_2 Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications*. The Journal of Physical Chemistry, 2015. **120**(1): p. 631-638.
33. Daghrir, R., et al., *Removal of chlortetracycline from spiked municipal wastewater using a photoelectrocatalytic process operated under sunlight irradiations*. Science of the Total Environment, 2014. **466-467**: p. 300-5.
34. Liu, H.J., et al., *A high strength and conductivity bulk Magnéli phase Ti_4O_7 with superior electrochemical performance*. Ceramics International, 2022. **48**(17): p. 25538-25546.
35. Ioroi, T., et al., *Stability of Corrosion-Resistant Magnéli-Phase Ti_4O_7 - Supported PEMFC Catalysts at High Potentials*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(4): p. B321-B326.
36. Li, X., et al., *Magnéli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 5891-5898.

37. Huang, J., et al., *A reverse slipping strategy for bulk-reduced TiO₂-x preparation from Magnéli phase Ti₄O₇*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020. **7**(1): p. 212-220.
38. Qiu, X., et al., *Interface Engineering of a Ti(4)O(7) Nanofibrous Membrane for Efficient Solar-Driven Evaporation*. ACS Appl Mater Interfaces, 2022. **14**(49): p. 54855-54866.
39. Zhang, X., et al., *Fabrication and characterization of Magnéli phase Ti₄O₇ submicron rods*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(5): p. 4861-4865.
40. Wang, H., et al., *The magnesium nitrate hexahydrate with Ti₄O₇ composite phase change material for photo-thermal conversion and storage*. Solar Energy, 2021. **230**: p. 462-469.
41. Kitada, A., et al., *Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides Ti(n)O(2n-1) (n = 2, 3, 4, 6)*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(26): p. 10894-10898.
42. Wang, G., et al., *Formation mechanism of Ti₄O₇ phase prepared by carbothermal reduction reaction CRR* Journal of the American Ceramic Society, 2020.
43. Takimoto, D., et al., *Conductive Nanosized Magnéli-Phase Ti₄O₇ with a Core@Shell Structure*. Inorg Chem, 2019. **58**(10): p. 7062-7068.
44. Kolbrecka, K. and J. Przyluski, *Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution structural aspects of the voltammetric behaviour of TiO₂n-1* Electrochimica acta, 1994. **39**(11): p. 1591-1595.
45. Geng, P., et al., *Highly-Ordered Magnéli Ti₄O₇ Nanotube Arrays as Effective Anodic Material for Electro-oxidation*. Electrochimica acta, 2015. **153**: p. 316-324.
46. Malik, H., et al., *Modelling and synthesis of Magnéli Phases in ordered titanium oxide nanotubes with preserved morphology*. Sci Rep, 2020. **10**(1): p. 8050.
47. Cao, Z., et al., *Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Ti-C-O System and Its Applications to Carbothermic TiO₂ Reduction Process*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015. **46**(4): p. 1782-1801.
48. Afir, A., M. Achour, and N. Saoula, *X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **288**: p. 124-140.
49. Li, X., Y. Liu, and J. Ye, *Investigation of fabrication of Ti₄O₇ by carbothermal reduction in argon atmosphere and vacuum*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015. **27**(4): p. 3683-3692.
50. Wang, G., et al., *Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod-like Ti₄O₇ powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **704**: p. 18-25.
51. Zhu, R., et al., *Magnéli phase Ti₄O₇ powder from carbothermal reduction method: formation, conductivity and optical properties*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013. **24**(12): p. 4853-4856.
52. Gao, M., et al., *Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(3): p. 841-864.
53. Fukushima, J., et al., *Microwave synthesis of carbon-coated Ti₄O₇ nanorods by rapid carbothermal reduction processing*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2018. **125**: p. 27-33.
54. You, S., et al., *Monolithic Porous Magnéli-phase Ti₄O₇ for Electro-oxidation Treatment of Industrial Wastewater*. Electrochimica Acta, 2016. **214**: p. 326-335.

55. Han, W.-Q. and Y. Zhang, *Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} nanowires: Formation, optical, and transport properties*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(20): p. 203117.
56. Tang, C., D. Zhou, and Q. Zhang, *Synthesis and characterization of Magnéli phases: Reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere*. Materials Letters, 2012. **79**: p. 42-44.
57. Helbig, U., et al., *Carbon-doped titania as a precursor for titanate nanotubes*. Journal of Materials Research, 2018. **33**(9): p. 1288-1300.
58. Zhang, G. and O. Ostrovski, *Reduction of Titania by Methane-Hydrogen-Argon Gas Mixture*. Metallurgical and materials transactions B, 1999. **31**: p. 129-139.
59. Gusev, A.A., et al., *Ceramic electrodes based on Magnéli phases of titanium oxides*. Science of Sintering, 2007. **39**(1): p. 51-57.
60. Gusev, A.A., et al., *Conducting ceramic anodes based on titanium oxides*. Chemistry for sustainable development, 2004. **12**: p. 313-318.
61. Gusev, A.A., E.G. Avvakumov, and O.B. Vinokurova, *Synthesis of Ti_4O_7 magnéli phase using mechanical activation*. Science of Sintering, 2003. **35**: p. 141-145.
62. Portehault, D., et al., *Facile General Route toward Tunable Magnéli Nanostructures and Their Use As Thermoelectric Metal Oxide/Carbon Nanocomposites*. American Chemical Society NANO, 2011. **5**(11): p. 9052-9061.
63. Wang, G., et al., *Fabrication of rod-like Ti_4O_7 with high conductivity by molten salt synthesis*. Materials Letters, 2017. **186**: p. 361-363.
64. Ganiyu, S.O., et al., *Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media*. Separation and Purification Technology, 2019. **208**: p. 142-152.
65. Ganiyu, S.O., et al., *Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin*. Water research, 2016. **106**: p. 171-182.
66. Gardon, M., et al., *Improved, high conductivity titanium sub-oxide coated electrodes obtained by Atmospheric Plasma Spray*. Journal of Power Sources, 2013. **238**: p. 430-434.
67. Wang, J., et al., *Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti_4O_7 anode*. Water Res, 2018. **137**: p. 324-334.
68. Wong, M.-S., et al., *Processing, structure and properties of reactively sputtered films of titanium dioxide and suboxides*. Thin Solid Films, 2019. **688**.
69. Lin, H., et al., *Development of macroporous Magnéli phase Ti_4O_7 ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances*. Chemical Engineering Journal, 2018. **354**: p. 1058-1067.
70. Wang, L., et al., *Treatment of perfluoroalkyl acids in concentrated wastes from regeneration of spent ion exchange resin by electrochemical oxidation using Magnéli phase Ti_4O_7 anode*. Chemical Engineering Journal Advances, 2021. **5**.
71. Ko, D.-S., et al., *Effect of the electrode materials on the resistive switching of Ti_4O_7* . Applied Physics Letters, 2012. **101**(5).
72. Bae, Y.C., et al., *Oxygen Ion Drift-Induced Complementary Resistive Switching in Homo $TiO_x/TiO_y/TiO_x$ and Hetero $TiO_x/TiON/TiO_x$ Triple Multilayer Frameworks*. Advanced Functional Materials, 2011. **22**(4): p. 709-716.

73. Tang, H., et al., *In-situ synthesis of carbon@Ti4O7 non-woven fabric as a multi-functional interlayer for excellent lithium-sulfur battery*. *Electrochimica Acta*, 2018. **263**: p. 158-167.
74. Kearney, D., D. Bejan, and N.J. Bunce, *The use of Ebonex electrodes for the electrochemical removal of nitrate ion from water*. *Canadian Journal of Chemistry*, 2012. **90**(8): p. 666-674.
75. Liang, S., et al., *Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti4O7 porous anode: Kinetics, products, and toxicity*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **332**: p. 628-636.
76. Fuzil, N.S., et al., *A review on photothermal material and its usage in the development of photothermal membrane for sustainable clean water production*. *Desalination*, 2021. **517**.
77. Tee, S.Y., et al., *Chapter 1. Introduction to Photothermal Nanomaterials*, in *Photothermal Nanomaterials*. 2022. p. 1-32.
78. Cao, S., et al., *Advances in solar evaporator materials for freshwater generation*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019. **7**(42): p. 24092-24123.
79. Song, L., et al., *Fe3O4/polyvinyl alcohol decorated delignified wood evaporator for continuous solar steam generation*. *Desalination*, 2021. **507**.
80. Liu, H., et al., *Microencapsulating n-docosane phase change material into CaCO3/Fe3O4 composites for high-efficient utilization of solar photothermal energy*. *Renewable Energy*, 2021. **179**: p. 47-64.
81. Zhu, G., et al., *Constructing Black Titania with Unique Nanocage Structure for Solar Desalination*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(46): p. 31716-31721.
82. Liu, X., et al., *Black titania/graphene oxide nanocomposite films with excellent photothermal property for solar steam generation*. *Journal of Materials Research*, 2018. **33**(6): p. 674-684.
83. Ye, M., et al., *Synthesis of Black TiOx Nanoparticles by Mg Reduction of TiO2 Nanocrystals and their Application for Solar Water Evaporation*. *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(4).
84. Wang, J., et al., *High-Performance Photothermal Conversion of Narrow-Bandgap Ti2O3 Nanoparticles*. *Advanced Materials*, 2017. **29**(3).
85. Gao, M., et al., *Solar Absorber Gel- Localized Macro-Nano Heat Channeling for Efficient Plasmonic Au Nanoflowers Photothermic Vaporization and Triboelectric Generation*. *Advanced energy materials*, 2018. **8**(1800711).
86. Tudu, B.K., et al., *Freshwater production via efficient oil-water separation and solar-assisted water evaporation using black titanium oxide nanoparticles*. *J Colloid Interface Sci*, 2020. **566**: p. 183-193.
87. Mu, C., et al., *High Solar Desalination Efficiency Achieved with 3D Cu2ZnSnS4 Nanosheet-Assembled Membranes*. *Advanced sustainable systems*, 2017. **1**(1700064).
88. Miao, E.-D., et al., *Enhanced solar steam generation using carbon nanotube membrane distillation device with heat localization*. *Applied Thermal Engineering*, 2019. **149**: p. 1255-1264.
89. Wang, J.-T. and J.-L. Hong, *Effect of folding on 3D photothermal cones with efficient solar-driven water evaporation*. *Applied Thermal Engineering*, 2020. **178**.
90. Ellis, K., et al., *The performance of Ebonex® electrodes in bipolar lead-acid batteries*. *Journal of Power Sources*, 2004. **136**(2): p. 366-371.
91. Pörtner, H.-O., et al., *IPCC, 2019: Summary for Policymakers. In: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. 2019.
92. Blanchon, D., *Atlas mondial de l'eau : défendre et protéger notre bien commun*. 2022.

93. UN-Water, 2021: *Summary Progress Update 2021 – SDG 6 – water and sanitation for all*. July 2021.
94. Alharbi, O.M.L., et al., *Health and environmental effects of persistent organic pollutants*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **263**: p. 442-453.
95. Sun, B., et al., *Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials: a review*. Environmental Pollution, 2020. **265**(114908).
96. Fujii, S., et al., *New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds – a review paper*. Journal of Water Supply, 2007. **56**(5): p. 313-326.
97. Rekik, H., et al., *Per-and polyfluoroalkyl (PFAS) eternal pollutants: Sources, environmental impacts and treatment processes*. Chemosphere, 2024. **358**: p. 142044.
98. Buck, R.C., et al., *Identification and classification of commercially relevant per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*. Integr Environ Assess Manag, 2021. **17**(5): p. 1045-1055.
99. Gluge, J., et al., *An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*. Environ Sci Process Impacts, 2020. **22**(12): p. 2345-2373.
100. Abunada, Z., M.Y.D. Alazaiza, and M.J.K. Bashir, *An Overview of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment: Source, Fate, Risk and Regulations*. Water, 2020. **12**(12).
101. USEPA, *Multi-Industry Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Study 2021*, United States Environmental Protection Agency.
102. Möller, A., et al., *Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*. Environmental Pollution, 2010. **158**(10): p. 3243-3250.
103. Yeung, L.W.Y., et al., *Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario*. Environment International, 2013. **59**: p. 389-397.
104. Stock, N.L., et al., *Perfluoroalkyl Contaminants in the Canadian Arctic- Evidence of Atmospheric Transport and Local Contamination*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**: p. 3529-3536.
105. Canada, S., *Valeurs preliminaires substances perfluoroalkyliques dans l'eau potable*.
106. Canada, S., *Objectif pour la qualité de l'eau au canada: substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées*. 2024.
107. Pariatamby, A. and Y.L. Kee, *Persistent Organic Pollutants Management and Remediation*. Procedia Environmental Sciences, 2016. **31**: p. 842-848.
108. Hydro-Québec, *Renewable Energy for a Sustainable Québec : Sustainability Report*. 2023.
109. Le, T.X.H., et al., *Energy-Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluoroalkyl Substances Using a Ti4O7 Reactive Electrochemical Membrane Anode*. Environmental Science & Technology Letters, 2019. **6**(8): p. 504-510.
110. GANIYU, S.O., *Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Removal of Organic pollutants from Water: Performance Studies for Sub-stoichiometric Titanium Oxide Anode and Hierarchical Layered Double Hydroxide Modified Carbon-felt Cathode*. 2016.
111. Geng, P. and G. Chen, *Magnéli Ti4O7 modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property*. Journal of Membrane Science, 2016. **498**: p. 302-314.
112. Wu, X., et al., *Photothermal materials: A key platform enabling highly efficient water evaporation driven by solar energy*. Materials Today Energy, 2019. **12**: p. 277-296.

113. Li, H., et al., *A flexible thin-film membrane with broadband Ag@TiO₂ nanoparticle for high-efficiency solar evaporation enhancement*. Energy, 2017. **139**: p. 210-219.
114. Jiang, H., et al., *Spray-Coated Commercial PTFE Membrane from MoS₂_LaF₃_PDMS Ink as Solar Absorber for Efficient Solar Steam Generation*. Solar RRL, 2020. **4**(2000126).
115. Kim, K., et al., *Mesoporous Three-Dimensional Graphene Networks for Highly Efficient Solar Desalination under 1 sun Illumination*. ACS Appl Mater Interfaces, 2018. **10**(18): p. 15602-15608.
116. Qadir, D., et al., *A review on coatings through thermal spraying*. Chemical Papers, 2023. **78**(1): p. 71-91.
117. Trelles, J.P., et al., *Arc Plasma Torch Modeling*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **18**(5-6): p. 728-752.
118. Shvydyuk, K.O., et al., *Review of Ceramic Composites in Aeronautics and Aerospace: A Multifunctional Approach for TPS, TBC and DBD Applications*. Ceramics, 2023. **6**(1): p. 195-230.
119. Singh, J., S.S. Chatha, and H. Singh, *Synthesis and characterization of plasma sprayed functional gradient bioceramic coating for medical implant applications*. Ceramics International, 2021. **47**(7): p. 9143-9155.
120. Watanabe, M., *Raman spectroscopy of charge-ordered states in Magnéli titanium oxides*. physica status solidi, 2009. **6**(1): p. 260-263.
121. Watanabe, M. and W. Ueno, *Raman study of order-disorder transition of bipolarons in Ti₄O₇*. physica status solidi (c), 2006. **3**(10): p. 3456-3459.
122. Yao, S., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical performance of spherical nanostructure of Magnéli phase Ti₄O₇*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(10): p. 7264-7270.
123. Senevirathne, K., et al., *Electrocatalytic activity and durability of Pt/NbO₂ and Pt/Ti₄O₇ nanofibers for PEM fuel cell oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2012. **59**: p. 538-547.
124. Rietveld, H.M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Cryst., 1969. **2**: p. 65-71.
125. Oturan, N., et al., *Sub-stoichiometric titanium oxide as a new anode material for electro-Fenton process: Application to electrocatalytic destruction of antibiotic amoxicillin*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **217**: p. 214-223.
126. Kiendrebeogo, M., et al., *Electrochemical degradation of nanoplastics in water: Analysis of the role of reactive oxygen species*. Sci Total Environ, 2022. **808**: p. 151897.
127. Rao, Y.F., et al., *Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process*. J Hazard Mater, 2014. **268**: p. 23-32.
128. Davis, J., J.C. Baygents, and J. Farrell, *Understanding Persulfate Production at Boron Doped Diamond Film Anodes*. Electrochimica Acta, 2014. **150**: p. 68-74.
129. Kim, T.-H., et al., *Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 1363-1370.
130. Yang, L., et al., *Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective*. J Hazard Mater, 2020. **393**: p. 122405.

131. Rekik, H., et al., *Efficient electro-oxidation-based degradation of per- and polyfluoroalkyl (PFAS) persistent pollutants by using plasma torch synthesized pure-Magneli phase-Ti(4)O(7) anodes*. J Environ Manage, 2024. **370**: p. 122929.
132. Bi, Q., et al., *Study of the mechanisms underlying the effects of composite intermediate layers on the performance of Ti/SnO₂-Sb-La electrodes*. Electrochimica Acta, 2019. **306**: p. 667-679.
133. Zhang, L., et al., *Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration*. Electrochimica Acta, 2014. **117**: p. 192-201.
134. Smith, D.L., *Thin-Film Deposition Principles and Practice*. 1995: McGraw-Hill.
135. Swann, S., *Magnetron Sputtering* Physique technology, 1988. **19**: p. 67-75.
136. Gagaoudakis, E., et al., *Sputtered VO₂ coatings on commercial glass substrates for smart glazing applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021. **220**.
137. Ju, H., et al., *Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN-Ag films deposited by reactive magnetron sputtering*. Vacuum, 2017. **141**: p. 82-88.
138. Jin, G., et al., *Osteogenic activity and antibacterial effect of zinc ion implanted titanium*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014. **117**: p. 158-65.
139. Deegan, N., et al., *Lifetime Enhancement of Visible Light Induced Photocharges in Tungsten and Nitrogen in situ Codoped TiO₂:WN Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(10): p. 5411-5419.
140. Hajjaji, A., et al., *Effect of Cr incorporation on the structural and optoelectronic properties of TiO₂:Cr deposited by means of a magnetron co-sputtering process*. Applied Surface Science, 2011. **257**(24): p. 10351-10357.
141. Davydov, D.A., *Preparation of nanostructured Ti₄O₇*. Inorganic Materials, 2014. **50**(7): p. 682-685.
142. Rinnerbauer, V., et al., *Metallic Photonic Crystal Absorber-Emitter for Efficient Spectral Control in High-Temperature Solar Thermophotovoltaics*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(12).
143. Patel, M., et al., *Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity*. Nanoscale, 2016. **8**(4): p. 2293-303.
144. Shan, S., et al., *Spectral emittance measurements of micro/nanostructures in energy conversion: a review*. Frontiers in Energy, 2020. **14**(3): p. 482-509.
145. Ji, Y., et al., *Efficient electrocatalysis for denitrification by using TiO₂ nanotube arrays cathode and adding chloride ions*. Chemosphere, 2021. **274**: p. 129706.
146. Mor, G.K., et al., *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(14): p. 2011-2075.
147. Roy, P., S. Berger, and P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: synthesis and applications*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(13): p. 2904-39.
148. Regonini, D., et al., *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013. **74**(12): p. 377-406.
149. Dawei Gong, et al., *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. J. Mater. Res., 2001. **16**: p. 3331-3333.

150. Banerjee, S., et al., *Formation of chelating agent driven anodized TiO₂ nanotubular membrane and its photovoltaic application*. Nanotechnology, 2010. **21**(14): p. 145201.
151. Butail, G., et al., *Kinetics of titania nanotube formation by anodization of titanium films*. Thin Solid Films, 2011. **519**(6): p. 1821-1824.
152. Macak, J.M., et al., *Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization*. Journal of Electroceramics, 2006. **16**(1): p. 29-34.
153. Favet, T., et al., *Comparative study of the photocatalytic effects of pulsed laser deposited CoO and NiO nanoparticles onto TiO₂ nanotubes for the photoelectrochemical water splitting*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020. **217**.
154. Favet, T., et al., *Enhanced visible-light-photoconversion efficiency of TiO₂ nanotubes decorated by pulsed laser deposited CoNi nanoparticles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(54): p. 28656-28667.
155. Byrne, C., et al., *New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts*. RSC Advances, 2016. **6**(97): p. 95232-95238.
156. Santecchia, E., et al., *Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings*. Ceramics International, 2015. **41**(9): p. 10349-10379.
157. Kharitonov, A.V., et al., *Synthesis and characterization of titanium nitride thin films for enhancement and localization of optical fields*. Thin Solid Films, 2018. **653**: p. 200-203.
158. Herron, S.M., et al., *Highly Textured Tin(II) Sulfide Thin Films Formed from Sheetlike Nanocrystal Inks*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(24): p. 7106-7113.
159. Bhat, R., M. Qayoom, and G.N. Dar, *Synthesis, Structural and Optical Properties of Erbium-Doped α -Fe₂O₃ Nanoparticles*. Journal of Electronic Materials, 2020. **49**(11): p. 6380-6387.
160. Lin, Y., et al., *Copper nanoparticles with near-unity, omnidirectional, and broadband optical absorption for highly efficient solar steam generation*. Nanotechnology, 2019. **30**(1): p. 015402.
161. Bing, N., et al., *3D graphene nanofluids with high photothermal conversion and thermal transportation properties*. Sustainable Energy & Fuels, 2020. **4**(3): p. 1208-1215.
162. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, ed. J. Wiley. 2005.
163. Atkins, P., J.d. Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*. 11th ed. 2018: Oxford University Press.
164. Holzwarth, U. and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nat Nanotechnol, 2011. **6**(9): p. 534.
165. Singh, R., C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. Phys. perspect., 2002. **4**: p. 399-420.
166. Raman, C.V., *A new radiation*. Indian Journal of physics, 1928. **2**: p. 387-398.
167. Rostron, P., S. Gaber, and D. Gaber, *Raman Spectroscopy, Review*. International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), 2016. **6**: p. 50-64.
168. Grigorov, K.G., et al., *Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films*. Surface Science, 2011. **605**(7-8): p. 775-782.
169. Wang, B., D. Look, and G. Farlow, *Optical and electrical properties of Ti-doped β -Ga₂O₃ (Ti³⁺- β -Ga₂O₃) bulk crystals grown by floating zone method*. Journal of Physics D- Applied Physics, 2020. **53**: p. 444001.

170. Kjeldby, S.B., et al., *Probing dimensionality using a simplified 4-probe method*. J Phys Condens Matter, 2017. **29**(39): p. 394008.
171. Suga, M., et al., *Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials*. Progress in Solid State Chemistry, 2014. **42**(1-2): p. 1-21.
172. Saadatkah, N., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019. **98**(1): p. 34-43.

ANNEXE 1 : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique puissante et non destructive qui permet de caractériser la structure cristallographique des matériaux. Elle est généralement utilisée sur différents types de matériaux inorganiques, tels que les céramiques, les métaux, les oxydes, les alliages, etc., qui peuvent être sous forme de poudre ou de couche minces. La DRX permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la structure cristalline d'un matériau, ses paramètres de maille, la taille des cristallites et même son état de contrainte. Le principe de la DRX repose sur l'interaction des rayons-X incidents et les plans atomiques qui forment un grain ou un cristal. Tel qu'illustré sur la **figure A1**, le faisceau de rayons-X incident (à un angle θ) est diffracté par les plans cristallins du matériau. L'interférence constructive des faisceaux diffusés par les plans cristallins du matériau (au même angle θ) donne lieu à une intensification du signal diffracté et permet ainsi de remonter au paramètre du réseau cristallin, selon la loi de Bragg qui est exprimée par l'**Éq. A1** [162], ci-après :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Éq. A1}$$

où θ est l'angle d'incidence des rayons-X, d est la distance inter-planaire, n est l'ordre de diffraction (entier positif) et λ est la longueur d'onde des rayons incidents.

