UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE - EAU TERRE ENVIRONNEMENT

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DE MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS EN TIO_2 POUR LA DÉGRADATION PHOTO(ÉLECTRO)CATALYTIQUE DU PARAQUAT

Par

Cédric Marien

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Doctorat en sciences de l'eau

Juillet 2017

©Droits réservés de Cédric Marien, 2017

Cette thèse intitulée

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DE MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS EN TIO_2 POUR LA DÉGRADATION PHOTO(ÉLECTRO)CATALYTIQUE DU PARAQUAT

et présentée par

Cédric Marien

a été évaluée par un jury composé de

Mr. Didier Robert, directeur de thèse, université de Strasbourg

Mr. Patrick Drogui, directeur de thèse, I.N.R.S. - E.T.E.

Mr. Nicolas Alonso-Vante, Rapporteur, université de Poitiers

Mme. Anne Galarneau, Rapporteur, université de Montpellier

Mr. Nicolas Keller, Examinateur interne, université de Strasbourg

Mr. My Ali El Khakani, Examinateur interne, I.N.R.S. – E.M.T.

Mr. Bruno Azambre, Examinateur externe, université de Lorraine

Résumé

L'apparition de polluants organiques dans les eaux est un problème d'ordre mondial qui atteint à la fois la santé de l'homme ainsi que divers écosystèmes. De nombreux composés organiques d'origine humaine (pesticides, herbicides, produits pharmaceutiques, plastifiants...) sont persistants dans l'environnement et peuvent résister aux filières de traitement des eaux. De nouveaux procédés doivent ainsi être développés et intégrés aux filières existantes afin de garantir un impact minime de l'homme sur l'environnement. Les procédés d'oxydation avancée sont à l'heure actuelle très étudiés pour leur aptitude à produire le radical hydroxyl $OH^{\cdot}$, un oxydant puissant capable de dégrader les polluants organiques persistants. Parmi ces procédés, la photocatalyse est très étudiée avec des nanomatériaux en dioxyde de titane. Ce doctorat a pour objectif d'optimiser l'efficacité de traitement photocatalytique grâce au développement de deux procédés différents. Le premier procédé consiste en l'étude d'un réacteur photocatalytique comprenant des mousses alévolaires en SiC recouvertes de TiO_2. Plusieurs paramètres ont été étudiés : le nombre de lampes, la température, la concentration en polluant (paraquat, herbicide) et la stabilité mécanique des mousses. Ensuite, les sous-produits de dégradation ont été identifiés. Par ailleurs, le second procédé développé vise à améliorer la séparation des paires électrons-trous en appliquant une différence de potentiel, on parlera alors de traitement photoélectrocatalytique. Dans ce cas, le photocatalyseur doit être immobilisé sur une surface conductrice. Ceci a été réalisé via la méthode de synthèse par anodisation électrochimique produisant des nanotubes de TiO_2 sur un support en Ti. Plusieurs paramètres ont alors été étudiés afin de réaliser des électrodes de grande taille et favoriser le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. Les propriétés photoélectrochimiques des nanotubes ont ensuite été optimisées notamment via la détermination de leur longueur optimale. Par la suite, la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat a mis en évidence qu'une faible différence de potentiel (0,5 à 1 volt) suffit à maximiser la séparation des paires électron-trou. La conductivité de l'électrolyte doit également être suffisamment élevée pour maximiser les performances épuratoires du procédé photoélectrocatalytique.