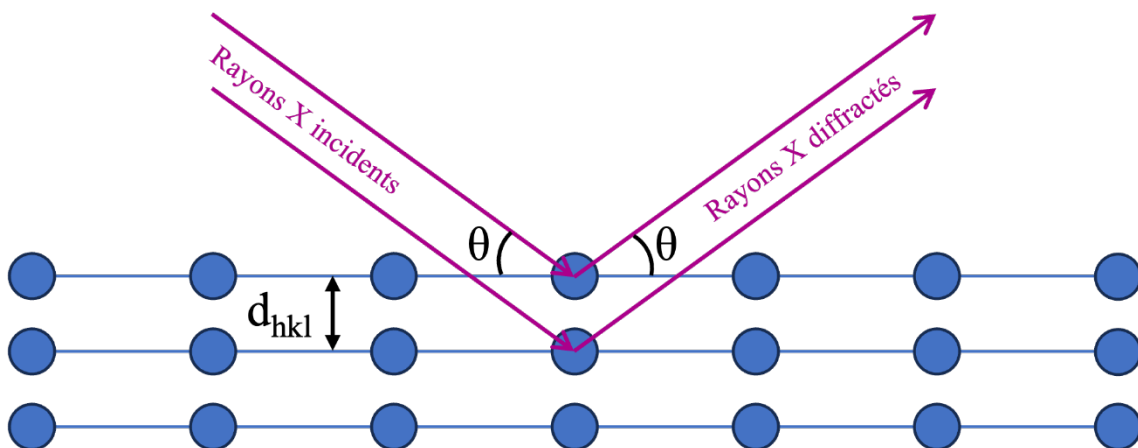


Figure A1 : Schéma du principe de la diffraction respectant la loi de Bragg.

Le diffractogramme alors obtenu permet d'identifier les phases cristallines du matériau analysé, grâce aux positions et intensités des pics qui jouent le rôle « d'empreinte digitale » du matériau. Ces pics correspondent à des plans cristallins uniques identifiés par les indices de Miller (hkl). À partir des positions de ces pics et avec l'aide d'une base de données (JCDPS ou ICDD), on peut alors identifier la (ou les) phase(s) cristalline(s) qui constitue(nt) l'échantillon analysé [163]. En analysant le spectre de DRX obtenu d'un matériau poly-cristallin, une estimation de la taille moyenne des cristallites D peut être faite en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Éq. A2) [140] :

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{Éq. A2}$$

Où k correspond à un facteur de correction suivant la forme de la cristallite (généralement $k = 0.9$), β est la largeur à mi-hauteur du pic DRX de la phase concernée (exprimé en radian, FWHM), θ est l'angle d'incidence des rayons-X (ou angle de Bragg) qui est déterminé par la position du pic DRX, λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents. Il convient cependant de souligner que la formule de Debye-Scherrer ne permet pas de déterminer la taille des cristaux de manière précise, mais plutôt d'estimer les dimensions moyennes des domaines cristallins cohérents. Les défauts cristallins ne sont pas pris en considération, ce qui peut avoir un impact sur la largeur des pics de diffraction [164]. Durant ce projet, les spectres DRX ont été acquis en utilisant un système PANalytical X-Pert-Pro avec une source Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) à un angle d'incidence rasante de 1.5° .

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une autre technique d'analyse qui permet de caractériser la nature des liens chimiques et de leurs modes vibratoires (états phononiques) dans un matériau des matériaux. C'est une technique non destructive, relativement facile à utiliser et permet d'identifier certaines phases par leurs pics Raman caractéristiques. Comme elle sonde les environnements locaux elle peut être pertinente aussi bien pour les matériaux cristallins qu'amorphes. Elle permet même de caractériser les défauts structuraux dans les matériaux fortement désordonnés. Cette technique basée sur la diffusion inélastique de la lumière a été introduite pour la première fois en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara V. Raman [165, 166]. Au niveau pratique, on utilise généralement un laser émettant à une longueur d'onde λ (correspondant à une fréquence ν_0), pour sonder la surface de l'échantillon. L'énergie E_0 du faisceau laser incident est alors donnée par la relation suivante, (Éq. A3) :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Éq. A3}$$

Avec h la constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière ($c = 3 \times 10^8$ m.s⁻¹). Les photons incidents vont être diffusés de différentes manières après avoir interagi avec la surface de l'échantillon. En effet, suivant les l'états vibratoires ou rotationnels des liaisons ou des molécules qui composent l'échantillon, la diffusion des photons incident peut être différente. Dans le cas de figure où la fréquence de la lumière diffusée ν est égale à celle de la lumière incidente ν_0 , il n'y a aucun changement d'énergie (diffusion de Rayleigh). Néanmoins, il se peut qu'un décalage de fréquence se produise, induisant l'effet Raman. La diffusion Raman est dite Stokes si l'énergie du photon diminue après interaction avec la molécule et anti-stokes si l'énergie augmente, tel que montré sur la **figure A2**. Ces effets Raman étant directement reliés aux modes vibratoires des liaisons ou des molécules, ils permettent d'identifier la structure du matériau analysé en fonction du décalage Raman (en cm⁻¹) [167]. Pour ce projet, les spectres Raman ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Raman Renishaw (inVia Reflex) utilisant une source laser de 532 nm (avec un filtre d'énergie de 10 % et une taille du faisceau laser sur l'échantillon de ~ 1 μ m).

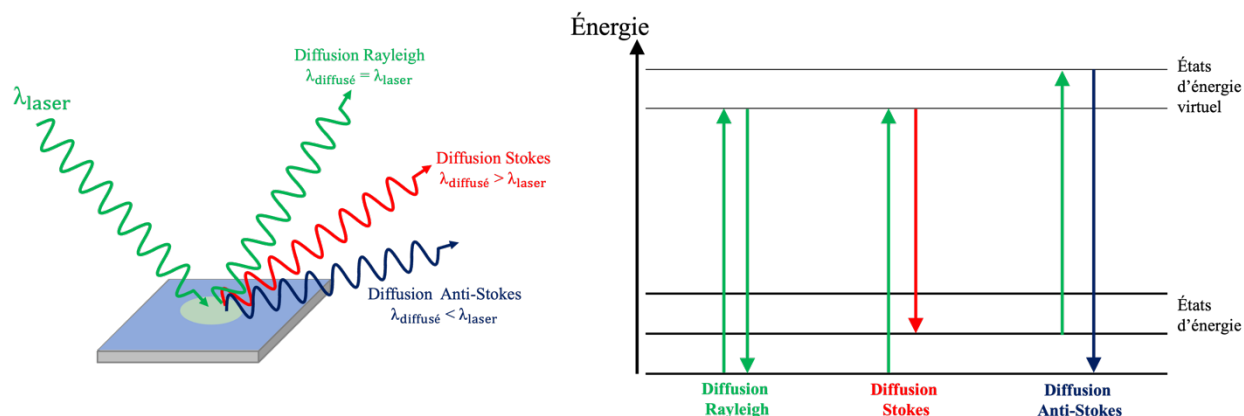


Figure A2 : Effets de diffusion impliqués dans la spectroscopie Raman.

Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), se base sur l'analyse de l'absorption et réflectance de la lumière dans une gamme spectrale définie. Un spectrophotomètre UV-Vis typique se compose d'une source lumineuse, d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde et d'un détecteur qui mesure l'intensité de la lumière transmise. Lorsqu'un échantillon solide (ou liquide) est placé entre la source et le

détecteur, la différence d'intensité entre la lumière incidente I_o et la lumière transmise I donne directement l'absorbance A d'après l'équation suivante (**Éq. A4**) :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Éq. A4}$$

La transmittance T peut être ensuite déterminée par la relation : $A = -\log T$. Lorsque le spectrophotomètre est équipé d'une sphère intégratrice, les mesures de réflectance R peuvent être obtenues. Pour cela, une calibration de la sphère est nécessaire pour obtenir une référence d'environ 100 % de réflectance (sphère fermée ou avec un standard de réflectance), ensuite l'échantillon à analyser est placé à la sortie de la sphère afin de pouvoir comparer l'intensité de sa réflectance à celle prise lors de la calibration.

À partir de ces spectres de transmittance $T(\lambda)$ et de réflectance $R(\lambda)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ des différentes couches minces analysées peut être calculé comme suit (**Éq. A5**) [168, 169]:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T(\lambda)}{(1-R(\lambda))^2} \right] \quad \text{Éq. A5}$$

Où t représente l'épaisseur de la couche mince (obtenue par observation MEB ou par d'autres techniques de mesure d'épaisseur). Lors de ce projet, les spectres UV-Vis ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent (Varian Cary 5000) sur une plage de longueur d'onde λ allant de 200 à 1500 nm.

Mesure de conductivité électrique par la méthode des 4-pointes

La méthode des 4-pointes est une technique de caractérisation essentielle pour la détermination des propriétés électriques, en particulier la résistivité électrique des matériaux. Elle est particulièrement adaptée à la mesure de la résistivité des couches minces, car elle minimise l'influence de la résistance de contact entre les électrodes et l'échantillon. Le principe de la mesure par la méthode des 4-pointes repose sur une configuration où quatre électrodes (ou pointes) sont placées en ligne et de façon équidistante, à une inter-distance S les unes des autres sur la surface du matériau à caractériser. Les électrodes doivent être à au moins une distance $4S$ du bord de l'échantillon pour éviter les effets de bord. Un courant I est injecté par les deux pointes externes, tandis que la différence de potentiel V est mesurée entre les deux pointes internes. Cette configuration permet de séparer le circuit d'injection du courant du circuit de mesure de la tension, ce qui

réduit considérablement l'influence de la résistance de contact [170]. Dans le cas des couches minces d'épaisseur t , la résistivité ρ s'exprime d'après l'Éq. A6 :

$$\rho = \frac{\pi \times t}{\ln 2} \times \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{Éq. A6}$$

La résistivité électrique de nos films de Ti_4O_7 a été systématiquement mesurée, sur les échantillons déposés sur des substrat isolant tels que le quartz ou le silicium intrinsèque, en appliquant un courant compris entre $-50 \mu\text{A}$ et $+50 \mu\text{A}$ à l'aide d'un banc de mesure pour les 4-pointes (Lucas Lab, S-302). L'utilisation de substrats isolants est cruciale pour éviter les courants de fuite à travers le substrat sous-jacent.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour la caractérisation de la morphologie et pour la mesure précise de l'épaisseur des revêtements de Ti_4O_7 . Cette technique permet d'obtenir des images avec une résolution spatiale nominale d'environ 5-10 nm. Le principe du MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Ce faisceau très énergétique (typiquement autour de 20-30 keV) interagit avec les atomes de l'échantillon, générant divers signaux, notamment des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons-X caractéristiques de la structure atomique des éléments présents dans l'échantillon (**Figure A3**). Lorsqu'on s'intéresse aux électrons secondaires émis, l'intensité du signal détecté est corrélée à la position du faisceau balayant la surface de l'échantillon, permettant ainsi la formation d'une image numérique [171]. Les autres signaux produits à la suite du

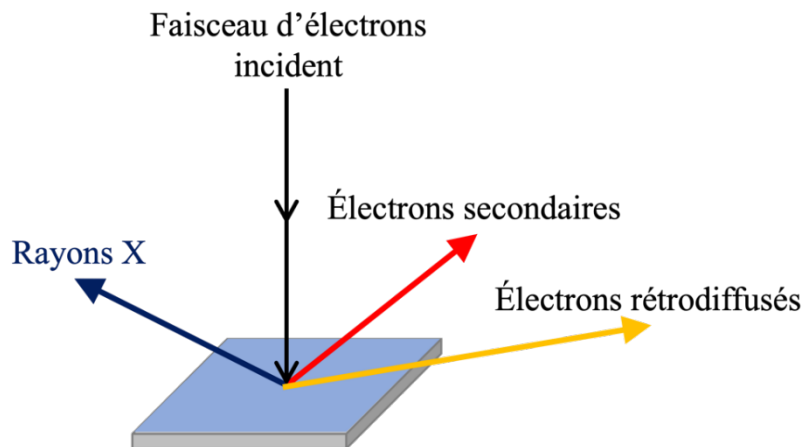


Figure A3 : Différentes formes de signaux produits par le faisceau d'électrons incident dans un microscope électronique à balayage (MEB).

bombardement par le faisceau incident d'électrons, tels que les électrons ou les rayons X rétrodiffusés fournissent des informations additionnelles sur la topographie de la surface et/ou sur les éléments présents dans l'échantillon et leur cartographie. Cependant, des détecteurs spécifiques sont nécessaires pour ce type d'analyses. Dans ce projet, un microscope électronique à balayage (MEB, Tescan Vega 3 LMH) a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des différents types d'échantillons produits (couches minces, revêtements, nano-tubes...) et pour caractériser leur morphologie de surface.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée. Lors d'une mesure, une petite quantité d'échantillon est placée dans un creuset (généralement en platine) qui est relié à une microbalance de haute précision, l'ensemble étant placé dans un petit four fermé hermétiquement (**Figure A4**). Un gaz porteur (Ar, N₂, Air, ou O₂) est utilisé pour garder un flux constant dans le mini-four et y maintenir une atmosphère définie (inerte ou réactive). La température du four est ensuite augmentée selon une rampe de température spécifique (exprimée en °C.min⁻¹) et la masse de l'échantillon est mesurée en continu pendant l'exécution du programme thermique. Un thermogramme est alors obtenu, représentant la variation de la masse "résiduelle" de l'échantillon en fonction de la température [172]. De plus, on peut calculer la dérivée de la perte de masse en fonction de la température. Le graphique obtenu, représentant cette dérivée, est alors composé de pics dont la position (température), l'intensité et la largeur peuvent renseigner sur les transformations de phase ou les réactions chimiques ayant eu lieu pendant le cycle thermique. Dans le cadre de ce projet, nous avons analysé certaines poudres de Ti₄O₇ à l'aide d'un appareil TA instrument (Q500), sur une plage de température allant de 25 à 1000 °C, avec une rampe de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

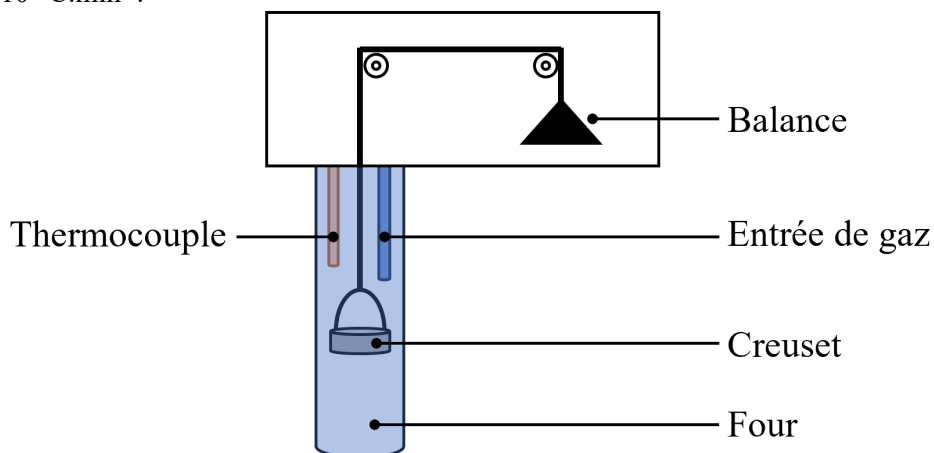


Figure A4 : Schéma illustrant le principe d'un analyseur thermogravimétrique (ATG).



OPEN High photothermal conversion efficiency of RF sputtered Ti_4O_7 Magneli phase thin films and its linear correlation with light absorption capacity

L. Pichon¹, H. Rekik², H. Arab², P. Drogui² & M. A. El Khakani¹✉

RF-sputtering is used to deposit Ti_4O_7 -Magneli-phase films onto various substrates at deposition temperatures (T_s) ranging from 25 to 650 °C. Not only the structural, but also electrical conductivity, optical absorbance and photothermal properties of the Ti_4O_7 films are shown to change significantly with T_s . A T_s of 500 °C is pointed out as the optimal temperature that yields highly-crystallized pure- Ti_4O_7 -Magneli phase with a densely-packed morphology and a conductivity as high as 740 S/cm. The Ti_4O_7 films deposited at $T_s = 450$ –500 °C also exhibited the highest optical absorption over all the broad (200–1500) nm range. The absorbed sunlight (AM1.5) was efficiently converted into heat by raising the temperature of the Ti_4O_7 films up to ~ 54 °C. Thus, the external photothermal efficiency (η_{ext}) of the Ti_4O_7 films, was found to be as high as ~ 74%. This is the highest η_{ext} reported so far for sputtered- Ti_4O_7 coatings (just ~ 450 nm-thick), highlighting their significant potential for photothermal applications such as desalination, deicing and/or smart windows. Finally, the η_{ext} of the Ti_4O_7 coatings is demonstrated, for the first time, to be linearly correlated to their integrated light absorption coefficient. This fundamental relationship paves the way towards the design and optimization of highly efficient solar-thermal conversion devices.

Keywords Magneli-phase coatings, Ti_4O_7 thin films, Sputtering, Ultra-broadband absorption, Photothermal conversion

For many decades, titanium dioxide (TiO_2) based materials have been the champion candidates for efficient photocatalysis and/or electrocatalysis^{1–6}. Due to its strong photoabsorbance in the UV, chemical stability, high oxidative capacity, and affordability, TiO_2 has been widely used for various applications such as solar energy conversion^{7,8}, self-photocleaning⁹, gas sensing¹⁰, anode for hydrogen production^{11,12} or water decontamination¹³. To further extend the photosensitivity of TiO_2 to the visible range, its doping/codoping with appropriate elements (such as N and W) has been shown to be very effective to narrow its bandgap to the visible range and use it successfully for the photodegradation of persistent contaminants in water under sunlight illumination^{5,14}. Another approach for sensitizing this photocatalyst material is to prepare TiO_{2-x} sub-oxides with oxygen vacancies¹⁵. In fact, when there are sufficient oxygen vacancies in the titanium dioxide lattice, new phases can form. Those phases are known under the generic term of Magneli phases, which are basically sub-stoichiometric titanium dioxide obeying the $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ composition (with $3 \leq n \leq 10$)^{16,17}. These $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Magneli phase materials exhibit a combination of outstanding properties, such as excellent corrosion resistance, high chemical stability, and astonishingly good electrical conductivity^{18,19}. In fact, unlike the semiconducting/insulating behavior of TiO_2 (with a bandgap of 3.0–3.2 eV), the Magneli phases are known for their pseudo-metallic conductivity, with electrical conductivity reaching up to several hundreds of S/cm, particularly for the most conductive Ti_4O_7 composition^{20–25}.

Thus, Ti_4O_7 arises as the most suitable anode material for different electro-oxidation-based applications, including water decontamination^{26–28} or hydrogen production^{29,30}. Despite the popularity and attractiveness of Ti_4O_7 Magneli-phase material in the electro-oxidation field, its photothermal properties under solar illumination

¹Centre Énergie, Matériaux Télécommunications, Institut National de la Recherche Scientifique, 1650, Blvd, Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X-1P7, Canada. ²Centre-Eau Terre Environnement, Institut National de la Recherche Scientifique, 490, Rue de la Couronne, Quebec G1K 9A9, Canada. ✉email: m.a.elkhakani@inrs.ca

have been rather less investigated. Compared to the others photothermal materials (PTMs), transition metal oxides (TMOs) are less expensive than plasmonic metals or complex carbon-based materials and more stable than organic polymers. As a matter of fact, the potential of TMOs based materials for photothermal applications has been documented^{31–34}. Among the most attractive TMOs, Fe_3O_4 ^{35,36}, black TiO_2 ^{37–39}, Ti_2O_3 nanoparticles⁴⁰ and Ti_4O_7 nanofibers or nanoparticles^{34,41} stand out by their high light-to-heat photoconversion efficiencies, making them highly attractive for water desalination or steam production³⁴. For instance, Wang et al. have shown that the addition of Ti_4O_7 nanoparticles (of only 10 wt%) to magnesium nitrate hexahydrate (MNH) phase-change material significantly improved the absorption capacity of the resulting (MNH/ Ti_4O_7) composite and consequently its photothermal conversion efficiency⁴¹.

While Ti_4O_7 is known for its high capacity to absorb light⁴², it has been mostly used under its powdered form as an additive to produce various hybrid materials (such as fibrous membranes³⁴, phase-change composites⁴¹, or as microencapsulants⁴³) with improved photothermal properties. Under their powdered form, the Magneli phase materials are generally synthesized via the reduction of rutile- TiO_2 powder at high temperatures (in the 800–1150 °C range)^{28,43–47}. Several reducing agents can be used, including metals (like Ti ²², and Zr ⁴⁸) or gases (such as NH_3 ⁴⁹ or the most widely used H_2 ^{44,50,51}). However, the resulting material generally consists of a mixture of different titanium sub-oxides (TiO_x) phases, making thus the production of a pure Magneli single phase quite challenging. Moreover, the reduction route requires long processing times, high annealing temperatures, and the use of gases requiring particular caution and/or involving safety issues^{49,52,53}. It is also worth noting that during the thermal reduction-based synthesis of $\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{2n-1}$ powders at high temperatures, the grains/particles tend to grow and agglomerate, making it difficult to control the nanostructure and effective surface of the resulting material (a key issue for electrode applications and rightly so^{47,54}). Generally, the produced Magneli-phase powders are pressed to form pellets, which are subsequently used as electrodes in electrochemical applications^{26,28,44,55–59}.

An interesting alternative to the powdered form and its above-highlighted limitations is the use of plasma-based physical vapor deposition (PVD) methods to produce dense Ti_4O_7 thin film coatings with more flexibility and process latitude. Thus, not only the structure and properties but also the thickness and morphology of the Ti_4O_7 films can be fairly controlled, regardless of the nature of the substrate to be coated. Moreover, the thermal budget for the plasma based synthesis of Magneli phase films is much lower than in classical thermal processing because part of the energy is supplied under an electromagnetic form. The relatively low processing temperatures offer the advantage of preserving the mechanical strength and corrosion resistance of the underlying metallic substrates. So far, several studies have been reported on the deposition of oxygen-deficient TiO_x films via the reactive sputtering of a pure metallic titanium target, while varying the $[\text{O}_2]/[\text{Ar}]$ flow rate ratio inside the sputtering chamber^{60–62}. Thus, several mixed TiO_x phases (including TiO , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 and TiO_2) films were obtained depending on the O_2 proportion in the plasma carrier gas and/or the deposition temperature. Most of those studies focused on the sputter-deposition of either ultrathin TiO_x films (few 10s of nm-thick) onto various metal electrodes for resistive switching devices^{63–65} or relatively thicker coatings (few 100s nm-thick) intended for mechanical or photocatalytic applications^{62,66,67}. However, none of those reactive sputtering based processes was reported to produce pure-phase- Ti_4O_7 films. The investigation of the photothermal properties of such sputtered pure- Ti_4O_7 films has also not been reported so far.

Here, we propose an original and direct approach based on the use of a pure Ti_4O_7 target as a source material for the RF-sputter deposition of the Magneli- Ti_4O_7 films under Argon plasma carrier gas without resorting to any reactive (reducing/oxidizing) background gas. Thus, in this study, we focused on the effect of the substrate deposition temperature (T_s) on the structural, morphological, electrical, optical and photothermal properties of the RF-sputter deposited Ti_4O_7 thin films. By varying T_s in the 25–650 °C temperature range, we demonstrate that single-phase Ti_4O_7 films with high crystalline quality, excellent electrical conductivity and high photothermal efficiency can be obtained at moderate deposition temperatures in the 450–500 °C range. Interestingly, the systematic study of the effect of T_s enabled us to establish, for the first time, that the high photoconversion efficiency of the sputtered- Ti_4O_7 films is linearly correlated to their integrated optical absorbance over the entire (300–1500) nm spectral range. The sputtering process developed here can be used to coat virtually any sort of substrates, widening thereby the range of possible applications for those Magneli- Ti_4O_7 coatings.

Results and discussion

Figure 1a shows the XRD spectra of the Ti_4O_7 films deposited onto Ti substrates as a function of their substrate deposition temperature (T_s). The XRD spectra of the underlying Ti substrate along with that of the Ti_4O_7 target used for the sputter deposition are also included in the figure for reference purposes. It is worth recalling here that the lattice parameters of the various Magneli phases are very close to each other, and some of them even overlap because of their identical triclinic structure^{22,49}. More attention is thus required to discriminate between the different Magneli phases by using the XRD peak positions. Nonetheless, there are certain peak positions that can be regarded as fingerprints of the Ti_4O_7 phase. As a matter of fact, the peaks located at $2\theta = 20.7^\circ$, 26.4° and 31.7° , are due to the respective crystallographic plans $(10\bar{2})$, the $(1\bar{2}0)$ and $(10\bar{4})$ of Ti_4O_7 ^{34,68,69}, and will be used hereafter to qualify for the presence of the Ti_4O_7 phase. These three XRD peaks are also seen to be the most prominent ones in the XRD spectrum of the Ti_4O_7 target source material (bottom blue spectrum of Fig. 1a). Our results clearly show that the films deposited at $T_s = 25^\circ\text{C}$ and 300°C did not exhibit any Ti_4O_7 related diffraction peaks, suggesting that they are amorphous. At $T_s = 450^\circ\text{C}$, 500°C and 550°C , the films consist of a well crystallized Ti_4O_7 phase, with its characteristic peaks (at $2\theta = 20.7^\circ$, 26.4° and 31.7°) becoming more intense and narrow as T_s is increased. For $T_s \geq 600^\circ\text{C}$, a phase transition occurs with the appearance of the rutile- TiO_2 phase (at $2\theta = 27.5^\circ$, 36.1° , 41.3° , 54.4° and 56.7° which becomes dominant at $T_s = 650^\circ\text{C}$.

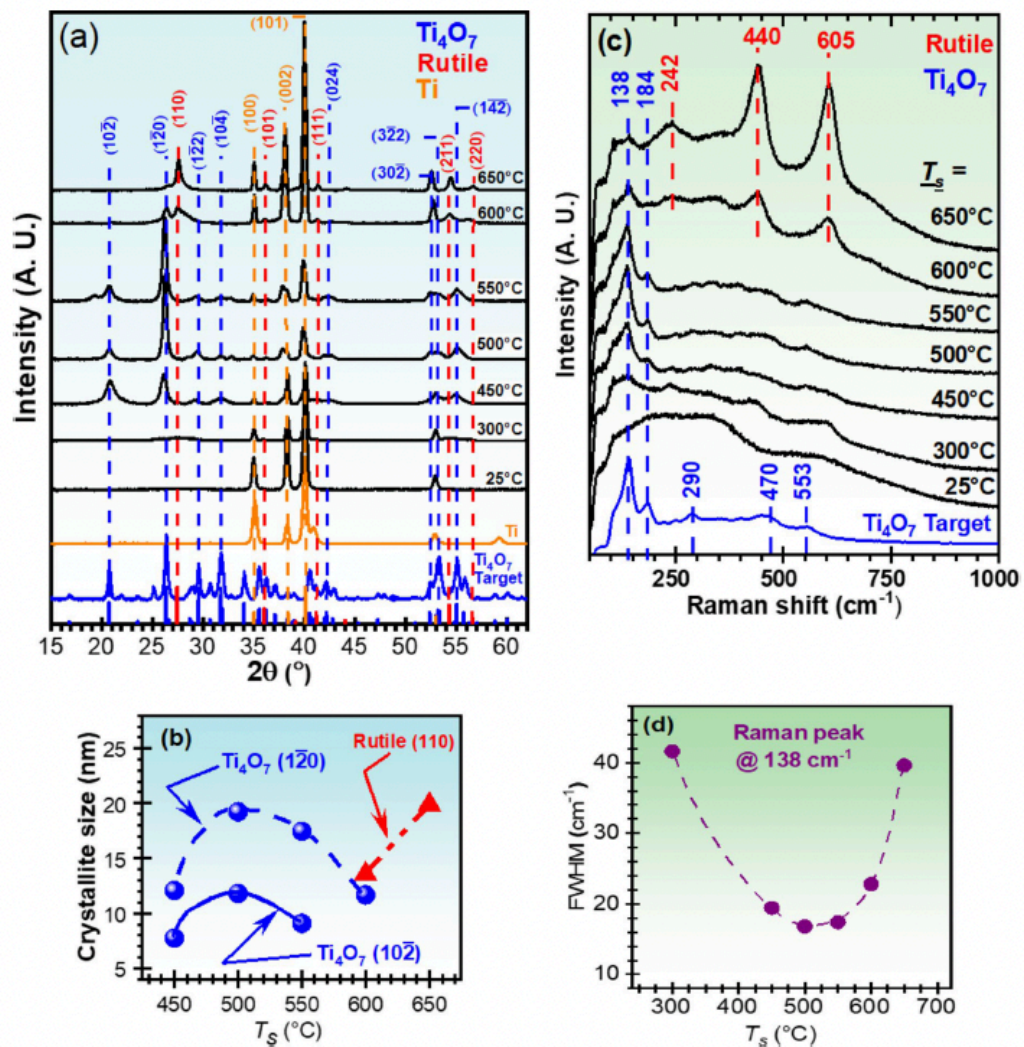


Fig. 1. (a) Typical XRD spectra of the sputter-deposited Ti_4O_7 films onto polished Ti substrates, as a function of their T_s . For reference purposes, the peak positions of Ti_4O_7 (in blue, JCPDS-050 0787), of rutile- TiO_2 (in red, JCPDS-004-0551), and of titanium (in orange, JCPDS-005 0682) are also included in the figure; (b) T_s dependence of the crystallite size of both Ti_4O_7 and rutile- TiO_2 phases; (c) Raman spectra of the sputtered Ti_4O_7 films for the different T_s ranging from 25 to 650 °C. The spectrum of the pure- Ti_4O_7 target (blue line) is also included as a reference; (d) T_s dependence of the Full width at half maximum (FWHM) of the 138 cm^{-1} characteristic peak of Ti_4O_7 .

By using the Debye-Scherrer formula⁷⁰, we have estimated the crystallite size of the $(10\bar{2})$ and $(1\bar{2}0)$ planes of the Ti_4O_7 phase (Fig. 1b). It is found that the size of the Ti_4O_7 crystallites is sensitive to T_s and reaches its maximum value (of ~12 and ~19 nm, respectively) at $T_s = 500$ °C and then decreases for higher T_s values (≥ 550 °C), where the formation of rutile- TiO_2 starts to take place. These results point out $T_s = 500$ °C as the most favorable substrate temperature for the sputter-deposition of highly crystallized Ti_4O_7 films.

Raman spectroscopy is a very useful technique to use in conjunction with XRD in order to ascertain the presence of the Ti_4O_7 phase (with its characteristic peak located at 138 cm^{-1})⁷¹. Figure 1c shows the Raman spectra of both the Ti_4O_7 target and the Ti_4O_7 films deposited at different T_s (25–650 °C). It is found that the pure- Ti_4O_7 target exhibits not only the characteristic prominent peak of Ti_4O_7 at 138 cm^{-1} , but also other peaks (184, 290, 470, and 554 cm^{-1}) that can be used to identify the Ti_4O_7 phase. The Ti_4O_7 films deposited at lower temperatures ($T_s \leq 300$ °C) exhibit a very broad and diffuse Raman peak covering the (100–400) cm^{-1} range where the Ti_4O_7 Magneli characteristic peaks are expected to appear. This is due to the amorphous state of the

films (as revealed by XRD) where the Ti–O bonds are highly disordered and strongly distorted. As T_s is raised to 300 °C and above, the Ti_4O_7 Raman peaks take shape and become better defined, as a consequence of the temperature induced improvement of structural ordering in the films. Indeed, for $450^\circ\text{C} \leq T_s \leq 550^\circ\text{C}$, the Ti_4O_7 films are seen to exhibit prominent Raman peaks at 138 and 184 cm^{-1} positions. For the Ti_4O_7 characteristic peak (138 cm^{-1}), the films deposited at $T_s = 500^\circ\text{C}$ exhibited the most intense and narrow one. Figure 1d shows that the full width at half maximum (FWHM) of the 138 cm^{-1} Raman peak significantly decreases and reaches its minimum value at $T_s = 500^\circ\text{C}$. This peak narrowing is indicative of the higher crystallinity/local ordering of the Ti_4O_7 films deposited at 500 °C. For higher temperatures ($T_s \geq 600^\circ\text{C}$), the occurrence of the Ti_4O_7 - TiO_2 phase transition is confirmed, as the Raman peaks associated with the rutile- TiO_2 are clearly seen to appear at $T_s = 600^\circ\text{C}$ and become prominent at $T_s = 650^\circ\text{C}$ to the detriment of the vanishing peaks of Ti_4O_7 . These Raman results are in accordance with the XRD ones and confirm that $T_s = 500^\circ\text{C}$ is the optimal temperature for obtaining Ti_4O_7 films with the highest crystalline quality.

Figure 2 shows typical SEM images of Ti_4O_7 films deposited at different T_s , namely 25, 500 and 650 °C. The thickness of the sputtered Ti_4O_7 films is typically of ~450 nm. The deposition rate of the sputtered Ti_4O_7 films was found to decrease slightly with T_s , from $\sim 2.6 \pm 0.1$ nm/min at $T_s = \text{RT}$ to $\sim 2.4 \pm 0.1$ nm/min at $T_s = 650^\circ\text{C}$. Such a slight decrease of the deposition rate with T_s can result from both crystallization-induced film densification and some possible desorption from the film being deposited at high T_s . On the other hand, the morphology of the sputtered Ti_4O_7 films is found to change with T_s , as illustrated by Fig. 2. At $T_s = 25^\circ\text{C}$ the films are seen to exhibit a dense featureless and smooth morphology. At the optimal T_s of 500 °C, the morphology of the polycrystalline Ti_4O_7 films remains dense with the appearance of a domed-like fine columns leading to an apparent surface roughness. For high temperatures ($T_s \geq 600^\circ\text{C}$), the columnar morphology develops further with the formation of densely packed larger columns and a slightly rougher surface.

In contrast to titanium dioxide (TiO_2), which is a wide bandgap (~3.2 eV) semiconductor with an insulating behavior, the Magneli phases are known to be highly conductive, with the Ti_4O_7 phase being the most conductive one with electrical conductivities in the (300–1900) S/cm range, depending on their preparation method and crystalline structure (poly- versus mono-crystalline)^{17,20,21,25,72}. Figure 3 shows the T_s dependence of the electrical conductivity of the Ti_4O_7 films (sputter-deposited onto either quartz or silicon substrates). All the Ti_4O_7 films exhibit conductive behavior, with an impressive increase of their conductivity (by more than two orders of magnitude) when their T_s is increased from 25 to 500 °C, reaching up to a value as high as 740 S/cm at the optimal T_s temperature of 500 °C. This conductivity value is quite high for polycrystalline thin films (~500 nm-thick), as it falls in the upper range of conductivities quoted for bulk Ti_4O_7 ^{17,25,26,72}. It also compares well with the values generally quoted for graphite (i.e.; 727–1000 S/cm)^{54,73,74}. For higher T_s ($\geq 550^\circ\text{C}$), the conductivity of the Ti_4O_7 films is found to decrease with T_s to a value of ~60 S/cm at 650 °C. This is believed to be due to the progressive formation of the less-conductive rutile- TiO_2 phase (as revealed by XRD and Raman results), which takes place to the detriment of the vanishing Ti_4O_7 component of the films.

To characterize the light absorption properties of the Ti_4O_7 films (deposited on quartz), their optical transmittance $T(\lambda)$ and reflectance $R(\lambda)$ were systematically measured over the 300–1500 nm spectral range. Figure 4a, b show the $T(\lambda)$ and $R(\lambda)$ spectra of the Ti_4O_7 films as a function of their T_s , respectively. For these optical measurements, the thickness of the Ti_4O_7 films (deposited onto optically transparent quartz substrates) was of ~130 nm to measure comfortably their optical transmittance. It is seen that the $T(\lambda)$ of the Ti_4O_7 films is sensitive to their deposition temperature. It overall decreases over the entire spectral range when T_s is increased from 25 to 550 °C (a temperature at which $T(\lambda)$ reaches its lowest level), then begins to rise back for $T_s = 600^\circ\text{C}$ and 650 °C (Fig. 4a). On the other hand, the reflectance spectra of the Ti_4O_7 films are seen to be quite comparable in the visible for most T_s conditions, but are more scattered in the IR range with the highest reflectances exhibited by the films deposited at $T_s \geq 550^\circ\text{C}$. The $T(\lambda)$ and $R(\lambda)$ components were used to calculate the absorption coefficient ($\alpha(\lambda)$) of our Ti_4O_7 films according to the following equations^{75,76}: $\alpha(\lambda) = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T(\lambda)}{(1-R(\lambda))^2} \right]$, where t is the Ti_4O_7 film thickness. It is worth mentioning here that the Ti_4O_7 films deposited on either silicon, quartz or titanium substrates exhibited the same crystalline structure and bonding states, as confirmed by both

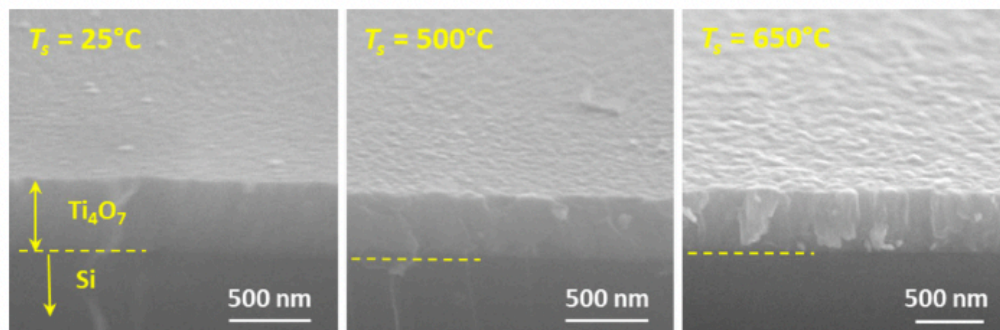


Fig. 2. Typical cross-section SEM images of the sputtered Ti_4O_7 films deposited on silicon substrates at $T_s = 25, 500$, and 650°C .

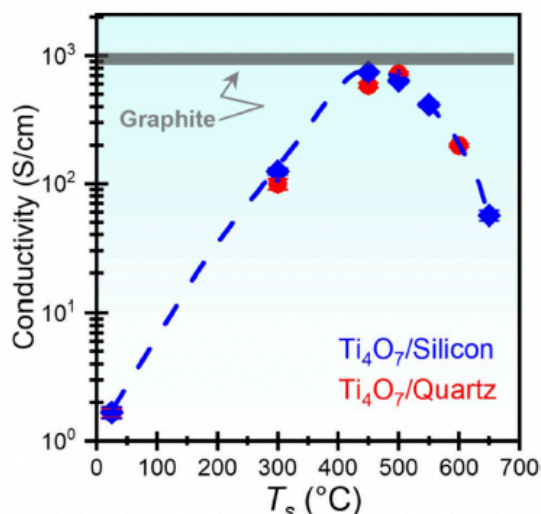


Fig. 3. Electrical conductivity of the Ti_4O_7 films (deposited on both Si and quartz substrates) as a function of their T_s . The conductivity of graphite is also included for comparison.

XRD and Raman spectra (not shown here). Figure 4(c) compares the absorption coefficients, $\alpha(\lambda)$, of the various Ti_4O_7 films deposited at different T_s . It is worth underlying here that except for the two extreme T_s conditions (namely 25 °C and 650 °C, corresponding to the amorphous and mostly rutile phases, respectively), the sputtered Ti_4O_7 films exhibit strong optical absorption (i.e.; $\alpha(\lambda)$ values in the $(0.5\text{--}1.7) \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ range) over the broad spectral range of 300–1500 nm. Moreover, the absorption coefficient of the Ti_4O_7 films, over all the entire spectral range, is found to increase significantly as their T_s is raised from 25 to 450 °C (for instance, at a wavelength of 1 μm , the absorption coefficient of the Ti_4O_7 films increased by a factor of 3.3). The maximum of light absorption is exhibited by the Ti_4O_7 films deposited at $450^\circ\text{C} \leq T_s \leq 500^\circ\text{C}$, where the highly crystallized Ti_4O_7 Magneli phase was formed. For higher T_s ($\geq 550^\circ\text{C}$), the absorption coefficients progressively diminish going back to $\alpha(\lambda)$ values close to those of the films deposited at $T_s = 25^\circ\text{C}$. To better qualify the overall light absorption of the Ti_4O_7 films, we calculated their integrated absorption coefficient ($I_{\text{Abs}} = \sum \alpha(\lambda) \cdot \Delta\lambda$, or otherwise the integrated area under the $\alpha(\lambda)$ curve of Fig. 4(c) over all the 300–1500 nm spectral range and plotted it as function of T_s . This is a straightforward tool to access easily the light absorption capacity of the Ti_4O_7 films, over the spectral range of interest, without resorting to the spectral emissivity of the films⁷⁶ (a physical quantity that is not readily available for Ti_4O_7 films at the wavelengths of interest and certainly not for the temperature of the sample under insolation. Figure 4d clearly shows that the overall optical absorption of the Ti_4O_7 films (as characterized by I_{Abs}) markedly increases (threefolds) when T_s is raised from 25 to 450–500 °C, where it reaches its highest value and then continuously drops back for $T_s \geq 550^\circ\text{C}$.

The strong light absorption of sputtered Ti_4O_7 films prompts the evaluation of their capacity to convert the absorbed photons into charges. We have thus investigated the photoconduction properties of the Ti_4O_7 films by performing I–V measurements under both dark and UV lamp illumination (with an irradiance of 32.5 mW/cm²). Figure 5a shows a typical I–V curve of the Ti_4O_7 films deposited at $T_s = 25^\circ\text{C}$, where a photocurrent is clearly produced by the films upon their exposure to light. To better compare all the Ti_4O_7 films as a function of their T_s , we have calculated their associated photoresponse (Ph (%)), defined as $\text{Ph}(\%) = [(I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}})/I_{\text{Dark}}] \times 100$. Figure 5b shows that while the films deposited at $T_s = 25^\circ\text{C}$ exhibited a moderate photoresponse (of ~87%), the latter continuously decreases to reach its minimum (of only ~15%) at $T_s = 500^\circ\text{C}$, and then stabilizes around ~20% for higher T_s . It is interesting to note that the Ti_4O_7 films deposited at $T_s = 500^\circ\text{C}$ exhibit the lowest photoresponse (Fig. 5(b)) even if their integrated light absorption capacity is the highest (Fig. 4(d)). This suggests that the absorbed photons are not necessarily converted into photocharges that could contribute to enhance the photoconduction of the Ti_4O_7 films. Instead, they might be converted into heat, given the strong capacity of the Ti_4O_7 films to absorb light (and particularly in the IR).

To assess the photo-thermal conversion properties of our sputtered- Ti_4O_7 films, we have calculated their external photothermal conversion efficiency ($\eta_{\text{ext}} = Q/q$), which is given by the ratio between their generated heat per surface unit (Q) and the incident photonic power density ($q = 1 \text{ kW/m}^2$) delivered by an AM1.5 solar simulator^{40,77}. To determine the density of heat (Q) generated by a sample, the latter is exposed to the solar illumination for 15 min while the rise of its temperature is real-time measured by an infrared thermal camera. Thus, the temperature of the sample increases from the ambient temperature (T_{amb}) until it reaches a plateau corresponding to the maximum temperature (T_{max}) of the sample. At this point, a balance is defined between the amount of heat (Q) generated by the illuminated sample and the maximum of heat dissipated to its close surrounding environment ($Q_{\text{surrr}}^{\text{max}}$), according to the following equation:

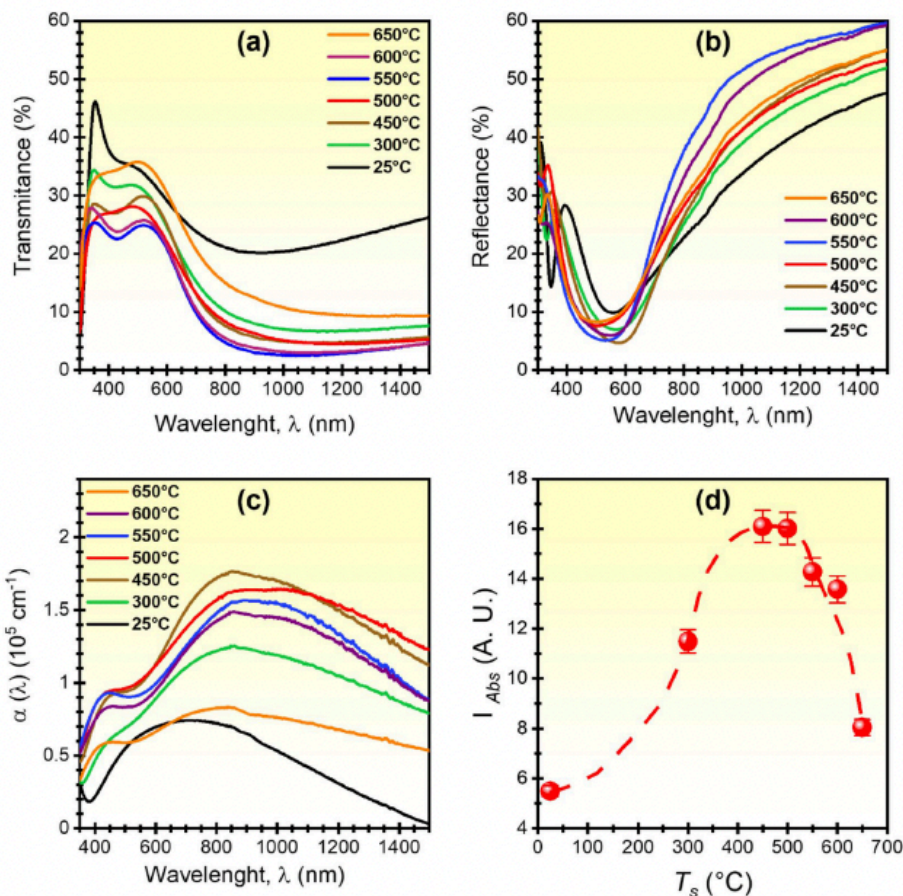


Fig. 4. (a) Transmittance; (b) Reflectance of the Ti_4O_7 films as a function of T_s ; (c) Comparison of the absorption coefficients, over the 300–1500 nm spectral range, of the Ti_4O_7 films deposited at different T_s ; (d) T_s dependence of the integrated absorption coefficient (I_{Abs}) of the Ti_4O_7 films.