Mots clés : Photoélectrocatalyse, TiO_2, Synthèse, Polluant, Traitement de l'eau

Abstract

Water contamination by organic pollutants is a worldwide issue that affects human health and ecosystems. Many organic compounds come from human related activities and are found in the environment such as pesticides, pharmaceuticals, plasticizers... Some of them are resistant to current water treatment plants and hence, new processes must be developped to avoid the deletery effects of these pollutants on the environment. Advanced oxidation processes are technologies based on the production of the hydroxyl radical $OH^{\cdot}$, a powerfull oxidant able to destroy organic pollutants. Among these processes, photocatalysis is widely studied with titanium dioxide nanomaterials. The aim of this work was to optimize this photocatalytic technology by using two different approaches. The first approach consists in depositing a thin layer of photocatalyst on a innovative alveolar 3D support for a further integration into a tubular photocatalytic reactor operated under UV-C lightning. At this level, many parameters were optimized/studied : number of lamps, temperature, pollutant's concentration (paraquat, weed killer) and the mechanical stability of TiO_2/SiC foams. Finally, paraquat's by-products of degradation were identified by LC-MS and ion chromatography. On the other side, another approach was developed in order to improve the electron-hole pair separation of the photocatalytic process thanks to a small electrical bias. This electrochemical process is called photoelectrocatalysis. For this purpose, the photocatalyst must be coated on a conductive surface. In this field, TiO_2 nanotubes grown on titanium substrate by electrochemical synthesis in a fluoride media are very promising. Many parameters were thus studied in order to produce large electrodes and favor the upscaling of this technology. Photoelectrochemical properties of TiO_2 nanotubes were then studied and optimized especially concerning nanotube's length. Besides, the photoelectrocatalytic degradation of paraquat evidenced that a small applied bias (0,5 to 1 volt) is enough to ensure an optimal electron-hole separation. It was also demonstrated that the effluent conductivity has a large influence on the photoelectrochemical performances.

Keywords : Photoelectrocatalysis, TiO_2, Synthesis, Pollutant, Water treatment

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle sous la direction de Didier Robert (université de Strasbourg, France) et de Patrick Drogui (I.N.R.S. - E.T.E., Canada). Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse pour leur incroyable suivi et m'avoir offert la possibilité de voyager que ce soit en Alsace ou au Québec ou de participer à des congrès internationaux. Sans eux, je n'aurais jamais pu arriver à ce niveau de connaissances. Merci à toi Didier, de m'avoir permis d'acquérir une vision globale du domaine de la photocatalyse. Je tiens également à remercier Patrick Drogui pour m'avoir formé au principes du traitement de l'eau potable.

Je voudrais ensuite remercier Thomas Cottineau pour son aide précieuse, ses conseils et son suivi au cours de ma thèse notamment via la rédaction d'articles. Je tiens également à remercier la team Keller pour ses séminaires et séances de questions/réponses très instructives.

Je suis particulièrement reconnaissant envers le personnel des laboratoires de l'INRS-ETE. Mesdames et Messieurs : Stéphane Prémont, Stephane Moise et Julie Perreault pour leur expertise et leurs conseils techniques, leur présence et leur aide.

Je tiens à remercier infiniment tout ceux qui m'ont aidé au cours de la thèse : Ignace, Mouheb, Houeida, Clément Marchal ainsi que Marie Le Pivert pour son travail incroyablement rigoureux lors de son stage à l'I.N.R.S. Je n'oublierai pas Alain Koch et Thierry Romero qui m'ont énormément aidé lors de la réalisation de mes dispositifs expérimentaux.

Mon travail n'aurait pas pu porter ses fruits sans l'aide d'Antonin Azais, Ahmad Dirany, Anne Carabin et Dany Roy. Nos discussions, lors de mon séjour à Québec, m'ont permis de mieux cerner la problématique du traitement des eaux. Finalement, je tiens à remercier mes parents, Dadou et mon Pilou sans qui cette thèse aurait été beaucoup plus difficile. Grand merci !