$$Q = Q_{\text{sur}}^{\text{max}} = h \times s \times (T_{\text{max}} - T_{\text{sur}}^{\text{max}}) \quad (1)$$

Where h is the heat transfer coefficient, s is the illuminated surface of the sample, and $T_{\text{sur}}^{\text{max}}$ is the maximum temperature attained by the surrounding atmosphere of the sample. In a second step, when T_{max} is reached, the solar illumination is turned off and the sample temperature decrease (heat dissipation phase) is tracked until it returns back to ambient. This temperature decay is fitted with the following exponential decay:⁴⁰

$$T(t) = A.e^{(-w \times t)} + B.e^{(-w_{\text{sur}} \times t)} + C \quad (2)$$

where $A = T_{\text{max}} - B - C$; $B = \frac{w}{w - w_{\text{sur}}} \times (T_{\text{sur}}^{\text{max}} - T_{\text{amb}})$; $C = T_{\text{amb}} = 25 \text{ C}$, and w is the rate of energy loss, which is given by:⁴⁰

$$w = \frac{h \times s}{c_t \times m_t} \quad (3)$$

Where c_t and m_t are the respective heat capacity and mass of the sample. Since our samples consist of a titanium substrate coated with a Ti_4O_7 film, the heat capacities of both materials ($0.544 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ and $0.786 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ for Ti ⁷⁸ and Ti_4O_7 ⁷⁹, respectively) were taken into account in proportion to their actual mass fraction of the sample. The fitting of the temperature decay of the sample by Eq. (2) yields the constant values of A , B , C , w and w_{sur} , enabling thus the calculation of $T_{\text{sur}}^{\text{max}}$. In addition, Eq. (3) is used to determine the heat transfer coefficient h of the samples. Finally, by integrating the values of $T_{\text{sur}}^{\text{max}}$ and h in Eq. (1), the generated heat (Q) can be calculated and the photothermal efficiency (η_{ext}) determined, as above-defined. Figure 6(a) shows

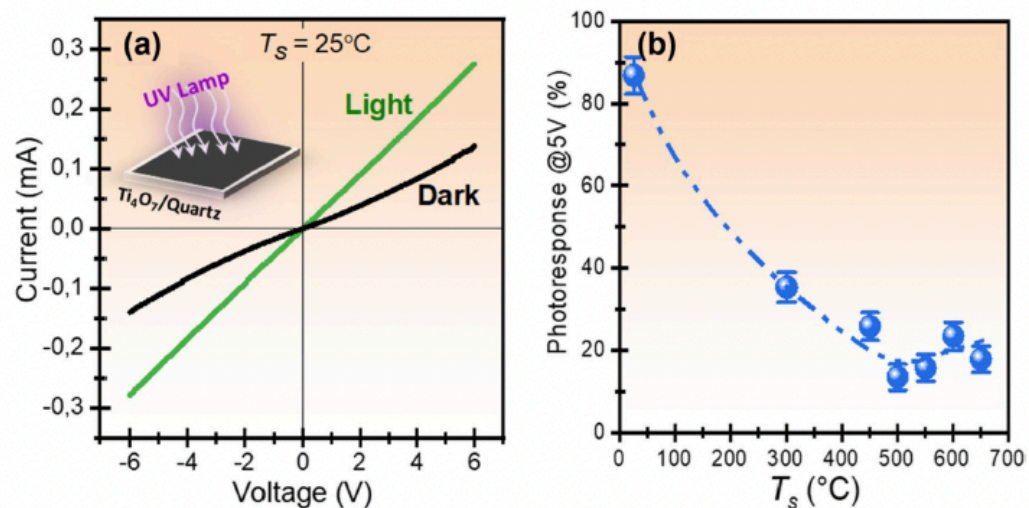


Fig. 5. (a) Typical I–V curves of Ti₄O₇ films (deposited at T_s = 25 °C) under dark and light conditions; (b) photoresponse of the Ti₄O₇ films as a function of their T_s.

the temperature profiles of the various Ti₄O₇ films (deposited at different T_s) upon their solar illumination. It is clearly seen that the surface temperature of the films rises from T_{amb} = 25 °C until it stabilizes at a maximum temperature (T_{max}) after 900 s of insolation. Firstly, it is worth noting that T_{max} for the bare-Ti substrate (without the Ti₄O₇ coating) reaches a value of only 32.2 ± 0.6 °C. As soon as the Ti substrates are coated with Ti₄O₇ films, their associated T_{max} reaches much higher values. Indeed, T_{max} increases from 41 to 53–54 °C when the deposition temperature of the Ti₄O₇ films is increased from T_s = 25 to T_s = 450–500 °C. It then decreases to 48 °C for the films deposited at T_s = 650 °C. This dependence of T_{max} on the deposition temperature of the Ti₄O₇ films confirms the determining role of the latter in the photothermal conversion process. Interestingly, the photothermal conversion is found to reach its maximum for the Ti₄O₇ films deposited at the optimal T_s of 450–500 °C, where the Ti₄O₇ phase is well crystallized and the highest I_{Abs} is obtained. For T_s = 500 °C, Fig. 6b shows the thermal snapshots of the Ti₄O₇/Ti samples taken by the infrared camera at different illumination times, providing thus a visual evidence of their progressive heating upon illumination. The temperature decays following the shutdown of the illumination at 900s (Fig. 6a) of the different Ti₄O₇/Ti samples (deposited at different T_s) were fitted according to Eq. (2) and their associated photothermal conversion efficiency (η_{ext}) calculated. Figure 6(c) shows the variation of η_{ext} of the Ti₄O₇ films as a function of their T_s. It is seen that η_{ext} is very sensitive to T_s, as it increases from (39.8 ± 1.2) % to as high as (74 ± 2) % when T_s is raised from 25 to 450–500 °C. For higher T_s values (≥ 550 °C), η_{ext} drops to reach an η_{ext} value of 43.5 ± 1.3% at T_s = 650 °C. All the η_{ext} values exhibited by the Ti₄O₇/Ti samples are significantly higher than that of the bare-Ti substrates (of ~18%; see Fig. 6c), confirming the prominent contribution of the Ti₄O₇ coating in the photothermal conversion of the samples. Achieving an η_{ext} as high as ~74% by simply coating standard Ti metal substrates by a thin layer (of only ~450 nm) of Ti₄O₇ is highly interesting for efficient solar–thermal conversion device applications. The presence of the underlying Ti substrates might have nonetheless lowered the overall photo–thermal conversion performance of the samples, as a part of the heat generated by the Ti₄O₇ coating can be dissipated more easily through the metallic Ti substrates.

In overall, our results suggest that the high-crystallinity of the Ti₄O₇ phase along with its associated high capacity to absorb light are key for an efficient photothermal conversion. By comparing the T_s dependence of both η_{ext} and I_{Abs} (Figs. 4d and 6c, respectively), it strikingly appears that both variations are very similar (i.e., bell-shaped with their top around T_s = 450–500 °C), suggesting a strong correlation between these two quantities. In fact, this correlation is better evidenced in Fig. 7, where η_{ext} is cross-plotted against I_{Abs}. We were thus able to establish a linear relationship between η_{ext} and I_{Abs}. This clearly demonstrates, for the first time, that the photothermal conversion efficiency (η_{ext}) of the sputtered Ti₄O₇ films linearly scales with their integrated optical absorption coefficient (I_{Abs}). It also provides evidence that there is a direct conversion of the photons absorbed by the Ti₄O₇/Ti samples into heat.

We can thus conclude that the ability to improve the optical absorbance of the Ti₄O₇ films (through surface roughening for example) has the potential to increase further their photothermal conversion efficiency. An extrapolation of the linear relationship established in Fig. 7 suggests that an increase of the optical absorption of the Ti₄O₇ films (by increasing their I_{Abs} by ~20%) would lead to an η_{ext} value as high as ~95%.

Conclusion

We have successfully developed a magnetron sputtering process for the deposition of Ti₄O₇ thin film coatings onto various substrates. By systematically varying the substrate temperature from 25 to 650 °C, we were able

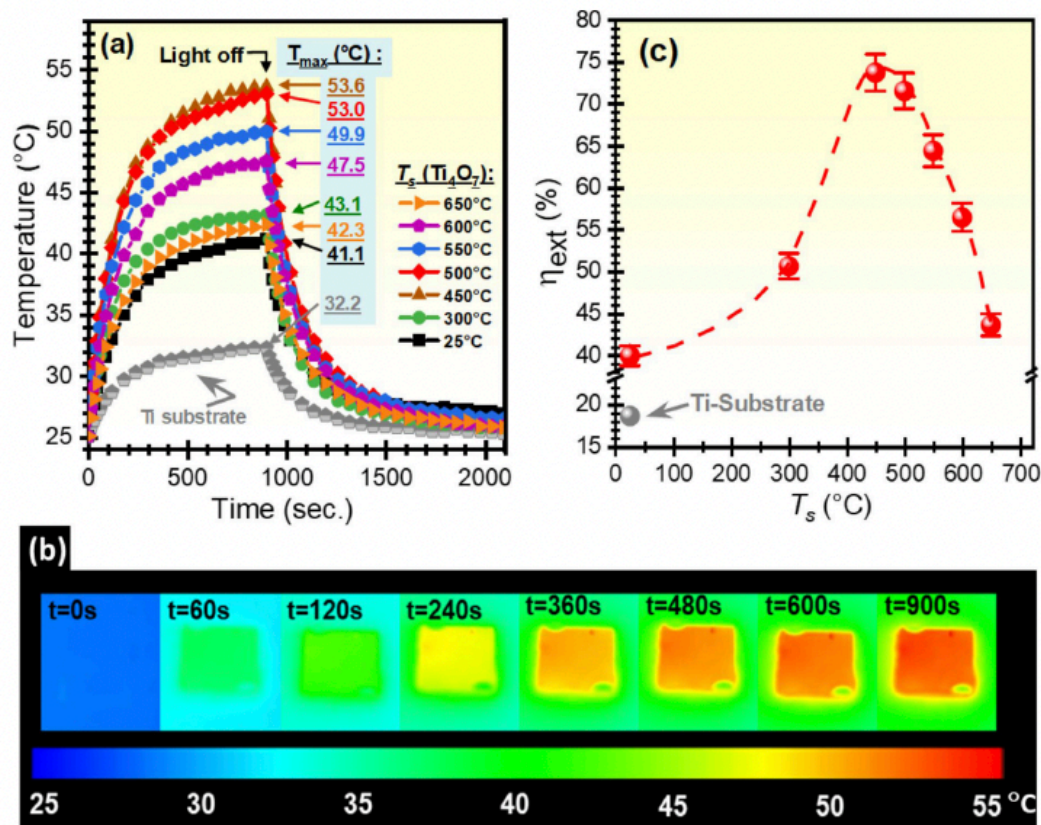


Fig. 6. (a) Temperature profiles of the Ti₄O₇ films, deposited at different T_s (the solar simulator was lighted on for 900 s and then shutdown). The maximum temperatures (T_{max}) reached by the samples following their insolation are indicated in light blue box; (b) Thermal images of the Ti₄O₇/Ti sample, coated at $T_s = 500$ °C, taken at different elapsing times (from $t = 0$ to 900 s); (c) External photothermal conversion efficiency (η_{ext}) of the Ti₄O₇ films as a function of their T_s .

to identify an optimal T_s of 500 °C that yields highly crystallized Ti₄O₇ phase films with a densely packed and uniform columnar morphology. At the optimal $T_s = 500$ °C, not only the Ti₄O₇ crystallite size was found to reach its maximum size of 20 nm, but the Ti₄O₇ films also exhibited their highest electrical conductivity (~ 740 S/cm). For higher T_s (≥ 500 °C), the electrical conductivity of the Ti₄O₇ films starts to drop and reaches ~ 60 S/cm at $T_s = 650$ °C as a result of a progressive phase transition from Magneli-Ti₄O₇ towards rutile-TiO₂. On the other hand, the light absorption capacity (i.e.; I_{Abs}) of the Ti₄O₇ films is found to be very sensitive to their T_s and reaches its maximum for T_s in the 450–500 °C range. This strong light absorption was shown to be converted efficiently into heat. Indeed, the Ti₄O₇ films deposited at the optimal T_s of 450–500 °C exhibited an external photothermal conversion efficiency as high as $\sim 74\%$. This is an outstanding performance considering the fact that the Ti₄O₇ coatings are deposited onto more heat-dissipating Ti substrates. Interestingly, our results have revealed a striking similarity of the T_s dependence of both η_{ext} and I_{Abs} . This enabled us to establish, for the first time, a linear correlation between the photothermal conversion efficiency of the Ti₄O₇ films and their integrated optical absorbance. This fundamental relationship sets a relatively simple pathway towards the design and optimization of highly efficient solar–thermal conversion devices. Accordingly, it is expected to achieve η_{ext} values of $\sim 95\%$ by simply increasing the light absorption of the Ti₄O₇ (by $\sim 20\%$) through, for example, the increase of their surface area. Finally, since sputtering is a well implemented technique in the industrial world with great capacity for large-area coatings and throughput, this work paves the way for the integration of sputtered-Ti₄O₇ coatings into real photothermal devices intended for sustainable water heating, energy storage or water desalination.

Methods

The Ti₄O₇ thin films were deposited using an RF (13.56 MHz) magnetron sputtering system and a Ti₄O₇ target (99.95% pure) at a power density of 7 W/cm² and a bias voltage of ~ 30 V applied on the substrates. Prior to the sputter-deposition, the chamber is first cryo-pumped to a base pressure of $\sim 3 \times 10^{-8}$ Torr. Then, a high-purity

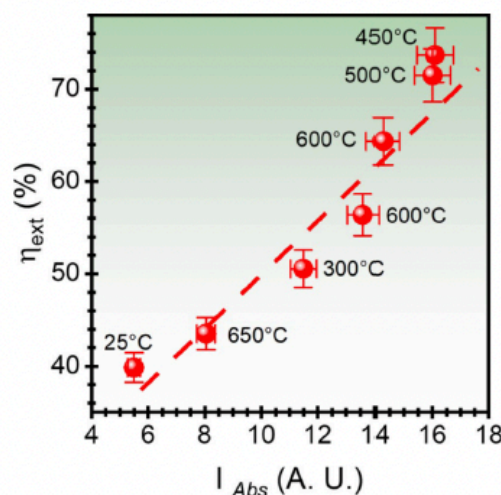


Fig. 7. Linear relationship between the η_{ext} of the Ti_4O_7 films and their integrated optical absorption coefficients (I_{Abs}).

(99.999%) argon gas carrier is injected at a constant flow of 10 sccm to maintain a constant residual pressure of 1.5 mTorr. The substrates to be coated are mechanically attached on the 6"-diam. substrate holder positioned at 20 cm from the target. The substrate holder can be heated from its backside by an array of quartz lamps, allowing to control the actual substrate temperature (T_s) from 25 to 650 °C. Before placing the substrates on the rotating holder, they were cleaned with acetone, isopropanol, rinsed with deionized water and dried by a N_2 jet. The Ti_4O_7 films were concomitantly deposited (in a sputter-up scheme) onto the following substrates: mirror-polished and Si (100), quartz, and pre-etched titanium (of a size of 1"x1", and 0.02" thickness). While the Ti_4O_7 deposited onto quartz substrates were mainly used for optical and electrical measurements (because of the optical transparency and insulating character of quartz), those deposited onto silicon were used for SEM observations, and finally those deposited on Ti were used for XRD, Raman and photothermal characterizations. The Ti substrates were prepared by chemically etching their surface for one hour in a 10% (w/v) oxalic acid bath maintained at 90 °C. After their etching, the Ti substrates were cleaned by a standard cleaning procedure (acetone and isopropanol degreasing followed by de-ionized water rinsing) and dried by a N_2 jet. Before starting their coating in the sputtering chamber, the surface of the substrates was in-situ cleaned by subjecting it to a gentle RF argon-plasma (at 20 mW/cm² and a resulting bias of - 70 V). The target was also sputter-cleaned by lighting up the plasma for 20 min while keeping the gun shutter closed to shield the substrates. The thickness of the Ti_4O_7 films was in situ monitored by using a calibrated quartz-crystal microbalance. Scanning Electron Microscope (SEM, Tescan Vega 3 LMH) was also used afterwards to *ex-situ* measure the thickness of the films and characterize their morphology. X-ray diffraction (XRD) was employed to determine the crystalline structure of the Ti_4O_7 films deposited onto Ti substrates, as a function of their deposition temperature. The XRD spectra were acquired by using a PANalytical X-Pert-Pro system with a Cu-K α source ($\lambda=1.5418$ Å) at an incident grazing angle of 1.5°. Raman spectroscopy was also used to characterize the local environments of the Ti_4O_7 films by means of a Renishaw Raman spectrometer (inVia Reflex) using a 50 mW 532-nm-laser source (with an energy filter of 10% and a spot size of ~ 1.5 μ m at x50 magnification). The electrical resistivity of the Ti_4O_7 films was systematically measured, as a function of T_s , by means of a four-point Probe testing system (Lucas Lab, S-302). The optical transmittance of the Ti_4O_7 films was characterized with a UV-Vis-NIR spectrophotometer (Perkin Elmer, Lambda 750) equipped with an integrating sphere. Finally, the photothermal properties of our Ti_4O_7 films (deposited onto etched-Ti substrates) were evaluated by placing them at a distance of 15 cm from the simulated sunlight source (AM1.5, 1 kW/m²). To avoid any heat loss by conduction from the back side of the irradiated sample, the latter was purposely suspended in air by a tiny ceramic frame with solely 4 small point contacts (mm size) at the corners. As such, the heat loss by conduction can be definitely neglected. The heat loss by radiation can also be ruled out as the temperatures reached by the sun irradiated samples remain relatively low (≤ 55 °C). Thus, the real-time temperature evolution of the Ti_4O_7 /Ti films (under insolation and after shutting down the illumination) was measured by means of an infrared thermal camera (FLIR, T450sc, with a resolution of 320×240 pixels, a thermal sensitivity < 0.03 °C, a temperature range of - 20 to 650 °C). For the IR-camera measurements, we have used an averaged emissivity (ϵ) value of 0.9 for all the films. This average emissivity (ϵ) value was chosen after measuring the emissivity values ($\epsilon=1-R$, where R is the reflectance measured by FTIR^{76,80}) of the sputtered Ti_4O_7 films, over all the (2.5–18) μ m IR range, for all the deposition temperatures. In fact, for all the deposition temperatures, the emissivity of our sputtered- Ti_4O_7 films was found to decrease slightly from 0.98 to 0.82 when the IR wavelength is increased from 2.5 to 18 μ m. Thus, for practical reasons, we used an averaged fixed value of 0.9 for all the samples. By changing the emissivity of the best performing films

(deposited at $T_s = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) from 0.85 to 0.95, we found that the uncertainty on η_{ext} (obtained at $\varepsilon = 0.9$) is of $\pm 2.4\%$. Such an uncertainty is well accounted for in the error bars of Fig. 6c.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author (m.a.elkhakani@inrs.ca) upon reasonable request.

Received: 23 July 2024; Accepted: 2 December 2024

Published online: 28 December 2024

References

1. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
2. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn J. Appl. Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
3. Daghrir, R., Drogui, P., Deegan, N. & El Khakani, M. A. Electrochemical degradation of chlortetracycline using N-doped Ti/TiO_2 photoanode under sunlight irradiations. *Water Res.* **47**, 6801–6810 (2013).
4. Daghrir, R., Drogui, P., Dimboukou-Mpira, A. & El Khakani, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO_2 nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere* **93**, 2756–2766 (2013).
5. Deegan, N., Daghrir, R., Drogui, P. & El Khakani, M. A. Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO_2 sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *J. Appl. Phys.* **116**, 153510. <https://doi.org/10.1063/1.4898589> (2014).
6. Jiang, L. et al. Near-infrared light responsive TiO_2 for efficient solar energy utilization. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2108977. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108977> (2021).
7. Lan, Y., Lu, Y. & Ren, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy* **2**, 1031–1045 (2013).
8. Zhou, C., Xi, Z., Stacchiola, D. J. & Liu, M. Application of ultrathin TiO_2 layers in solar energy conversion devices. *Energy Sci. Eng.* **10**, 1614–1629 (2022).
9. Banerjee, S., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B* **176**, 177–396–428 (2015).
10. Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C. & Sberveglieri, G. TiO_2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sens. Actuators* **68**, 189–196 (2000).
11. Chiarello, G. L., Dozzi, M. V. & Selli, E. TiO_2 -based materials for photocatalytic hydrogen production. *J. Energy Chem.* **26**, 250–258 (2017).
12. Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 401–425 (2007).
13. Chen, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: a review. *J. Clean. Prod.* **268**, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725> (2020).
14. Deegan, N. et al. In-situ co-doping of sputter-deposited TiO_2 :WN films for the development of photoanodes intended for visible-light electro-photocatalytic degradation of emerging pollutants. *J. Appl. Phys.* **123**, 205101. <https://doi.org/10.1063/1.5025830> (2018).
15. Liborio, L. & Harrison, N. Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B* **77**, 104104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104104> (2008).
16. Andersson, S., Bengt, C., Kuylenstierna, U. & Magnéli, A. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641–1652 (1957).
17. Walsh, F. C. & Wills, R. G. A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes. *Electrochim. Acta* **55**, 6342–6351 (2010).
18. Xu, B., Sohn, H. Y., Mohassab, Y. & Lan, Y. Structures, preparation and applications of titanium suboxides. *RSC Adv.* **6**, 79706–79722 (2016).
19. Chen, X., Liu, L. & Huang, F. Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1861–1885 (2015).
20. Smith, J. R., Walsh, F. C. & Clarke, R. L. Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides, the properties and application of Ebonex materials. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 1021–1033 (1998).
21. Bartholomew, R. F. & Frankl, D. R. Electrical properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.* **187**, 828–833 (1969).
22. Gusev, A. A., Avvakumov, E. G., Medvedev, A. Z. & Masliy, A. I. ceramic electrodes based on Magnéli phases of titanium oxides. *Sci. Sinter.* **39**, 51–57 (2007).
23. Gusev, A. A., Avvakumov, E. G. & Vinokurova, O. B. Synthesis of Ti_4O_7 magneli phase using mechanical activation. *Sci. Sinter.* **35**, 141–145 (2003).
24. Liu, H. J., Luo, M. Q., Yang, L. X., Zeng, C. L. & Fu, C. A high strength and conductivity bulk Magnéli phase Ti_4O_7 with superior electrochemical performance. *Ceram. Int.* **48**, 25538–25546 (2022).
25. English, J. T. & Wilkinson, D. P. The superior electrical conductivity and anodic stability of vanadium-doped Ti_4O_7 . *J. Electrochem. Soc.* **168**, 103509 (2021).
26. Wang, G., Liu, Y., Ye, J., Lin, Z. & Yang, X. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti_4O_7 anode. *Chemosphere* **241**, 125084. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125084> (2020).
27. Li, L., Wang, Y. & Huang, Q. First-principles study of the degradation of perfluorooctanesulfonate and perfluorobutanesulfonate on a Magnéli phase Ti_4O_7 anode. *ACS ES&T Water* **1**, 1737–1744 (2021).
28. Lin, H. et al. Development of macroporous Magnéli phase Ti_4O_7 ceramic materials: as an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances. *Chem. Eng. J.* **354**, 1058–1067 (2018).
29. Wakayama, H. & Yamazaki, K. Low-cost bipolar plates of Ti_4O_7 -coated Ti for water electrolysis with polymer electrolyte membranes. *ACS Omega* **6**, 4161–4166 (2021).
30. Wierzbicka, E. et al. Magnéli phases doped with Pt for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 8399–8404 (2019).
31. Gao, M., Zhu, L., Peh, C. K. & Ho, G. W. Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy Environ. Sci.* **12**, 841–864 (2019).
32. Tee, S. Y. et al. In *Photothermal Nanomaterials* (eds Ye, E. & Li, Z.) 1–32 (The Royal Society of Chemistry, 2022).
33. Cao, S. et al. Advances in solar evaporator materials for freshwater generation. *J. Mater. Chem. A* **7**, 24092–24123 (2019).
34. Qiu, X., Kong, H., Li, Y., Wang, Q. & Wang, Y. Interface engineering of a Ti_4O_7 nanofibrous membrane for efficient solar-driven evaporation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 54855–54866 (2022).
35. Song, L., Zhang, X. F., Wang, Z., Zheng, T. & Yao, J. Fe_3O_4 /polyvinyl alcohol decorated delignified wood evaporator for continuous solar steam generation. *Desalination* **507**, 115024. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115024> (2021).
36. Liu, H. et al. Microencapsulating n-docosane phase change material into $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites for high-efficient utilization of solar photothermal energy. *Renew. Energy* **179**, 47–64 (2021).

37. Zhu, G., Xu, J., Zhao, W. & Huang, F. Constructing black titania with unique nanocage structure for solar desalination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31716–31721 (2016).
38. Liu, X. et al. Black titania/graphene oxide nanocomposite films with excellent photothermal property for solar steam generation. *J. Mater. Res.* **33**, 674–684 (2018).
39. Ye, M. et al. Synthesis of black TiO_2 nanoparticles by mg reduction of TiO_2 nanocrystals and their application for solar water evaporation. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601811. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601811> (2017).
40. Wang, J. et al. High-performance photothermal conversion of narrow-bandgap Ti_2O_3 nanoparticles. *Adv. Mater.* **29**, 1603730. <https://doi.org/10.1002/adma.201603730> (2017).
41. Wang, H., Ci, E., Li, X. & Li, J. The magnesium nitrate hexahydrate with Ti_4O_7 composite phase change material for photo-thermal conversion and storage. *Sol Energy* **230**, 462–469 (2021).
42. Zhang, Y. et al. Solar-driven phase change microencapsulation with efficient Ti_4O_7 nanoconverter for latent heat storage. *Nano Energy* **53**, 579–586 (2018).
43. Liang, S., Lin, H., Yan, X. & Huang, Q. Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti_4O_7 porous anode: Kinetics, products, and toxicity. *Chem. Eng. J.* **332**, 628–636 (2018).
44. You, S. et al. Monolithic porous Magnéli-phase Ti_4O_7 for electro-oxidation treatment of industrial wastewater. *Electrochim. Acta* **214**, 326–335 (2016).
45. Li, X. et al. Magnéli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* **55**, 5891–5898 (2010).
46. Geng, P., Su, J., Miles, C., Comninellis, C. & Chen, G. Highly-ordered Magnéli Ti_4O_7 nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation. *Electrochim. Acta* **153**, 316–324 (2015).
47. Takimoto, D., Toda, Y., Tominaka, S., Mochizuki, D. & Sugimoto, W. Conductive nanosized Magnéli-phase Ti_4O_7 with a core@shell structure. *Inorg. Chem.* **58**, 7062–7068 (2019).
48. Kitada, A. et al. Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=2, 3, 4, 6$). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10894–10898 (2012).
49. Tang, C., Zhou, D. & Zhang, Q. Synthesis and characterization of Magnéli phases: reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere. *Mater. Lett.* **79**, 42–44 (2012).
50. Han, W. Q. & Zhang, Y. Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ nanowires: formation, optical, and transport properties. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 203117. <https://doi.org/10.1063/1.2937152> (2008).
51. Ioroi, T. et al. Stability of corrosion-resistant Magnéli-phase Ti_4O_7 supported PEMFC catalysts at high potentials. *J. Electrochem. Soc.* **155**, B321–B326 (2008).
52. Ertekin, Z., Pekmez, N. Ö. & Pekmez, K. One-step electrochemical deposition of thin film titanium suboxide in basic titanyl sulfate solution at room temperature. *J. Solid State Electrochem.* **24**, 975–986 (2020).
53. Liu, M. et al. Atom-economic synthesis of Magnéli phase Ti_4O_7 microspheres for improved sulfur cathodes for Li-S batteries. *Nano Energy* **79**, 105428. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105428> (2021).
54. Wang, G., Liu, Y., Ye, J. & Qiu, W. Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod-like Ti_4O_7 powders. *J. Alloys Compd.* **704**, 18–25 (2017).
55. Arif, A. F. et al. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiOx). *Sci. Rep.* **7**. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03509-y> (2017).
56. Li, X., Liu, Y. & Ye, J. Investigation of fabrication of Ti_4O_7 by carbothermal reduction in argon atmosphere and vacuum. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 3683–3692 (2015).
57. Lin, M. H., Bulman, D. M., Remucal, C. K. & Chaplin, B. P. Chlorinated by product formation during the electrochemical advanced oxidation process at Magnéli phase Ti_4O_7 electrodes. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 12673–12683 (2020).
58. Nayak, S. & Brian, C. Fabrication and characterization of porous, conductive, monolithic Ti_4O_7 electrodes. *Electrochim. Acta* **263**, 299–310 (2018).
59. Radecka, M., Trenczek-Zajac, A., Zakrzewska, K. & Rekas, M. Effect of oxygen nonstoichiometry on photo-electrochemical properties of TiO_{2-x} . *J. Power Sources* **173**, 816–821 (2007).
60. Banakh, O., Schmid, P. E., Sanjinés, R. & Lévy, F. Electrical and optical properties of TiOx thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **151**, 272–275 (2002).
61. Silva Barros, H. W., Duarte, D. A. & Sagás, J. C. Optical and electrical properties of Ti suboxides grown by reactive grid-assisted magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **696**, 137762. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137762> (2020).
62. Wong, M. S., Lin, Y. J., Pylnev, M. & Kang, W. Z. Processing, structure and properties of reactively sputtered films of titanium dioxide and suboxides. *Thin Solid Films* **688**, 137351. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.001> (2019).
63. Ko, D. S. et al. Effect of the electrode materials on the resistive switching of Ti_4O_7 . *Appl. Phys. Lett.* **101**, 053502. <https://doi.org/10.1063/1.4739949> (2012).
64. Bae, Y. C. et al. Oxygen ion drift-induced complementary resistive switching in homo $\text{TiOx}/\text{TiOy}/\text{TiOx}$ and hetero $\text{TiOx}/\text{TiON}/\text{TiOx}$ triple multilayer frameworks. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 709–716 (2011).
65. Hu, R. et al. Investigation of resistive switching mechanisms in $\text{Ti}/\text{TiOx}/\text{Pd}$ -based RRAM devices. *Adv. Electron. Mater.* **8**, 2100827. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100827> (2021).
66. Zapata-Torres, M. et al. Visible and infrared photocatalytic activity of TiO thin films prepared by reactive sputtering. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40**, 720–726 (2015).
67. Mao, Q. et al. Black TiOx films with photothermal-assisted photocatalytic activity prepared by reactive sputtering. *Materials* **14**, 2508. <https://doi.org/10.3390/ma14102508> (2021).
68. Geng, P. & Chen, G. Magnéli Ti_4O_7 modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property. *J. Membr. Sci.* **498**, 302–314 (2016).
69. Santos, M. C., Elabd, Y. A., Jing, Y., Chaplin, B. P. & Fang, L. Highly porous Ti_4O_7 reactive electrochemical water filtration membranes fabricated via electrospinning/electrospraying. *AIChE J.* **62**, 508–524 (2016).
70. Hajjaji, A., Gaidi, M., Bessais, B. & El Khakani, M. A. Effect of Cr incorporation on the structural and optoelectronic properties of TiO_2/Cr deposited by means of a magnetron co-sputtering process. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10351–10357 (2011).
71. Watanabe, M. Raman spectroscopy of charge-ordered states in Magnéli titanium oxides. *Phys. Status Solidi* **6**, 260–263 (2009).
72. Wang, G., Liu, Y., He, W. & Ye, J. Conduction and sintering mechanism of high electrical conductivity Magnéli phase Ti_4O_7 . *Ceram. Int.* **49**, 27117–27125 (2023).
73. Shao, Y., Liu, J., Wang, Y. & Lin, Y. Novel catalyst support materials for PEM fuelcells: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **19**, 46–59 (2009).
74. Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics* 60 edn (CRC, 1986).
75. Grigorov, K. G. et al. Optical and morphological properties of N-doped TiO_2 thin films. *Surf. Sci.* **605**, 775–782 (2011).
76. Rinnerbauer, V. et al. Metallic photonic crystal absorber-emitter for efficient spectral control in high-temperature solar thermophotovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400334 (2014).
77. Roper, D. K., Ahn, W. & Hoepfner, M. Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles. *J. Phys. Chem.* **111**, 3636–3641 (2007).
78. Bros, H., Michel, M. L. & Castanet, R. Enthalpy and heat capacity of titanium based alloys. *J. Therm. Anal.* **41**, 7–24 (1994).
79. Schlenker, C., Lakkis, S., Coey, J. M. D. & Marezio, M. Heat capacity and metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1318–1321 (1974).

80. Shan, S. et al. Spectral emittance measurements of micro/nanostructures in energy conversion: a review. *Front. Energy* **14**, 482–509 (2020).

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, the Advanced Materials Research and Innovation Hub of the Québec Province (PRIMA Québec), Sanexen and Rio Tinto Iron and Titanium-Québec.

Author contributions

All the authors have contributed equally to this MS. They have all reviewed the MS and accepted its submission to SciRep.

Declarations

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to M.A.E.K.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License, which permits any non-commercial use, sharing, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if you modified the licensed material. You do not have permission under this licence to share adapted material derived from this article or parts of it. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

© The Author(s) 2024

ANNEXE 3 : ARTICLE 2

Journal of Environmental Management 370 (2024) 122929



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman



Research article

Efficient electro-oxidation-based degradation of per- and polyfluoroalkyl (PFAS) persistent pollutants by using plasma torch synthesized pure-Magnéli phase-Ti₄O₇ anodes

Hela Rekik^a, Loick Pichon^b, Termeh Teymoorian^c, Hamed Arab^a, Sébastien Sauvé^c, My Ali El Khakani^{b,*}, Patrick Drogui^{a,*}

^a Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) - Centre Eau Terre Environnement (ETE), 490 rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

^b Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications (EMT), 1650, Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, J3X 1P7, QC, Canada

^c Université de Montréal, 2900, boul. Édouard-Montpetit, Montréal, QC, H3T 1J4, Canada



ARTICLE INFO

Handling Editor: Raf Dewil

Keywords:

Magnéli-phase PT-Ti₄O₇
Plasma torch (PT) coating
Electro-catalytic oxidation (AEO)
Perfluorooctanoic acid (PFOA)
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)

ABSTRACT

Pure Magnéli-phase Ti₄O₇ were prepared by means of a Plasma Torch (PT) coating method and integrated into an advanced electro-catalytic oxidation (AEO) process in order to degrade perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) persistent pollutants present in waters. The X-ray diffraction analysis confirmed the polycrystalline nature of the pure Magnéli phase PT-Ti₄O₇ coatings (~100 µm thick). The Raman spectra of the PT-Ti₄O₇ coatings also exhibited the two characteristic peaks (at 138 and 183 cm⁻¹) of the PT-Ti₄O₇ Magnéli phase. Scanning electron microscopy revealed the nanostructured hierarchical morphology of the PT-Ti₄O₇ thus conferring them high surface area. The PT-Ti₄O₇ anodes are shown to achieve higher degradation efficiencies towards PFOA and PFOS in comparison with the conventional boron-doped diamond anodes. By investigating several AEO parameters (including current density, treatment time, nature of the anode material), we were able to optimise the AEO process. Thus, for both PFOA and PFOS (at an initial concentration of 500 ppb in synthetic wastewaters), degradation efficiencies as high as 96.6% and 99.7% were achieved, respectively, with a current density of 20 mA/cm², a treatment time of 120 min and PT-Ti₄O₇ mesh-type anodes. PFOA and PFOS can be degraded by both direct anodic electrochemical oxidation (*OH radicals) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as persulphate acid (H₂S₂O₈) generated by sulphate anodic oxidation. The degradation of both compounds followed pseudo-first-order kinetics. The reaction rate constant (k) for PFOS removal was 4.63 × 10⁻² min⁻¹, whereas 2.76 × 10⁻² min⁻¹ was recorded for PFOA removal. Subsequently, we have used the above optimal AEO operating conditions to treat real wastewater effluents (containing 17 types of PFAS molecules with a total content of 8500 ppb) and achieved a degradation rate of 39.1%–87.4% for eight of the 17 PFAS compounds. The degradation rate was found to be dependent on the chemical structure and chain length of each PFOA/PFOS component.

1. Introduction

Per and polyfluoroalkyl substances (PFAS, C_nF_{2n+1}-R) are a man-made chemicals that have been introduced to the world since 1930 (ITRC, 2020). Because of their high thermal and chemical stability, the PFAS have been widely used in a variety of application such as food packaging, non-stick cookware, waterproof makeup, aqueous fire-fighting foam, surface coatings, water-resistant fabrics, semiconductor

industry, etc. (Buck et al., 2011; Rekik et al., 2024; Tsang et al., 1998). PFAS compounds are known by their highly stable C-F bonds that replace of the typical C-H bonds in organic molecules (Fujii et al., 2007). Additionally, highly fluorinated aliphatic substances are a subset of fluorinated compounds that contain one or more carbon atoms on which all hydrogen substituents have been replaced by fluorine atoms resulting in the presence of the perfluoroalkyl moiety C_nF_{2n+1} (Buck et al., 2011). Thus, PFAS are extremely persistent in the environment and human

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: m.a.elkhakani@inrs.ca (M.A. El Khakani), patrick.drogui@ete.inrs.ca (P. Drogui).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122929>

Received 7 June 2024; Received in revised form 9 October 2024; Accepted 12 October 2024

Available online 19 October 2024

0301-4797/© 2024 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

body and can be introduced in the environment through waste streams in different ways of making their removal very difficult. Due to their strong chemical stability, special procedures are generally required to handle this persistent class of contaminants (Tsang et al., 1998). A large portion of the PFAS persistent pollutants ends up in waste waters or can be a potential source of contamination of drinking waters. Unfortunately, the PFAS molecules are hardly removable by using traditional wastewater treatments and/or remediation methods. It is thus urgent to develop advanced and highly efficient technologies for the effective PFAS degradation and cleanup, in order to protect both human health and our environment.

While the PFAS related regulations are getting tighter, it is equally important to use affordable and scalable techniques for their massive treatment. Although there are many techniques and approaches for PFAS remediation, the advanced electrochemical oxidation (AEO) remains, to the best of our knowledge, the most appropriate and effective yet affordable and scalable approach. The choice of the AEO technique is justified by its robustness, ability to operate under severe conditions, and capacity to remove recalcitrant organic contaminants (Wang et al., 2020c). In general, the AEO process is based on the synergy between the anode oxidation reactions and the cathode reduction reactions. The goal of the AEO technique is the achievement of a degradation and ultimately a complete mineralization of the pollutants by exploiting and optimizing the redox reactions that produce a maximum of oxidant species (Coman et al., 2013; Nancharai et al., 2015). The oxidation of the PFAS occurs via the synergetic action of both direct anodic oxidation and indirect oxidation in the electrolytic reactor. First, the direct anodic oxidation takes place on the anode and drives a direct charge transfer reaction between the anode surface and the PFAS compound. To clearly understand the mechanism, a intermediation of the electrons endures the oxidation of the PFAS present in the effluent at a defined current density (Dombrowski et al., 2018). Secondly, the indirect oxidation is maintained by the in-situ produced oxidant species at the electrode surface such as hydrogen peroxide, hydroxyl radicals and persulphate (Dombrowski et al., 2018). Beside the redox reaction, the material used for the anodes is of paramount importance in the AEO pollutant removal rate (Brillas and Martínez-Huitle, 2015; Panizza and Cerisola, 2009). The elimination of PFAS by AEO has shown great promises, but finding the right anode is crucial to the process's effectiveness. The effective breakdown of PFAS is ensured by choosing the appropriate anode material that can perform efficiently while retaining scalability and economic viability.

The nature and properties of the anodes used in electro-oxidation processing are key for the successful degradation of pollutants in water. They must be chemically stable, highly-electrically conductive, non-polluting, and cost-effective (Särkkä et al., 2015). Boron-doped diamond (BDD) is well known to be a reliable anode, but it is also a highly expensive one. Their high manufacturing costs and difficulty in obtaining large surface areas are significant barriers to their scale-up (ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SULFIDE IONS IN SYNTHETIC SOUR, 2010; Kumar and Pan, 2020). Sub-stoichiometric titanium dioxide (TiO_{2-x}) anodes have emerged as a highly attractive alternative to BDD, as they were already used in many applications (Lan et al., 2013; Park et al., 2013). More precisely, the Magnéli phase ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$; with $3 \leq n \leq 10$) materials, exhibit a pseudo-metallic electrical conductivity, in addition to their high chemical stability and strong corrosion resistance (Andersson et al., 1957; Liborio and Harrison, 2008; Walsh and Wills, 2010). Among the $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Magnéli phase compounds, Ti_4O_7 ($n = 4$) is the most interesting one because of its highest electrical conductivity (Gusev et al., 2007; Smith et al., 1998; Xu et al., 2016). Moreover, the Magnéli phase anodes can be generally produced at a much lesser cost than the BDD ones, making them highly cost-effective (Delegan et al., 2014). Different forms of Magnéli phase anodes, including Ti_4O_7 , have been reported to be effective for the degradation of various water pollutants including amoxicillin (Ganiyu et al., 2016), tetracycline (Liang et al., 2018), oxalic and terephthalic acids (Nayak and Chaplin, 2018),

p-methoxyphenol (Zaky and Chaplin, 2013), methyl orange (Wang et al., 2020a) and PFAS (Le et al., 2019; Li et al., 2021; Lin et al., 2018). So far, Ti_4O_7 electrodes have been mostly prepared in powder form and pressed into pellets (Arif et al., 2017; Li et al., 2010; Lin et al., 2020; Nayak and Chaplin, 2018; Zhu et al., 2013). Due to the rather poor latitude of the pelletizing process, the pellets cannot be scaled up into large size electrodes, and their nanostructure is barely controllable.

In the present work, we report on the use of a plasma torch (PT) based coating process to deposit Ti_4O_7 layers onto Ti substrates (both plate and mesh). Thus, by plasma spraying the Ti_4O_7 powder onto Ti substrates of desirable sizes and shapes, we were able to fabricate Ti_4O_7 anodes with controllable thickness, microstructure, and electrode size. The structure, morphology, and electrical conductivity of the PT-deposited Ti_4O_7 electrodes were systematically characterized. In a second step, the PT- Ti_4O_7 anodes were used into an electro-oxidative reactor to assess their capacity to produce hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and persulphate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Finally, the degradation performance of our PT- Ti_4O_7 anodes was investigated against PFOA and PFOS pollutants in both synthetic and real wastewaters.

2. Materials and methods

2.1. Ti_4O_7 electrode preparation

The PT- Ti_4O_7 anodes were produced via the coating of Ti substrates by Ti_4O_7 films using a plasma torch system where Ti_4O_7 powder was used as a feedstock. Prior to their coating with Ti_4O_7 , the Ti substrates ($4 \times 9 \text{ cm}^2$) were first sand blasted to increase artificially their surface area, then cleaned with isopropanol and deionized water, and finally dried with nitrogen gas jet. The plasma torch system was operated at a DC current of 500 A and a DC voltage of $\sim 70 \text{ V}$, with an Ar/H_2 (90/10) carrier gas, resulting in a discharge that ionizes the gas and generates the plasma plume through which the powder is melted and projected towards the substrates. The PT system was fed by Ti_4O_7 powder at a feeding rate of $\sim 40 \text{ g/min}$. To achieve uniform coating of the Ti substrates, the PT nozzle was swept over the samples placed at a distance of $\sim 12 \text{ cm}$. The deposition time (or the number of PT-nozzle passes) was set to obtain Ti_4O_7 films with a thickness of $\sim 100 \mu\text{m}$. The crystalline structure of the feedstock powder and the PT-deposited films was determined by using a PANalytical X-Pert Pro X-ray diffractometer (XRD) operating with a Cu K source of 1.5418 Å. Raman spectrometer (Renishaw inVia Reflex) with a 523 nm laser excitation line (and 10% energy filter) was also used to characterize the Magnéli phase structures. The morphology and thickness of the PT-deposited films were determined by using a Jeol JSM-6300F scanning electron microscope (SEM). Finally, the electrical resistivity of the overall ($\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$) electrodes was measured by means of the four-point probe method.

2.2. Preparation of synthetic solutions

Different synthetic solutions were prepared by adding 1 mg/L of either PFOS or PFOA and a matrix of both PFOA and PFOS (each 0.5 mg/L) to a volume of 1.0 L of distilled water. The solution was kept under magnetic agitation until complete dissolution of the PFOS and PFOA. Sodium sulphate (Na_2SO_4 , 2.86 g/L) was added as supporting electrolyte in order to increase the conductivity of the synthetic solution. PFOA/PFOS and sodium sulphate were purchased from Sigma-Aldrich ($>98\%$ purity, a mixture of branched and linear isomers). The electrolyte concentration was selected based on the following considerations: the electrolyte concentration of 2.86 g/L was selected in order to be able to impose a current density varying from 5 to 50 mA/cm^2 . This electrolyte concentration aims to provide sufficient conductivity for efficient electrooxidation of PFAS while minimizing the potential difference existing between the electrodes connected to the power supply.

2.3. Real wastewater sampling and characterization

The real wastewater (RWW) used throughout this study was an effluent provided from a sampling campaign carried out by ALTRA SANEXEN company. Samples were collected and stored in polypropylene bottles and kept at 4 °C until use. The raw effluent had an initial content of COD of 588 mg/L, pH of 6.66 and conductivity of 451 ± 9 µS/cm. Basic information on the characteristics of raw real wastewater are shown in Table 1. Initial PFAS concentrations in RWW are presented in Table 2.

2.4. Electrochemical devices

The advanced electro-oxidation reactor consisted of five rectangular electrodes placed vertically as a distance of 1.0 cm. Two different configurations of PT-Ti₄O₇ (three graphite (Gr) with similar size (4 cm width x 9 cm high)) serving as the anode and cathode, respectively. The electro-oxidation reactor was made of high-density polyethylene material (capacity 1.0 L) to minimize cross contamination of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) coming from the reactor walls. Using two peristaltic pumps, the electrolyte was recirculated through a 1500 ml beaker so then the process was performed in a dynamic-batch mode operation. The anodes were in two geometrical forms mesh and plate. A power supply (Sorensen DCS40-75E, Magna-Power Electronics Inc., Flemington, New Jersey, USA) was utilized to provide electrical power to perform electro oxidation at varying constant current density ranging of 5, 10, 15, 20, 30, 50 mA/cm² for a treatment time of 180 min. After identifying the optimal parameters for PFOA and PFOS electrochemical degradation, a transition to real wastewater samples had place, which were collected and characterized for their composition.