Table des matières

1 Etude bibliographique **4**

A. Le traitement des eaux 4

a. Eaux potables et eaux usées 4

b. Problématique des polluants organiques persistants 6

c. Les procédés d'oxydation avancée 9

d. La photo(électro)catalyse et le TiO_2 10

B. Synthèse de nanomatériaux en TiO_2 18

a. Synthèse de nanoparticules par voie sol-gel 19

b. Synthèse de nanotubes de TiO_2/Ti par anodisation 25

C. Dégradation photo(électro)catalytique de polluants 32

a. Evolution des méthodes de traitement photocatalytiques 32

b. Photoélectrocatalyse et nanotubes de TiO_2 35

c. Paramètres opératoires pour la photo(électro)catalyse 38

i. Modèle de Langmuir-Hinshelwood 39

ii. Source et intensité UV : soleil ou lampes ? 40

iii. Influence de la différence de potentiel en photoélectrocatalyse 44

d. Influence du pH 44

e. Influence de la conductivité 46

f. Influence de l'oxygène dissous 46

D. But et structure de la thèse 47

a. Hypothèses de travail et objectifs de recherche 47

b. Objectifs de recherche 47

c. Originalité de l'étude 47

2 Méthodes expérimentales **49**

A. Plan du chapitre 49

B. Caractérisation des matériaux 50

a. Microscopie électronique à balayage (MEB) 50

i. Principe de fonctionnement 50
ii. Appareils et conditions d'analyse 52
b. Microscopie électronique à transmission (TEM) 54
i. Principe de fonctionnement 54
ii. Appareils et conditions utilisées 54
c. Diffraction des rayons X 55
i. Principe de fonctionnement 55
ii. Appareil et conditions utilisées 56
d. Mesure de surface spécifique et porosité 56
i. Principe de fonctionnement 56
ii. Appareils et conditions utilisées 60
e. Analyse thermogravimétrique (ATG) 61
C. Dégradation photo(électro)catalytiques 61
a. Le paraquat : polluant et molécule sonde 61
i. Utilisation et toxicité 61
ii. Détection par spectroscopie UV-visible 62
iii. Appareil et conditions utilisées 62
b. Analyse du carbone organique totale 63
c. Analyse des sous-produits par LC-MS/MS 64
d. Analyse des sous-produits par chromatographie ionique 65
e. Photocatalyse en suspension 65
f. Photocatalyse supportée sur les mousses 66
i. Préparation des mousses 66
ii. Réacteur photocatalytique tubulaire pour NP-TiO_2/SiC . . 67
g. Cellule photoélectrochimique pour électrodes NT-TiO_2/Ti 69
i. Cellule photoélectrochimique 69
ii. Mesures de photocourant 70
iii. Dégradation photoélectrocatalytique du paraquat 71

3 Synthèse sol-gel et photocatalyse en suspension **72**

a. Synthèse sol-gel de nanoparticules 72

b. Diffraction des rayons X 73

c. Microscopie électronique en transmission 75

d. Surface spécifique et volume poreux 77

e. Evaluation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules 80

f. Conclusion 84

4 Mousse alvéolaire en SiC et photocatalyse supportée **86**

A. Introduction 86

B. Caractérisation des mousses par MEB 86

C. Photolyse, photocatalyse et minéralisation 87

D. Influence de la température 90

E. Influence de la concentration en paraquat 92

F. Mécanisme de dégradation du paraquat 94

a. Dégradation suivie par spectroscopie UV-visible 97

b. Analyse des sous-produits par LC-MS/MS 98

c. Analyse des sous-produits par chromatographie ionique 102

G. Stabilité mécanique des mousses 102

H. Conclusion 106

5 Nanotubes de TiO_2 **108**

A. Synthèse multi-étapes des nanotubes de TiO_2 108

B. Caractérisation des nanotubes 115

a. Caractérisation par DRX 115

b. Caractérisation par MEB 116

C. Influence du temps d'anodisation sur l'activité photocatalytique 120

D. Optimisation de la cellule électrochimique 122

a. Choix de la contre électrode : Pt vs C 122

b. Paramètres pour le dimensionnement de la cellule d'anodisation . . . 124

E. Synthèse coulométrique 129

a. Introduction 129
b. Changement d'échelle 130
c. Réutilisation de l'électrolyte 132
F. Etude voltampérométrique des électrodes 136
a. Comportement à l'obscurité 136
b. Comportement sous illumination 137
i. Influence de la longueur des nanotubes 140
G. Dégradation photoélectrocatalytique du paraquat 141
a. Influence de la différence de potentiel 142
b. Influence de la conductivité de l'électrolyte 144
H. Conclusion 146