2.5. Experimental procedure

Three types of artificially contaminated effluent were prepared and subjected to electrolytic treatment: (i) effluent containing PFOA alone (1.0 mg/L); (ii) effluent containing PFOS alone (1.0 mg/L); and (iii) mixed effluent containing both PFOA (0.5 mg/L) and PFOS (0.5 mg/L). The tests performed separately on the three matrices allow to study the

Table 1
Characteristics of raw real wastewater.

Parameters	Values
pH	6.66 ± 0.01
Conductivity (µS/cm)	451 ± 9
COD (mg/L)	588 ± 1
TOC (mg/L)	180 ± 1
Al (mg/L)	0.03 ± 0.01
B (mg/L)	0.01 ± 0.01
Ba (mg/L)	0.07 ± 0.01
Ca (mg/L)	21.0 ± 0.04
Cu (mg/L)	0.003 ± 0.01
Fe (mg/L)	0.02 ± 0.01
K (mg/L)	43.7 ± 0.2
Mg (mg/L)	8.55 ± 0.01
Mn (mg/L)	0.01 ± 0.01
Mo (mg/L)	0.01 ± 0.01
Na (mg/L)	6.68 ± 0.01
P (mg/L)	0.09 ± 0.01
S (mg/L)	10 ± 1
Si (mg/L)	1.23 ± 0.01
Sr (mg/L)	0.9 ± 0.01
Zn (mg/L)	0.04 ± 0.01
F ⁻ (mg/L)	1.03 ± 0.00
Cl ⁻ (mg/L)	9.59 ± 0.05
NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.22 ± 0.01
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	29.0 ± 0.2
NO ₂ ⁻ (mg/L)	27.0 ± 0.3
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.16 ± 0.01

Table 2
Initial PFAS concentrations of real wastewater.

PFAS Compounds	Values (µg/L)
PFPa (Perfluoropropionic acid)	61.2 ± 4.32
PFBA (Perfluorobutanoic acid)	94.9 ± 5.21
PFPeA (Perfluoropentanoic acid)	176.5 ± 7.61
PFHxA (Perfluorohexanoic acid)	420.5 ± 19.73
PFHpA (Perfluoroheptanoic acid)	42.7 ± 2.7
PFOA (Perfluorooctanoic acid)	63.8 ± 12.9
PFHxS (Perfluorohexanesulfonic acid)	119.8 ± 14.15
PFHpS (Perfluoroheptanesulfonic Acid)	12.1 ± 2.96
PFOS (Perfluoroheptanesulfonic Acid)	406.2 ± 166
FBSA (Perfluorobutane sulfonamide)	49.2 ± 4.07
FHxSA (Perfluorohexanesulfonamide)	164.3 ± 19.77
5:3 FTCA acid (5:3 Fluorotelomer carboxylic acid)	63.2 ± 9.5
6:2 FTCA (6:2 fluorotelomer carboxylic acid)	6.92 ± 1.44
6:2 FTSA (6:2 Fluorotelomersulfonic acid)	1919 ± 229
5:3 FTB (5:3 fluorotelomer betaines)	253.6 ± 34.88
5:1:2 FTB (5:1:2 fluorotelomer betaines)	1591.4 ± 238
6:2 FTAB (6:2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaines)	3056.7 ± 550

competitiveness of PFAS degradation reactions with different molecular structures. The effluents were subjected to electrolytic treatment for a period varying between 60 min and 180 min, imposing different current densities between 10 and 50 mA/cm². Two different configurations of electrodes have been used PT-Ti₄O₇-Mesh and PT-Ti₄O₇-Plate.

Subsequently, RWW was subjected to treatment using the advanced electro-oxidation (AEO) process operated at 20 mA/cm² of current density during 120 min of electrolysis time. During these assays, the effectiveness of the process was evaluated by measuring the residual PFAS, COD and Fluoride concentrations.

2.6. Analytical techniques

2.6.1. Hydroxyl radical and total oxidant concentration measurements

Reactive oxygen species (such as hydroxyl radicals (*OH)) have been shown to bleach RNO (N, N-Dimethyl-4-nitroso-aniline) by chemical oxidation (García-Gómez et al., 2014). The hydroxyl radical production is equal to RNO disappearance rate. The bleach rate was monitored by absorbance measurements of RNO at 440 nm using an UV-visible absorption spectrophotometer (UV M136, Varian, Australia) (Simonsen et al., 2010).

The indirect method of measuring oxidants by iodides is a chemical method able to determine the concentrations of oxidants produced during the EO reaction. The use of sodium sulphate during electrolysis generates S₂O₈²⁻ persulphate ions at the anode, while at the cathode and the use of graphite facilitates the oxygen reduction reaction (ORR), leading to the production of H₂O₂ (hydrogen peroxide). In the presence of oxidants, the iodide ions are oxidized into diode, giving the solution a yellow color. The entire solution is then dosed by a solution of thiosulphate up to the equivalence which will allow to quantify the oxidants produced during the ECO (Davis et al., 2014; Koda et al., 2003; Rao et al., 2014).



To further understand the effect of S₂O₈²⁻ and H₂O₂ a UV spectrophotometer was employed (λ = 353 nm) (Simonsen et al., 2010). These resulting oxidants (persulphate) were quantified by titration during the EO reaction (Davis et al., 2014; Rao et al., 2014).

2.6.2. PFOA, PFOS and PFAS measurements

PFAS analysis was carried out using an ultra-high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution Q Exactive Orbitrap mass spectrometry (UHPLC-HRMS). Analysis was performed at a mass range of 150–1000 m/z, and both negative and positive electrospray ionization full scan acquisition modes. Thermo Hypersil Gold C18

columns were used for the chromatographic separation process. HPLC-water with 0.1% formic acid and acetonitrile with 0.1% formic acid served as mobile phases A and B, respectively. Before being injected into the LC-MS, all samples were diluted by 25 because of the high concentration of PFAS in the samples. The calculation of the removal efficiency was performed according to the following equation:

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

In the sample, the initial and final concentrations of PFAS are represented by C_0 and C_t , respectively.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of Magnéli phase PT-Ti₄O₇ material

Fig. 1 (a) shows the X-ray diffraction (XRD) spectra of both the Ti₄O₇ powder feedstock (bottom) and the PT-Ti₄O₇ electrode made out of it (top). The XRD peaks exhibited by the feedstock powder correspond to the Ti₄O₇ pattern (JCPDS 050 0787), confirming the purity and high polycrystallinity of the used powder. For the obtained PT-Ti₄O₇ coatings (top spectrum of Fig. 1(a)), the majority of the diffraction peaks appear at the same positions as for the Ti₄O₇ feedstock powder, confirming the effective transfer of stoichiometry and polycrystalline structure to the films. The XRD peaks located at $2\theta = 20.8^\circ, 26.4^\circ, 29.6^\circ, 36.3^\circ, 40.5^\circ, 53.3^\circ$ and 55.1° , corresponding to the (10 $\bar{2}$), (1 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{2}$ 2), (120) (015), (3 $\bar{2}$ 2) and (14 $\bar{2}$) crystallographic plans of Ti₄O₇, respectively, are the most prominent ones. In comparison with the isotropically dispersed powder, the coatings are seen to be more crystallographically orientated. Such a preferential orientation is believed to result from the directional nature of the PT deposition process, which is expected to favor more mechanical stress relaxation in the in-plane direction of the coating than in its out-of-plane one. In the XRD spectrum of the PT-Ti₄O₇ films, few other peaks (identified by light-blue triangles) corresponding to Magnéli phases (Ti_nO_{2n-1}) with higher n values ($n > 5$) were also observed. Finally, one can also note the presence of two XRD peaks (appearing at $2\theta = 25.2^\circ$ and 27.5°) that can be associated with some anatase and rutile TiO₂ respective phases. The latter along with the high-order Magnéli phases possibly result from some surface oxidation of the coatings during their deposition under ambient atmosphere or post-exposure to air. Fig. 1a shows the Raman spectra of both Ti₄O₇ feedstock powder and PT-deposited Ti₄O₇ films. Our pure Ti₄O₇ phase

powder is shown to exhibit two distinct and intense characteristic peaks located at 138 cm^{-1} and 183 cm^{-1} . Three other broader and weaker peaks, located at $284, 465$ and 550 cm^{-1} , are also associated with the Ti₄O₇ phase. It is worth recalling that, in the very scarce literature on Raman characterization of Ti₄O₇, the sole peak generally used to identify the Ti₄O₇ phase is the one appearing at 138 cm^{-1} (Li et al., 2010; Watanabe, 2009; Watanabe and Ueno, 2006). The Raman spectrum of the PT-Ti₄O₇ coatings is seen to exhibit the two peaks (at 138 and 183 cm^{-1}) characteristic of the Ti₄O₇ Magnéli phase (the broader peak at 550 cm^{-1} is also present). In addition, one can also note the presence of another broad and less intense peak (centered around -425 cm^{-1}), which is typically associated with TiO₂ rutile phase. All these Raman results are consistent with the XRD ones and confirm that the PT-deposited coatings predominantly consist of pure and polycrystalline Ti₄O₇ Magnéli phase. Finally, to assess the electrical conductivity of our PT-Ti₄O₇ based anodes, we have coated the titanium substrates by $\sim 100 \mu\text{m}$ thick Ti₄O₇ films on both faces and then measured the overall conductivity of the anodes, which was found to be of $(5600 \pm 140) \text{ S. cm}^{-1}$. Such a high conductivity of these double-face-coated [PT-Ti₄O₇/Ti/PT-Ti₄O₇] $4 \times 9 \text{ cm}^2$ working anodes makes them highly suitable for use in electro-oxidation processing.

The micro/nano-morphology of the PT-Ti₄O₇ coatings was also examined by SEM. Fig. 2(a) shows a typical SEM cross-sectional view of the PT-Ti₄O₇ coating. The coatings have a typical thickness of $(105 \pm 7) \mu\text{m}$ and show an excellent adhesion to the substrate (with a smooth and hardly distinguishable interface between the coating and the Ti-substrate; see Fig. 2(a)). Qualitative scotch-tape adhesion tests were performed, and no coating can be pulled out. Fig. 2(b-d) show typical top-views of the PT-Ti₄O₇ coating at increasing magnification scales. The PT-Ti₄O₇ surface is seen to consist of a dense coating with a pebbly morphology with a sort of hierarchical morphology. Indeed, different feature sizes ranging from few microns down to few 10 s of nm are seen.

The higher magnification SEM image (Fig. 2(d)) illustrates well the submicronic and even nanoscopic morphology of the PT-Ti₄O₇ coating along with an apparent micro/nanoporosity between the surface constituents. In fact, the microscopic features are seen to be covered with a sub-structure consisting of nanospherical particles and nanowiskers (yellow arrows of Fig. 2(d)). Such a hierarchical morphology of the PT-Ti₄O₇ coatings reveals their nanostructured nature, which would ensure them a very high surface area (an added value for their use in electro-oxidation applications).

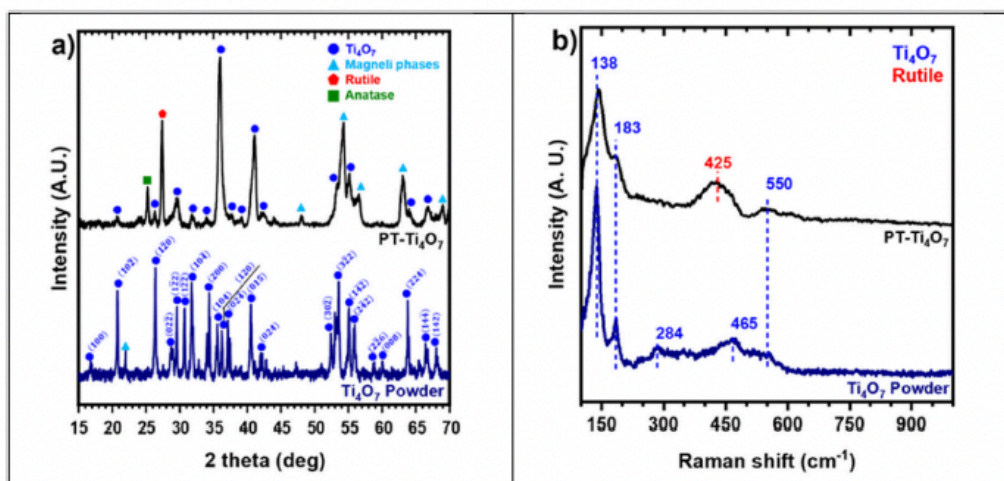


Fig. 1. Typical XRD (a) and RAMAN (b) spectra of the PT-Ti₄O₇ coatings along with those of the feedstock Ti₄O₇ powder.

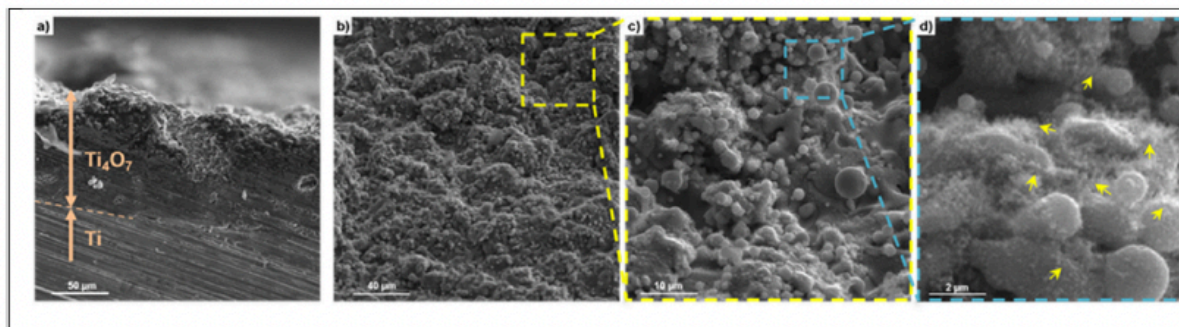


Fig. 2. Typical SEM images of the cross-sectional (a) and top (b) views of the Ti_4O_7 coatings (PT- Ti_4O_7). Higher magnification images (c–d) reveal the hierarchical nanostructure of the Ti_4O_7 films where nanowiskers (yellow arrows in (d)) cover the surfaces of the Ti_4O_7 micro-spheres.

3.2. In-situ ROS generation

The first objective was to evaluate the efficacy of the electrolytic reactor (comprised of PT- Ti_4O_7 (anode) and graphite (cathode)) to produce reactive oxygen species (i.e.: H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\bullet\text{OH}$, etc.). $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\bullet\text{OH}$ can be simultaneously generated at the anode while using some catalytic electrodes having high oxygen overvoltage including PT- Ti_4O_7 (Guelfi et al., 2019; Oturan et al., 2017; Silva Barni et al., 2020). Sulphate ions can be oxidized into persulphate in solution, whereas hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) can be generated on the surface of such electrodes by anodic oxidation of water. At the same time, H_2O_2 can be generated at the cathode (such as graphite) by oxygen reduction (Daghrir et al., 2013; Kiendrebeogo et al., 2022).

3.3. Electrochemical generation of hydroxyl radicals and persulphates

The production of $\bullet\text{OH}$ was evaluated by bleaching of RNO (Kiendrebeogo et al., 2022). Different current densities (10, 20, 30, and 50 mA/cm^2) and treatment times (10–60 min) were imposed during electrolysis of RNO for two configurations of anodes (PT- Ti_4O_7 Mesh versus PT- Ti_4O_7 -Plate electrodes). It is worth noting that RNO is selectively bleached by oxidation with hydroxyl radicals and cannot react with persulfate (Simonsen et al., 2010). One mole of RNO reacts with 1 mol of hydroxyl radical, so that the RNO disappearance rate corresponds to the hydroxyl radical production rate.

Fig. 3 presents the residual RNO concentration against time while

using PT- Ti_4O_7 -Mesh versus PT- Ti_4O_7 -Plate electrodes, respectively. The initial concentration RNO was 4×10^{-3} M. The decrease of RNO concentration is quite linear using PT- Ti_4O_7 -Mesh electrode, compared to the curves recorded with PT- Ti_4O_7 -plate electrodes. After 60 min of electrolysis, the residual concentrations of RNO varied from 4×10^{-3} M and 4.24×10^{-4} M while using PT- Ti_4O_7 -Mesh electrodes for current densities ranging between 10 and 50 mA/cm^2 . By comparison, the residual concentrations of RNO varied from 4.0×10^{-3} M and 5.68×10^{-4} M while using PT- Ti_4O_7 -Plate electrodes. Overall, RNO concentration decays at all the applied current density and anode configurations namely mesh and plate. Also, it can be found from Fig. 3 that higher current density slightly leads to faster degradation of RNO, which agrees with kinetic constants. Moreover, kinetic constants are illustrated in Fig. 4. The hydroxyl radical production rate ($V_{(\bullet\text{OH})}$) is equal to RNO can be written as follows:

$$V_{(\bullet\text{OH})} = \frac{d[\text{RNO}]}{dt} = -k_1[\text{RNO}] \quad (\text{Eq. 4})$$

In this equation, [RNO] is the concentration of RNO and k_1 is the first-order reaction rate constant. Bleaching of RNO could be correlated to production of OH radicals. According to Marthe et al. the complete removal of RNO at the highest current density, a notably higher production rate than a previous study using different conditions (Kiendrebeogo et al., 2022). The integration of equation (4) leads to:

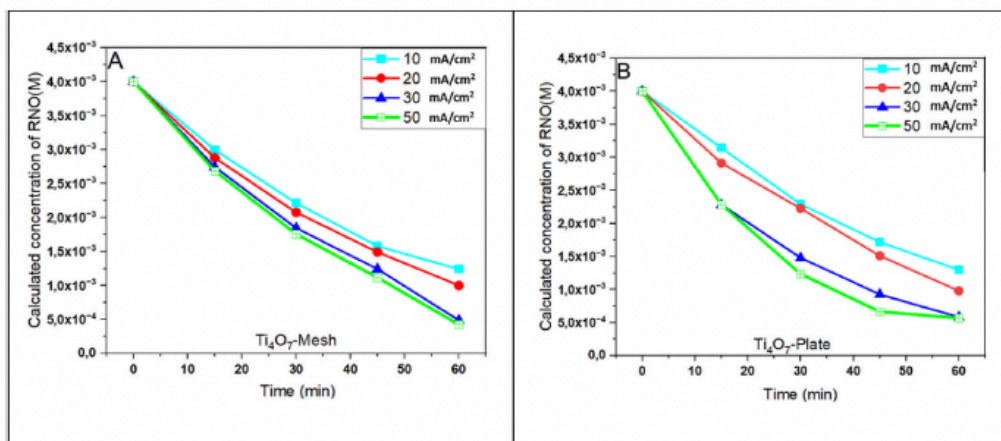


Fig. 3. Effect of applied current: 10, 20, 30, and 50 mA/cm^2 on the time course of RNO concentration decay using PT- Ti_4O_7 -Mesh (A) and PT- Ti_4O_7 -Plate (B) anodes and graphite cathode in 2.86 g/L Na_2O_4 .

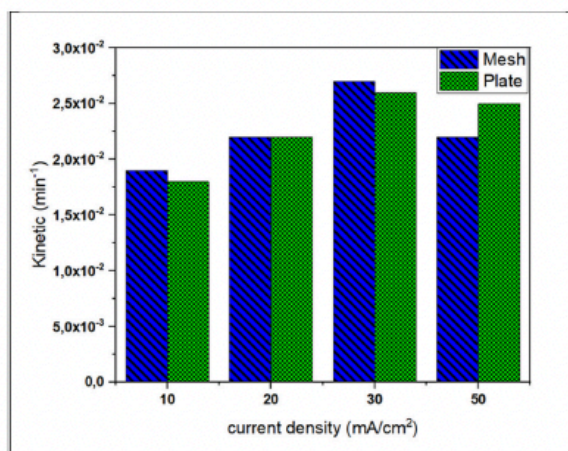


Fig. 4. Apparent rate constants for the bleaching of RNO by EO process at different applied current density using Mesh and plate PT-Ti₄O₇ anodes.

$$\ln \left(\frac{[RNO]_0}{[RNO]_t} \right) = k_1 \cdot t \quad (\text{Eq.5})$$

Where $[RNO]_0$ and $[RNO]_t$ represent respectively the initial concentration of RNO and the residual concentration of RNO at time t . As expected from RNO bleaching results, increasing current density led to an increase in the generation of hydroxyl radicals ($\bullet OH$) (Kiendrebeogo et al., 2022; Muff et al., 2011). As it can be observed in Fig. 5 the amount of produced hydroxyl radical during 1 h of process increases from 5.8×10^{-5} M to 1.36×10^{-4} M and 5.08×10^{-5} M to 1.3×10^{-4} M for mesh and plate, respectively. Such increase can be explained by greater flow of electrons through electrode-electrolyte interface at higher applied current density. Interestingly, the generation of $\bullet OH$ and degrading RNO simultaneously shows the weak interactions between $\bullet OH$ and Ti₄O₇ surface, which can be considered as a great advantage. In particular, several investigations have shown that PT-Ti₄O₇ anodes a higher O₂ overvoltage than anodes made of platinum and lead dioxide (PbO₂) or tin dioxide (SnO₂). As effect of anode geometry on production of hydroxyl radicals, the slight difference may arguably from different flow dynamics.

In this study also the persulphate production has been thoroughly evaluated with two different electrodes (PT-Ti₄O₇-Mesh versus PT-

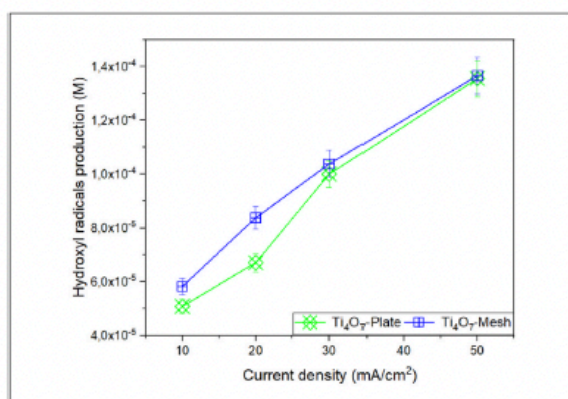


Fig. 5. Effect of the current density on the concentration of $\bullet OH$ during the electrolysis, the inset figures represent the first-order reaction kinetics analysis of RNO. $[Na_2SO_4] = 2.86$ g/L.

Ti₄O₇-Plate electrodes), as part of the experimental inquiry. There is no statistically significant difference between the $S_2O_8^{2-}$ production rates of these two anodes, according to our rigorous review of the data (Fig. 6). This result implies that the mesh and plate reactors are equally efficient from the standpoint of persulphate generation. These findings show that the $S_2O_8^{2-}$ production is not influenced by the electrode configuration itself. This conclusion is attributed to the electrode material. PT-Ti₄O₇-Mesh versus PT-Ti₄O₇-Plate electrodes are made with the same material of Ti₄O₇. However, the production is influenced by the electrolyte and reactant concentration. The concentration of persulphate precursor species and the supporting electrolyte can be influencing $S_2O_8^{2-}$ production than the electrode configuration. As the concentrations are high, the electrode configuration has less impact on the overall reaction rate. The slight difference between the mesh and the plate electrodes is due to their geometry. However, in the next experiments, mesh was used as an anode and graphite as a cathode. The turbulence-enhancing characteristics of mesh anodes reduce concentration gradients close to the electrode surface (Cai and Guo, 2021). Also, the PT-Ti₄O₇-Mesh speeds up the electrochemical processes by lowering the thickness of the diffusion boundary layer, which makes it possible for reactants to get to the electrode more quickly (Kislyi et al., 2023). For high-speed kinetics applications like water electrolysis, increased mass transfer is essential for increasing power density and operating effectiveness. This impact is particularly helpful in operations where increased performance and overall efficiency are achieved through improved mass transfer. This increased mass movement is especially important for applications such as water electrolysis, where quick kinetics are necessary to get the greatest operational results and energy efficiency (Wang et al., 2015).

3.4. PFOA and PFOS degradation

To illustrate the effectiveness and usefulness of AEO technology for the destruction of persistent PFAS pollutants, two model chemicals, PFOS and PFOA, were chosen as illustrative examples. The mass transfer coefficient can be firstly calculated for the characterization of electrolytic cell during PFOA and PFOS degradation using PT-Ti₄O₇-Mesh and PT-Ti₄O₇-Plate anodes, respectively. It can be calculated from the data of material balance. The material balance on PFOS and PFOA gives as follows: $[\text{Rate of disappearance of PFOS/PFOA}] = [\text{Rate of reaction}]$

$$-V \frac{dC}{dt} = k_m \cdot A \cdot C \quad (\text{Eq.6})$$

where k_m is the mass transport coefficient ($m \text{ min}^{-1}$), A is the surface of

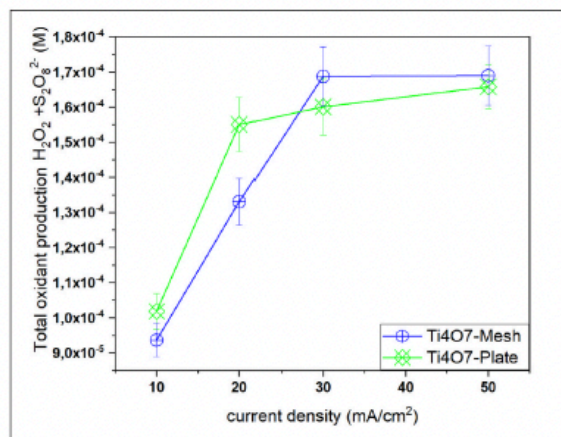


Fig. 6. Effect of applied current:10, 20, 30, and 50 mA/cm² on the persulphate production using PT-Ti₄O₇ anodes and graphite cathode in $[Na_2SO_4] \sim 2.86$ g/L.

the anode electrode, C the concentration of PFOS or PFOA, t the reaction time (min) and V the working volume of the system (m^3). The integration of the equation (Eq. (6)) leads to the following equation:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_m \frac{A}{V} t \quad (\text{Eq.7})$$

The equation (Eq. (7)) is analogue to equation (Eq. (8)) mentioned above:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_2 t \quad (\text{Eq.8})$$

$$\text{With } k_2 = k_m \frac{A}{V} \quad (\text{Eq.9})$$

k_2 represents the reaction rate constant, and it is calculated from the slope value of the plot (t) versus $-\ln(C/C_0)$ of equation (Eq. (8)) (see supplementary data). Fig. 7 presents the variation of mass transport coefficient in function of current density using PT-Ti₄O₇-Mesh and PT-Ti₄O₇-Plate anodes. The decomposition reaction rate constant (k_2) of PFOA by the electrochemical oxidation using PT-Ti₄O₇-Plate anode varied from 0.0025 to 0.0086 min^{-1} . By comparison, using PT-Ti₄O₇-Mesh anode, the degradation reaction rate constant (k_2) of PFOA varied from 0.0019 to 0.0135 min^{-1} . The mass transfer coefficients (k_m) (Fig. 7) for both PFOS and PFOA exhibited a distinct trend with varying current densities and electrode configurations. With the mesh electrode, k_m for PFOS increased steadily from $1.85 \times 10^{-4} \text{ m min}^{-1}$ at 10 mA/cm^2 to $3.02 \times 10^{-4} \text{ m min}^{-1}$ at 30 mA/cm^2 (calculated from equation (Eq. (9))), indicating enhanced mass transfer at higher current densities. A similar trend was observed for PFOA, with k_m rising from $2.09 \times 10^{-5} \text{ m min}^{-1}$ at 10 mA/cm^2 to $6.36 \times 10^{-4} \text{ m min}^{-1}$ at 30 mA/cm^2 , suggesting a more pronounced effect of current density on PFOA mass transfer. Notably, the mesh electrode consistently demonstrated higher k_m values for both PFOS and PFOA compared to the plate electrode across all current densities tested. For instance, at 30 mA/cm^2 , the k_m for PFOA with the mesh electrode ($6.36 \times 10^{-4} \text{ m min}^{-1}$) was nearly an order of magnitude higher than that with the plate electrode ($1.08 \times 10^{-4} \text{ m min}^{-1}$). According to the mass transfer results, it's has been obvious that PT-Ti₄O₇-Mesh is a better choice for the degradation of PFAS contaminants. For instance, at a current density of 30 mA/cm^2 , the mass transfer coefficient k_m using PT-Ti₄O₇-Mesh anode was 2.4 times higher than that recorded using PT-Ti₄O₇-Plate anode. During PFOA degradation, the mass transfer followed the same trend than that recorded for PFOS. At a current density of 30 mA/cm^2 , the mass transfer coefficient k_m using PT-Ti₄O₇-Mesh anode was six times higher than

that recorded using PT-Ti₄O₇-Plate anode. The Ti₄O₇-Mesh anode demonstrated a better efficiency in mass transfer than the PT-Ti₄O₇-Plate anode. The PT-Ti₄O₇-Mesh anode improved the mass transfer by promoting a uniform distribution of liquid flow. It is interesting to compare the constant rate of PFOA/PFOS degradation with those obtained under different experimental conditions. The rate constant of organic degradation has been determined by Lin et al. (2012) while studying electrochemical oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a Ti/SnO₂-Sb anode (Lin et al., 2012). They reported a degradation rate constant of 0.064 min^{-1} and a half-life of 10.8 min for PFOA degradation at 100 mg/L initial concentration and 10 mA/cm^2 as current density. The rate constant for the decomposition of PFOA through electrochemical oxidation in this study ranged from 0.0025 to 0.0086 min^{-1} when using a PT-Ti₄O₇-Plate anode, and from 0.0019 to 0.0135 min^{-1} with a PT-Ti₄O₇-Mesh anode. These values were obtained at an initial PFOA concentration of 1 mg/L . In comparison, Lin et al. (2012) documented a markedly higher rate constant of 0.064 min^{-1} for PFOA degradation employing a Ti/SnO₂-Sb anode. However, it is crucial to note that their experiments were conducted with an initial PFOA concentration of 100 mg/L , which is 100 times greater than the concentration used in the present study.

The substantial disparity in the observed rate constants can be primarily ascribed to the significantly elevated initial PFOA concentration utilized by Lin et al. (2012). According to the rate law equation, the rate constant is directly proportional to the concentration of reactants. Consequently, the higher initial concentration of PFOA in their study likely accelerated the reaction rate, resulting in a higher rate constant. Furthermore, variations in the anode materials and other reaction parameters, such as current density and pH, could have contributed to the differences in rate constants between the two studies.

According to the mass transfer results, PT-Ti₄O₇-Mesh anode has been selected for the next step of this study. Fig. 8 shows the residual concentrations of PFOA and PFOS against time while they are separately treated in synthetic solution. It's interesting to note that under the same experimental conditions, PFOS degraded slightly faster than PFOA (Fig. 9). It displayed a greater removal rate for PFOS with a starting concentration of 1 mg/L (Fig. 8B). The PFOS content was reduced by 99.7% after 30 min. However, the PFOA concentration was only lowered by 96.6%. The degradation of half-time for PFOS was 60 min, which was more than twice in term of degradation as long as that for PFOA (Fig. 8A). There are multiple pathways involved in the degradation of PFOS and PFOA by persulfate and hydroxyl radicals. These oxidants have the potential to cause PFOS to defluorinate and break down into shorter-chain PFAS molecules. $S_2O_8^{2-}$ has the ability to initiate a

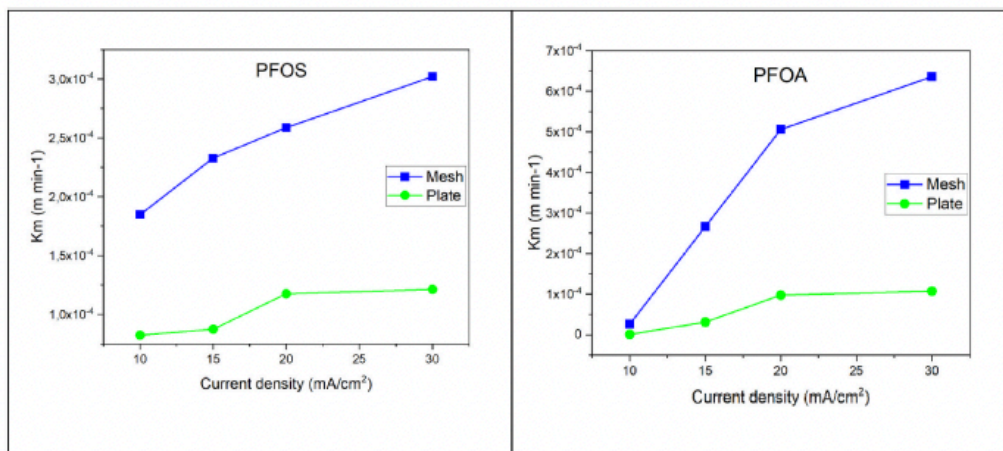


Fig. 7. Variation of mass transport coefficient in function of current density in the matrix of PFOA and PFOS.

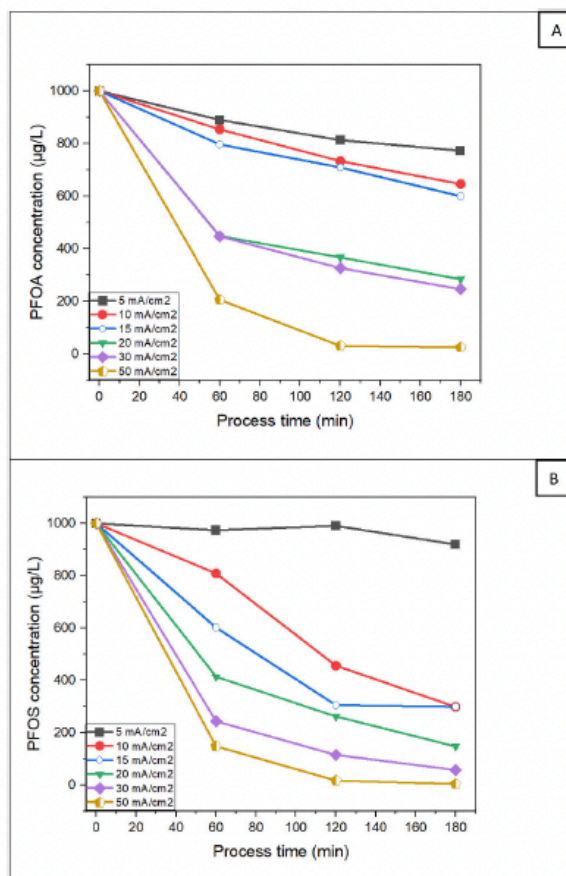


Fig. 8. Degradation of PFOA (a) and PFOS (b) in synthetic water by electrochemical oxidation (using PT-Ti₄O₇-Mesh anode) [PFOS]₀ = 1 mg/L; [PFOA]₀ = 1 mg/L.

decarboxylation reaction, which in fact begins with a fluoride elimination process that eventually results in the degradation of PFOA (Bruton and Sedlak, 2017). Persulfate's complicated process of degrading PFOA involves multiple reaction stages. A perfluorooctanoic carboxyl radical is first produced by $S_2O_8^{2-}$ attacking the ionic PFOA. This radical subsequently goes through decarboxylation to yield a perfluoroheptyl radical. The perfluoroheptyl radical is then hydrated to produce a perfluorinated alcohol, which is then eliminated from HF to produce its acid fluoride. After that, the acid fluoride is hydrolyzed to produce a PFCA that has one fewer CF_2 unit. The resultant PFCA then reacts with $S_2O_8^{2-}$ in a way comparable to that of PFOA. This reaction then repeats itself until all of the PFCAs are fully mineralized (Zhang et al., 2019). According to the previous persulfate production, it can be seen that the rate of PFOA decomposition increased as $S_2O_8^{2-}$ dosages increased (Lee et al., 2009). In order to understand way more the mechanism in experiments utilizing PT-Ti₄O₇ electrodes, the electrochemical breakdown of PFOS begins with a single electron transfer from the PFOS from the head group of $C_8F_{17}SO_3$ to an anode (Zhang et al., 2019), producing C_8F_{17} radicals that will react with $\bullet OH$ to generate $C_8F_{17}OH$. This PFOS by-product ($C_8F_{17}OH$) proceed decomposition into $C_8F_{16}COF$ and then rapidly hydrolyze to $C_7F_{15}COO^-$ (Pica et al., 2019). $C_7F_{15}COO^-$ proceed a decarboxylation which result in the elimination of CF_2 units until complete mineralization (Zhang et al., 2019). Greater PFOS degradation efficiency results from increased PFOS affinity and a lower energy barrier for direct electron transfer, which are both facilitated by the higher proportion of Ti^{3+} ions in Ti₄O₇ (Wang et al., 2022).

Based on our experimental results and existing literature, the following general degradation pathway for PFOA and PFOS under electrooxidation conditions is proposed. The process typically begins with the oxidation of the terminal functional group, leading to decarboxylation in PFOA (Eq. (10)) and desulfonation in PFOS (Eq. (18)). This is followed by a stepwise loss of CF_2 units through oxidation (Eq. (11), Eq. (12), Eq. (13) for PFOA and Eq. (19), Eq. (20) and Eq. (21) for PFOS) (Sirés et al., 2014). As the degradation progresses, shorter chain perfluorinated carboxylic acids (for PFOA) or sulfonic acids (for PFOS) are formed as intermediates (Deng et al., 2021; Gar Alalm and Boffito, 2022; Smith et al., 2023). For instance, PFOA degradation may produce perfluoroheptanoic acid (PFHpA) (Eq. (14)), perfluorohexanoic acid (PFHxA) (Eq. (15)), and perfluorobutanoic acid (PFBA) (Eq. (16)), while PFOS degradation may yield perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS) (Eq. (22)), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) (Eq. (23)), and perfluoropentanesulfonic acid (PFPeS) (Eq. (24)) (Smith et al., 2023). These shorter-chain intermediates continue to be oxidized. With sufficient treatment time, complete mineralization to fluoride ions, CO_2 , and

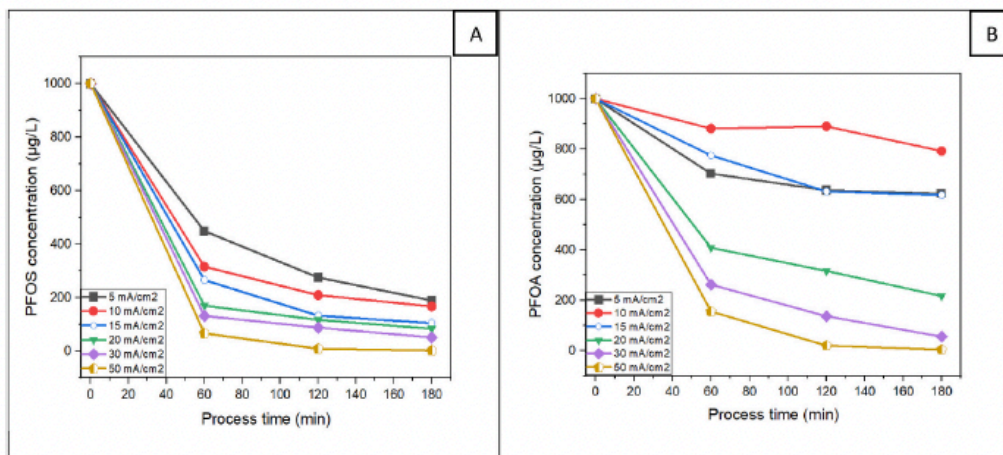
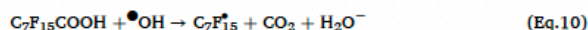


Fig. 9. Electrochemical degradation of PFOS (a) and PFOA (b) in a mixture solution (using PT-Ti₄O₇-Mesh anode); [PFOS]₀ = 0.5 mg/L; [PFOA]₀ = 0.5 mg/L.

sulphate (in the case of PFOS) (Eq. (25) and Eq. (26)) is possible (Deng et al., 2021; Gar Alalm and Boffito, 2022). It's worth noting that the exact pathway and distribution of intermediate products can vary depending on specific electrooxidation conditions, such as electrode material, applied potential, and electrolyte composition.

Proposed mechanism for PFOA (C₇F₁₅COOH) degradation:

Initial decarboxylation:

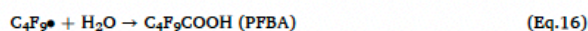
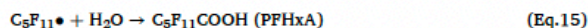
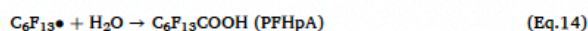


Stepwise loss of CF₂ units:



(This process continues)

Formation of shorter-chain perfluorinated carboxylic acids:

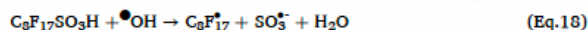


Mineralization:



Proposed mechanism for For PFOS (C₈F₁₇SO₃H) degradation:

Initial desulfonation:

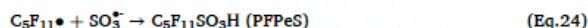
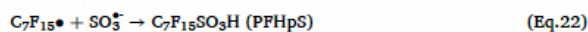


Stepwise loss of CF₂ units:



(This process continues)

Formation of shorter-chain perfluorinated sulfonic acids:



Mineralization:



Since PFOA and PFOS are frequently discovered together at contaminated sites, it is important to understand how they degrade when present in a mixture solution. It's interesting to note that when PFOA and PFOS were present in the same solution and treated with AEO, the rate of PFOS degradation was greatly slowed down. During the first hour of degradation with EO PFOS attend >90% of degradation at the highest current density 50 mA/cm² (Fig. 9A). However, after 1 h of EO PFOA degradation was 80%. Overall, when both are present in the same solution, PFOS breaks down more quickly than PFOA (Yang et al., 2013). This occurrence happens as a result of PFOS having the potential to defluorinate, which causes PFOA to develop during the breakdown process. This causes some of the PFOS to change into PFOA, which may explain why PFOA degrades more slowly overall and why the combined PFOS and PFOA remain in the solution throughout the breakdown process (Fig. 9B) (Kim et al., 2019; Yang et al., 2020).

To further investigate the electrochemical degradation efficiency of

PFOA and PFOS in a separated solution, we calculated the Faradaic efficiency for each compound. The Faradaic efficiency represents the ratio of the actual amount of substance degraded to the theoretical amount that could be degraded based on the charge passed through the system (Panizza and Cerisola, 2009). The following equation was used to determine the Faradaic efficiency (η) of the degradation:

$$\eta = \frac{n \times F \times z}{I \times t}$$

Where n is the number of moles of the species degraded, F is Faraday's constant (96,500 C/mol), and z is the number of exchanged electrons during electrolysis, I is the current intensity in ampere and t is the time in seconds.

The electrochemical degradation of PFOS and PFOA reveals intriguing insights into their removal efficiencies and faradaic efficiencies. The faradaic efficiency for PFOS is 0.0022%, while for PFOA, it is slightly higher at 0.0025%, indicating that only a small fraction of the electrical current is utilized for direct degradation in both cases. Despite these low faradaic efficiencies, the degradation rates are remarkably high, with PFOS achieving a 97% removal rate compared to 91% for PFOA. It is worth noting that, PFOA and PFOS degradation are mainly attributed to anodic oxidation (owing to the formation of hydroxyl radicals on the surface of PT-Ti₄O₇-anode). First, PFOA/PFOS must be transported toward the anode electrode surface, and then be oxidized there. The PFAS degradation may be subjected either to current control or mass transfer control. In fact, at the start of the electrolysis, the PFOA/PFOS concentration was relatively high and accordingly the PFOA/PFOS reduction rate was subjected to current control. As the PFOA/PFOS concentration was lowered to a certain level, the PFAS reduction rate was subjected to the mass transfer control (Panizza et al., 2001). In that case, only a fraction of current intensity (or charge loading) supplied was used to oxidize PFOA/PFOS, while the remaining charge loading was wasted for parasitic reactions (such as of oxygen generation). It was the reason for which the faradaic yields were very low in spite of relatively high percentages of PFOA and PFOS abatements recorded during electrolysis. Overall, these findings highlight the need for further optimization of the electrochemical process to enhance energy efficiency while maintaining high removal rates for these persistent contaminants, as emphasized by (Wang et al., 2020b) in their work on enhanced PFOA degradation.

3.5. Application to real wastewater treatment

The effectiveness of the electro-catalytic oxidation (AEO) process in treating real wastewater effluent contaminated by PFAS (around 8502 µg L⁻¹ of total PFAS) was evaluated at a current intensity of 20 mA/cm² using PT-Ti₄O₇-Mesh anode electrodes and a retention time of 120 min (best conditions determined above in synthetic effluent). The application of these parameters to real wastewater requires careful consideration. The objective was to test the effectiveness of the electrolytic reactor for a mixture of PFAS compounds in real wastewater, along with other co-occurring contaminants. In addition to PFOS and PFOA, the raw wastewater contained different PFAS (PFHx, PFHpS, PFHxSA, PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHpA, FBSA, etc.).

Fig. 10 indicate the percentages of PFAS removal in real wastewater sample after electrochemical treatment. In order to better illustrate and compare the different abatements, two groups of PFAS were defined according to their percentage of degradation. The first group includes PFAS compounds for which more than 20% of degradation was recorded. The second group of PFAS pollutants includes the most difficult degradable compounds with final abatement inferior to 20% (Fig. 11). PFOS and PFOA are included in the first group of PFAS pollutants having more than 20% of degradation (Fig. 10). After an electrolysis time of 120 min, the residual PFOS concentrations decreased from 406 to 28.14 µg/L (86% of PFOS removal), whereas PFOA decreased from 64 to 39

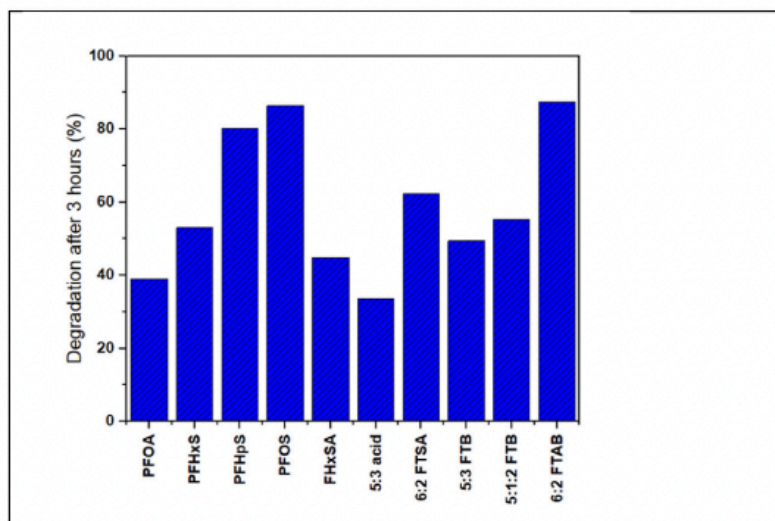


Fig. 10. PFAS compounds exhibiting greater than 20% degradation during electrooxidation treatment.