6 Conclusions et perspectives **148**

Introduction

La pollution des eaux est une problématique qui concerne tous les organismes vivants sur terre. Les problèmes liés à la qualité de l'eau sont principalement dûs aux micro-organismes pathogènes qui peuvent provoquer de nombreuses maladies. Cependant, l'apparition de nombreux polluants organiques d'origine humaine ont des effets à plus long terme et induisent des cancers ou malformations notamment via des effets sur le système endocriniens des êtres vivants. Les principaux polluants rencontrés à l'heure actuelle sont les pesticides/herbicides, composés retardateurs de flamme, plastifiants, médicaments... Le principal défi dans le domaine du traitement des eaux est d'arriver à éliminer ces polluants dans les filières de potabilisation ou de traitement des eaux usées. Pour cela de nouveaux procédés doivent être développés.

La photocatalyse avec le système TiO_2/UV est un procédé puissant capable d'éliminer la plupart des composés organiques résistants aux filières actuelles de traitement des eaux. Ce procédé est très étudié à l'ICPEES de l'université de Strasbourg pour le traitement de polluants dans l'air ou dans l'eau. Un procédé photocatalytique innovant a d'ailleurs été développé au sein de ce laboratoire avec des mousses alvéolaires en carbure de silicium recouvertes de nanoparticules de TiO_2. Ces mousses ont l'avantage de permettre d'immobiliser de grandes quantités de TiO_2 par unité de volume et permettent d'irradier une surface importante de photocatalyseur. De plus, les mousses agissent comme un mélangeur statique permettant d'homogénéiser la solution dans le réacteur. Ces propriétés font des mousses en SiC, un matériau prometteur pour la photocatalyse. Des travaux antérieurs réalisés par N. Kouame ont notamment permis de démontrer l'efficacité de ces mousses dans un réacteur tubulaire entouré de lampes UV-A pour le traitement d'effluents en continu.

Dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques du TiO_2, une faible différence de potentiel peut être appliquée et l'on parlera alors d'un procédé photoélectrocatalytique. Ce domaine est étudié dans la littérature notamment avec des électrodes en titane recouvertes

de nanotubes de TiO_2 (NT-TiO_2). La méthode de synthèse des nanotubes est généralement réalisée par anodisation électrochimique d'une feuille de titane en milieu fluoré car elle permet un contrôle précis de leur morphologie (longueur, diamètre). A l'ICPEES, ce procédé est étudié pour la décomposition photoélectrochimique de l'eau. Toutefois, cette technologie est transposable à la décomposition photoélectrochimique de polluants organiques. Cette thématique est d'ailleurs développée à l'I.N.R.S.-E.T.E. dans l'équipe du professeur Patrick Drogui. Le laboratoire de l'I.N.R.S. s'intéresse au développement de procédés pour le traitement des eaux à petite, moyenne et grande échelle notamment via des procédés innovants. Parmi ceux-ci, le développement d'un procédé photoélectrocatalytique est une perspective intéressante et dans ce cadre-là, un projet de collaboration France-Québec a été mis en place et a permis de financer ce travail de recherche.

Ce travail de doctorat s'articule autour du développement des procédés existants (photocatalyse TiO_2/SiC et photoélectrocatalyse NT-TiO_2) afin de pouvoir cerner les avantages et inconvénients de chaque méthode et proposer de nouvelles pistes de recherche dans ces domaines. Un polluant modèle a été choisi afin de pouvoir comparer les procédés, il s'agit de la molécule de paraquat, un herbicide très utilisé dans de nombreux pays.

La thèse se présente en plusieurs chapitres avec tout d'abord une revue de littérature (chapitre 1) abordant les problématiques rencontrées dans le domaine du traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancée, la photo(électro)catalyse ainsi que la synthèse de nanomatériaux en dioxyde de titane. Ensuite, les procédés photo(électro)catalytiques existants seront détaillés puis les objectifs de ce travail seront énoncés.

Le chapitre 2 introduit les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées au cours de la thèse. La partie "Résultats" commence ensuite au chapitre 3 avec la synthèse de nanoparticules de TiO_2 développée par N. Kouame. Cette synthèse sera modifiée via l'ajout d'un agent porogène, le copolymère bloc Pluronic P123. Cette partie est réalisée dans le but de déterminer si cette méthode permet de produire des nanoparticules plus efficaces que le matériau en TiO_2 commercial (P25, Evonik). La caractérisation physico-chimique des nanoparticules

ainsi que leurs propriétés photocatalytiques seront ensuite évaluées puis les nanoparticules les plus efficaces seront choisies et déposées sur des mousses alvéolaires en carbure de silicium (chapitre 4).

Un réacteur photocatalytique tubulaire opéré sous UV-C et intégrant les mousses TiO_2/SiC sera optimisé en fonction des paramètres suivants : nombre de lampes UV-C, impact de la concentration en paraquat et influence de la température du liquide. La stabilité mécanique des mousses sera ensuite évaluée. Le mécanisme de dégradation du paraquat sera également étudié par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse LC-MS ainsi que par chromatographie ionique.

Au chapitre 5, la synthèse de nanotubes de TiO_2 par anodisation électrochimique est développée et optimisée dans le but de produire des électrodes de grande taille avec des nanotubes adhérents de morphologie contrôlée. Les propriétés photoélectrochimiques de ces électrodes seront ensuite étudiées par voltampérométrie cyclique avec l'influence de la longueur des nanotubes et de la source lumineuse sur la densité de photocourant. Par la suite, deux paramètres essentiels seront évalués pour la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat : la tension appliquée ainsi que la conductivité de l'électrolyte.

Enfin, le chapitre 6 "Conclusion" permettra de faire le point sur les résultats obtenus ainsi que les directions futures à prendre dans le domaine du traitement photo(électro)catalytique des eaux contenant des composés récalcitrants.

Chapitre 1: Etude bibliographique

A. Le traitement des eaux

a. Eaux potables et eaux usées

L'eau est une ressource indispensable pour tous les organismes vivants. Dans de nombreux pays, l'eau est potabilisée pour la consommation et traitée avant d'être rejetée dans la nature (voir fig. 1). Malheureusement, selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), environ 1,8 milliards de personnes, en 2016, ont consommé de l'eau contaminée par des matières fécales et par de nombreux pathogènes responsables de maladies telles que la diarrhée, la dysenterie, la typhoïde ou la poliomyélite [1]. Les estimations montrent que chaque année plus de 500 000 décès par diarrhée se produisent suite à la consommation d'eau contaminée [1].