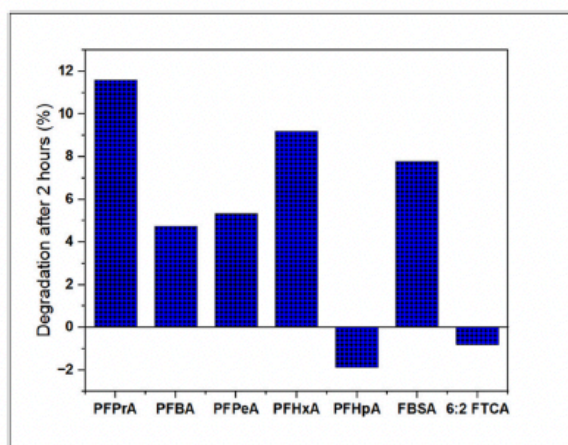


Fig. 11. PFAS compounds exhibiting less than 20% degradation during electrooxidation.

$\mu\text{g/L}$ (39% of PFOA removal). In spite of a mixture of PFAS in real wastewater, the percentage of PFOS degradation was quite the same percentage recorded (86%) in synthetic effluent. By comparison, the percentage of PFOA degradation in real wastewater was 1.6 times lower than that obtained (64%) in synthetic effluent. The competitive reactions did not affect PFOS degradation (compared to PFOA) owing to its molecular structure easier to oxidize.

The high rate of PFOS degradation (86.4%) was consistent with earlier research using comparable electrooxidation process. These works reported that PFOS degradation rates ranging between 88% and 90% (Houtz and Sedlak, 2012; Zhuo et al., 2011). The first group of PFAS pollutants was comprised of PFHpS and 6:2 FTAB for which at least 80% of degradation was recorded. Final abatements ranging between 35% and 60% were also recorded for the following compounds: PFHxS, 5:3 acid, 6:2 FTSA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB. Finally, it is worth noting that the best rates of PFAS degradation in this first group were obtained with perfluoroalkyl sulfonic acid compounds, PFHxS (53.0%), PFHpS (80.2%), and PFOS (86.4%). The observed differences in degradation

rates among various PFAS compounds can be attributed to several key factors. The search results indicate that the molecular structure and functional groups of the PFAS play a crucial role. Perfluoroalkyl sulfonic acids, such as PFOS, PFHxS, and PFHpS, which contain a sulfonate group (SO_3^-) are generally more susceptible to be oxidized compared to carboxylate-based PFAS like PFOA. This is because the sulfonate group can undergo desulfonation reactions during the degradation process, facilitating the further breakdown of the molecule (Hori et al., 2006; Ochoa-Herrera et al., 2008). Additionally, the carbon-sulfur bond in these sulfonic acid compounds requires less energy to degrade than the carbon-carboxylate bond found in PFOA (Ochoa-Herrera et al., 2008).

Fig. 11 presents the second group of PFAS pollutants for which less than 20% of abatement was recorded. The percentages of PFAS degradation varying between 4% and 12% for the following compounds: PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA and FBSA. However, negative abatements were recorded for PFHpA (−1.89%) and 6:2FTCA (−0.82%), indicating that these compounds were formed as by-product during the application of electro-catalytic oxidation (AEO) process (Gomez-Ruiz et al., 2017). The production of byproducts such as 6:2 FTCA and PFHpA emphasises the need for additional research into the processes of degradation and the possible environmental effects of these by-products (Gomez-Ruiz et al., 2017; Kim et al., 2021).

The electrooxidation process demonstrated effectiveness in reducing organic contaminants in wastewater contaminated with PFAS, with COD reduced from 588 mg/L to 468 mg/L (20.4% reduction) and TOC decreased from 180 mg/L to 146 mg/L (18.7% reduction). The similarity in reduction percentages suggests consistent degradation of organic compounds. The Faradaic efficiency for PFOA degradation was exceptionally low, primarily due to the small fraction of the electrical current used for direct PFOA degradation. This low efficiency can be attributed to the complex nature of the wastewater matrix, where multiple competing reactions occur simultaneously (Ma et al., 2015). Analysis revealed the presence of shorter chain perfluorinated carboxylic acids as final transformation products, indicating partial PFOA degradation without complete mineralization. Specifically, the production of by-products such as 6:2 fluorotelomer carboxylic acid (6:2 FTCA) and perfluoroheptanoic acid (PFHpA) was observed. The presence of these compounds provides valuable insights into the degradation pathway of PFOA. For instance, the formation of PFHpA suggests the stepwise removal of CF_2 units from the PFOA molecule, while the presence of 6:2 FTCA indicates potential defluorination processes

occurring during electrooxidation (Godoi et al., 2021). These by-products align with the proposed degradation pathway for PFOA, which involves successive oxidation steps (Zhuo et al., 2012). The fluoride concentration increased from an initial value of 1.03 mg/L to a final value of 2.8 mg/L (2.7 times higher than initially measured in the raw effluent). This increase in fluoride concentration is an indicator of PFAS degradation during the electrooxidation process. The observed rise in fluoride levels can be attributed to the breaking of carbon-fluorine bonds in PFAS molecules, releasing fluoride ions into the solution. This defluorination process is a crucial step in PFAS degradation and is often used as a measure of treatment efficiency. The increase to 2.8 mg/L suggests that a substantial portion of the PFAS compounds were degraded. However, it's important to note that the extent of fluoride release may not directly correlate with complete mineralization of PFAS, as some fluorine-containing intermediates or shorter-chain PFAS may still be present in the treated water. The incomplete mineralization and presence of transformation products highlight the challenges in achieving complete PFAS destruction through electrochemical oxidation. This is particularly evident in complex wastewater matrices, where competing reactions and the presence of other organic compounds can interfere with the degradation process. The low COD and TOC reduction levels observed in our study (20.4% and 18.75%, respectively) further emphasize these challenges, as they indicate that a significant portion of organic compounds, including PFAS and their transformation products, remain in the treated water. It is worth underlying that, in addition to PFAS present in the raw effluent, other pollutants such as surfactants could be found in this type of effluent and they constitute the majority of the COD (Aboulhassan et al., 2006). During electrolysis, COD pollutants can be subjected to two different paths in anodic oxidation: electrochemical conversion or electrochemical combustion (Drogui et al., 2001; Grimm et al., 1998). Electrochemical conversion only transforms the non-biodegradable organic pollutants into biodegradable compounds, whereas electrochemical combustion yields water and carbon dioxide, and no further treatment is then required. To improve the treatment efficiency, future research could focus on optimizing reaction conditions, exploring enhanced catalytic activity, and developing strategies to minimize energy consumption while maximizing PFAS degradation. Additionally, coupling electrochemical oxidation with other treatment methods, such as foam fractionation, may provide a more comprehensive approach to PFAS remediation in contaminated water (Radjenovic and Sedlak, 2015).

4. Conclusion

The electrooxidation (EO) process using a plasma torch Magnéli phase $\text{PT-Ti}_4\text{O}_7$ anode has demonstrated feasibility as a technology for the treatment of water contaminated by PFAS. Using sodium sulphate (Na_2SO_4) at a concentration of 2.86 g/L as the supporting electrolyte and applying a current density of 20 mA/cm^2 during a 2-h electrolysis time ensures a high degradation efficiency of PFAS compounds, reaching up to 86% for PFOS and 64% for PFOA in synthetic water. However, the degradation of PFAS compounds in real wastewater was lower, with a 40% removal rate observed for PFOA. Further research is needed to fully understand the performance and limitations of this EO process using Magnéli phase $\text{PT-Ti}_4\text{O}_7$ anodes for the remediation of PFAS-contaminated waters, particularly in addressing the differences in degradation efficiency between synthetic and real-world wastewater matrix. Likewise, the identification of by-products needs to be rigorously verified and a mechanism of PFOA/PFOS degradation should be proposed. The total organic (TOC) should be measured to evaluate the degradation level and see if PFAS other organic pollutants are completely or partially transformed into water and carbon dioxide.

CRediT authorship contribution statement

Hela Rekik: Writing – original draft, Investigation,

Conceptualization. Loick Pichon: Writing – original draft, Methodology, Investigation. Termeh Teymoorian: Visualization, Validation, Investigation. Hamed Arab: Writing – original draft, Investigation. Sébastien Sauvé: Supervision, Funding acquisition, Formal analysis. My Ali El Khakani: Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. Patrick Drogui: Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships, which may be considered as potential competing interests: Pôle Recherche Innovation Matériaux Avancés (PRIMA) Research and innovation project in advanced materials.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the CREATE-TEDGIEER program, the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Prima-Québec, ALTRA SANEXEN and Rio Tinto.

Abbreviation

AEO	Electro-catalytic oxidation
PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid
XRD	X-ray diffractometer
Ppb	Part per billion.
Min	minutes
PFAS	Per and polyfluoroalkyl substances
BDD	Boron-doped diamond
TiO_{2-x}	Sub-stoichiometric titanium dioxide.
$\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{2n-1}$	The Magnéli phase
$\bullet\text{OH}$	hydroxyl radicals
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Persulphate
DC	Direct current
SEM	Scanning Electron Microscope
Na_2SO_4	Sodium sulphate
RWW	Real WasteWater
COD	chemical oxygen demand.
TOC	Total Organic Carbon
RNO	N, N- Dimethyl-4-nitroso-aniline.
UHPLC-HRMS	Ultra high-resolution Q Exactive Orbitrap mass spectrometry
SnO_2	Tin dioxide
PbO_2	platinum and Lead dioxide

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Aboulhassan, M.A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Baudu, M., 2006. sssss 3, 327–332. <https://doi.org/10.1007/BF03325941>. Int. J. Environ. Sci. Technol.
- Andersson, S., Collén, B., Kuylenstierna, U., Magnéli, A., 1957. Acta Chem. Scand. pdf, 11, pp. 1641–1652.
- Arif, A.F., Balgis, R., Ogi, T., Iskandar, F., Kinoshita, A., Nakamura, K., Okuyama, K., 2017. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO_x). Sci. Rep. 7, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03509-y>.
- Brillas, E., Martinez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Appl. Catal. B Environ. 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- Bruton, T.A., Sedlak, D.L., 2017. Treatment of aqueous film-forming foam by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation. Environ. Sci. Technol. 51, 13878–13885. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03969>.

- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., Voogt, P. De, Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P.J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>.
- Cai, X., Guo, Z., 2021. Influence of Li concentration-dependent diffusion coefficient and modulus hardening on diffusion-induced stresses in anisotropic anode particles. *J. Electrochem. Soc.* 168, 010517. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd82e>.
- Coman, V., Robotin, B., Ilea, P., 2013. Nickel recovery/removal from industrial wastes: a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 73, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.019>.
- Daghrir, R., Drogui, P., Dimboukou-Mpira, A., El Khakani, M.A., 2013. Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere* 93, 2756–2766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.031>.
- Davis, J., Baygents, J.C., Farrell, J., 2014. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. *Electrochim. Acta* 150, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.104>.
- Delegan, N., Daghrir, R., Drogui, P., El Khakani, M.A., 2014. Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *J. Appl. Phys.* 116. <https://doi.org/10.1063/1.4898589>.
- Deng, Y., Liang, Z., Lu, X., Chen, D., Li, Z., Wang, F., 2021. The degradation mechanisms of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) by different chemical methods: a critical review. *Chemosphere* 283, 131168. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131168>.
- Dombrowski, P.M., Karkaria, P., Caldicott, W., Chin, Y., Sadeghi, V., Bogdan, D., Barajas-Rodriguez, F., Chiang, S.Y.D., 2018. Technology review and evaluation of different chemical oxidation conditions on treatability of PFAS. *Remediation* 28, 135–150. <https://doi.org/10.1002/rem.21555>.
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., Rambaud, A., 2001. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31, 877–882. <https://doi.org/10.1023/A:1017588221369>.
- ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SULFIDE IONS IN SYNTHETIC SOUR, 2010.
- Fujii, S., Polprasert, C., Tanaka, S., Lien, N.P.H., Qiu, Y., 2007. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds - a review paper. *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua* 56, 313–326. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.005>.
- Ganiyu, S.O., Oturan, N., Raffy, S., Cretin, M., Esmilaire, R., van Hullebusch, E., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti4O7) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: a case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin. *Water Res.* 106, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.056>.
- Gar Alalm, M., Boffito, D.C., 2022. Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: a critical review. *Chem. Eng. J.* 450, 138352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138352>.
- García-Gómez, C., Drogui, P., Zavitsa, F., Seyhi, B., Gortáres-Moroyoqui, P., Buelna, G., Neira-Sáenz, C., Estrada-Alvarado, M., Ulloa-Mercado, R.G., 2014. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 732, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.032>.
- Godoi, F.C., Prakash, S., Bhandari, B.R., 2021. Final report Final report, Review of 3D printing and potential red meat applications.
- Gomez-Ruiz, B., Gómez-Lavin, S., Diban, N., Boiteux, V., Colin, A., Dauchy, X., Uriaga, A., 2017. Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chem. Eng. J.* 322, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.040>.
- Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115, 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00047-2).
- Guelfi, D.R.V., Brillas, E., Gozzi, F., Machulek, A., de Oliveira, S.C., Sirés, I., 2019. Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight. Identification of oxidation products. *J. Environ. Manag.* 231, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.029>.
- Gusev, A.A., Arvakumov, E.G., Medvedev, A.Z., Masliy, A.I., 2007. Ceramic electrodes based on magneli phases of titanium oxides. *Sci. Sinter.* 39, 51–57. <https://doi.org/10.2298/S050701051G>.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Yamamoto, A., Sano, T., Yamashita, N., Taniyasu, S., Kutsuna, S., Osaka, I., Arakawa, R., 2006. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluoroochemicals using zerovalent iron in subcritical water. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1049–1054. <https://doi.org/10.1021/eo517419>.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>.
- ITRC, 2020. History and use of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) found in the environment history and use of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). ITRC PFAS Fact Sheets 1–4, 2000.
- Kündrebeogo, M., Karimi Estahbanati, M.R., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., 2022. Electrochemical degradation of nanoplastics in water: analysis of the role of reactive oxygen species. *Sci. Total Environ.* 808, 151897. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151897>.
- Kim, H.H., Gilak Hakimabadi, S., Pham, A.L.T., 2021. Treatment of electrochemical plating wastewater by heterogeneous photocatalysis: the simultaneous removal of 6: 2 fluorotelomer sulfonate and hexavalent chromium. *RSC Adv.* 11, 37472–37481. <https://doi.org/10.1039/d1ra06235b>.
- Kim, T.H., Lee, S.H., Kim, H.Y., Doudrick, K., Yu, S., Kim, S.D., 2019. Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants. *Chem. Eng. J.* 361, 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.195>.
- Kisliyi, A., Moroz, I., Guliaeva, V., Prokhorov, Y., Klevtsova, A., Mareev, S., 2023. Electrochemical oxidation of organic pollutants in aqueous solution using a Ti4O7 particle anode. *Membranes* 13. <https://doi.org/10.3390/membranes13050521>.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., Mitome, H., 2003. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* 10, 149–156. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(03\)00084-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1).
- Kumar, A., Pan, S.-Y., 2020. Opportunities and challenges of electrochemical water treatment integrated with renewable energy at the water-energy nexus. *Water-Energy Nexus* 3, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.03.006>.
- Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z., 2013. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy* 2, 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- Le, T.X.H., Haflich, H., Shah, A.D., Chaplin, B.P., 2019. Energy-efficient electrochemical oxidation of perfluoroalkyl substances using a Ti4O7 reactive electrochemical membrane anode. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 504–510. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00397>.
- Lee, Y.C., Lo, S.L., Chiuhe, P. Te, Chang, D.G., 2009. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. *Water Res.* 43, 2811–2816. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.052>.
- Li, L., Wang, Y., Huang, Q., 2021. First-Principles study of the degradation of perfluorooctanesulfonate and perfluorobutanesulfonate on a magneli phase Ti4O7 anode. *ACS ES T Water* 1, 1737–1744. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00086>.
- Li, X., Zhu, A.L., Qu, W., Wang, H., Hui, R., Zhang, L., Zhang, J., 2010. Magneli phase Ti4O7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* 55, 5891–5898. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.041>.
- Liang, S., Lin, H., Yan, X., Huang, Q., 2018. Electro-oxidation of tetracycline by a Magneli phase Ti4O7 porous anode: kinetics, products, and toxicity. *Chem. Eng. J.* 332, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.109>.
- Liborio, L., Harrison, N., 2008. Thermodynamics of oxygen defective Magneli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77, 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104104>.
- Lin, H., Niu, J., Ding, S., Zhang, L., 2012. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water Res.* 46, 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.053>.
- Lin, H., Niu, J., Liang, S., Wang, C., Wang, Y., Jin, F., Luo, Q., Huang, Q., 2018. Development of macroporous Magneli phase Ti4O7 ceramic materials: as an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances. *Chem. Eng. J.* 354, 1058–1067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.210>.
- Lin, M.H., Bulman, D.M., Remucal, C.K., Chaplin, B.P., 2020. Chlorinated byproduct formation during the electrochemical advanced oxidation process at Magneli phase Ti4O7 electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12673–12683. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03916>.
- Ma, Q., Liu, L., Cui, W., Li, R., Song, T., Cui, Z., 2015. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Yb-doped Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anodes and determination of the optimal conditions. *RSC Adv.* 5, 84856–84864. <https://doi.org/10.1039/c5ra14299g>.
- Muff, J., Bennedsen, L.R., Søgaard, E.G., 2011. Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *J. Appl. Electrochem.* 41, 599–607. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0268-1>.
- Nanchaiah, Y.V., Venkata Mohan, S., Lens, P.N.L., 2015. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review. *Bioresour. Technol.* 195, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.058>.
- Nayak, S., Chaplin, B.P., 2018. Fabrication and characterization of porous, conductive, monolithic Ti4O7 electrodes. *Electrochim. Acta* 263, 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.034>.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N.E., Wysocki, V.H., Field, J.A., 2008. Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3260–3264. <https://doi.org/10.1021/es702842q>.
- Oturan, N., Ganiyu, S.O., Raffy, S., Oturan, M.A., 2017. Sub-stoichiometric titanium oxide as a new anode material for electro-Fenton process: application to electrocatalytic destruction of antibiotic amoxicillin. *Appl. Catal. B Environ.* 217, 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.062>.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Cominelli, C.H., 2001. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206–214. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00398-9).
- Park, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W., 2013. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 15, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>.
- Pica, N.E., Funkhouser, J., Yin, Y., Zhang, Z., Ceres, D.M., Tong, T., Blotvogel, J., 2019. Electrochemical oxidation of hexafluoropropylene oxide dimer acid (GenX): mechanistic insights and efficient treatment train with nanofiltration. *Environ. Sci. Technol.* 53, 12602–12609. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03171>.
- Radjenovic, J., Sedlak, D.L., 2015. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11292–11302. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>.

- Rao, Y.F., Qu, L., Yang, H., Chu, W., 2014. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *J. Hazard Mater.* 268, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.010>.
- Rekić, H., Arab, H., Pichon, L., El Khakani, M.A., Drogui, P., 2024. Per- and polyfluoroalkyl (PFAS) eternal pollutants: sources, environmental impacts and treatment processes. *Chemosphere* 358, 142044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142044>.
- Särkkä, H., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment - a review. *J. Electroanal. Chem.* 754, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.016>.
- Silva Barni, M.F., Doumic, L.L., Procaccini, R.A., Ayude, M.A., Romeo, H.E., 2020. Layered platforms of Ti407 as flow-through anodes for intensifying the electro-oxidation of bentazon. *J. Environ. Manag.* 263. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110403>.
- Simonsen, M.E., Muff, J., Bennedsen, L.R., Kowalski, K.P., Søgaard, E.G., 2010. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 216, 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.008>.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.
- Smith, J.R., Walsh, F.C., Clarke, R.L., 1998. Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex® materials. *J. Appl. Electrochem.* 28, 1021–1033. <https://doi.org/10.1023/A:1003469427858>.
- Smith, S.J., Lauria, M., Ahrens, L., McClellan, P., Hollman, P., Bjälkefur Seroka, S., Hamers, T., Arp, H.P.H., Wiberg, K., 2023. Electrochemical oxidation for treatment of PFAS in contaminated water and fractionated foam—A pilot-scale study. *ACS ES T Water* 3, 1201–1211. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00660>.
- Tsang, W., Burgess, D.R., Babushok, V., 1998. On the incinerability of highly fluorinated organic compounds. *Combust. Sci. Technol.* 139, 385–402. <https://doi.org/10.1080/00102209808952095>.
- Walsh, F.C., Wills, R.G.A., 2010. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes. *Electrochim. Acta* 55, 6342–6351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.011>.
- Wang, G., Liu, Y., Ye, J., Lin, Z., Yang, X., 2020a. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti407 anode. *Chemosphere* 241, 125084. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125084>.
- Wang, J., Li, T., Zhou, M., Li, X., Yu, J., 2015. Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors. *Electrochim. Acta* 173, 698–704. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.135>.
- Wang, K., Huang, D., Wang, W., Ji, Y., Niu, J., 2020b. Enhanced perfluorooctanoic acid degradation by electrochemical activation of peroxymonosulfate in aqueous solution. *Environ. Int.* 137, 105562. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105562>.
- Wang, Y., Pierce, R.D., Shi, H., Li, C., Huang, Q., 2020c. Electrochemical degradation of perfluoroalkyl acids by titanium suboxide anodes. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6, 144–152. <https://doi.org/10.1039/c9ew00759h>.
- Wang, Yaye, Li, L., Wang, Yifei, Shi, H., Wang, L., Huang, Q., 2022. Electrooxidation of perfluorooctanesulfonic acid on porous Magnéli phase titanium suboxide Anodes: impact of porous structure and composition. *Chem. Eng. J.* 431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133929>.
- Watanabe, M., 2009. Raman spectroscopy of charge-ordered states in Magnéli titanium oxides. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 6, 260–263. <https://doi.org/10.1002/pssc.200879898>.
- Watanabe, M., Ueno, W., 2006. Raman study of order-disorder transition of bipolarons in Ti 407. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 3, 3456–3459. <https://doi.org/10.1002/pssc.200672162>.
- Xu, B., Sohn, H.Y., Mohassab, Y., Lan, Y., 2016. Structures, preparation and applications of titanium suboxides. *RSC Adv.* 6, 79706–79722. <https://doi.org/10.1039/c6ra14507h>.
- Yang, L., He, L., Xue, J., Ma, Y., Xie, Z., Wu, L., Huang, M., Zhang, Z., 2020. Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: review on influences, mechanisms and prospective. *J. Hazard Mater.* 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>.
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y., Liang, X., 2013. Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation. *PLoS One* 8, 6–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0074877>.
- Zaky, A.M., Chaplin, B.P., 2013. Porous substoichiometric TiO2 anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6554–6563. <https://doi.org/10.1021/es401287e>.
- Zhang, Y., Moores, A., Liu, J., Ghoshal, S., 2019. New insights into the degradation mechanism of perfluorooctanoic acid by persulfate from density functional theory and experimental data. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8672–8681. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00797>.
- Zhu, R., Liu, Y., Ye, J., Zhang, X., 2013. Magnéli phase Ti407 powder from carbothermal reduction method: formation, conductivity and optical properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24, 4853–4856. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1487-5>.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., Wang, B., Zhang, T., Yu, G., 2012. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* 77, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.145>.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., Yu, G., 2011. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO2-Sb-Bi anode. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2973–2979. <https://doi.org/10.1021/es102454z>.