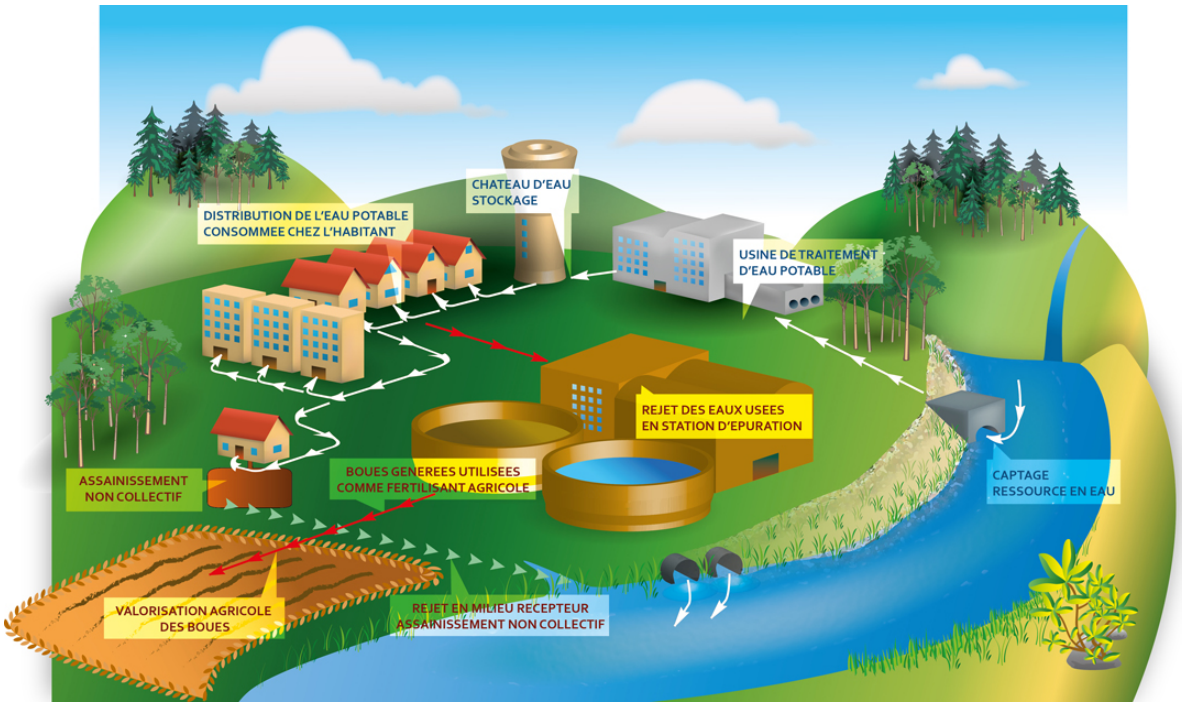


Figure 1 – Le cycle de l'eau de consommation [2].

La potabilisation de l'eau doit respecter les normes bactériologiques et physico-chimiques dépendamment de l'endroit où l'eau est traitée. Au Québec par exemple, les normes sont fixées par le ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les

changements climatiques [3] alors qu'en France la règlementation pour l'eau potable est encadrée par la directive européenne 98/83 du 3 novembre 1998. Bien que chaque pays/continent régule ses propres normes de potabilité, les recommandations fournies par l'OMS [4] sont la référence en ce qui concerne le traitement de l'eau afin de la potabiliser.

Le type de traitement dépendra de la qualité des eaux de surface (rivières, fleuves...). Leur composition se résume à la présence de matières en suspension, de substances dissoutes et de micro-organismes. L'étape la plus importante en potabilisation est la désinfection car les micro-organismes pathogènes ont généralement l'effet le plus néfaste à court terme sur la santé de l'homme. La désinfection est généralement réalisée par chloration car le chlore actif (HClO) est très efficace pour l'élimination des micro-organismes ainsi que pour son effet rémanent dans le réseau de canalisations jusqu'au consommateur. Cependant, le chlore peut réagir avec la matière organique (dissoute ou particulaire) et former de nombreux sous produits chlorés toxiques pour l'homme à moyen terme. C'est pour cette raison qu'il convient d'éliminer un maximum de composés organiques avant l'étape de chloration.

En pratique, la coagulation chimique est très utilisée pour éliminer la matière colloïdale. L'ajout d'un coagulant (chlorure de fer ou d'aluminium) permet déstabiliser la suspension colloïdale présente dans l'effluent à traiter. L'ajout d'un floculant (matrice organique) permettra ensuite de récupérer les matières en suspension via la formation de flocs, séparés par flottation ou décantation. Après ce processus de clarification, l'eau ne contient plus que des substances (in)organiques dissoutes qui peuvent alors être dégradées par une étape de traitement biologique. Une étape d'oxydation chimique, par exemple avec de l'ozone, peut être employée afin d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent avant l'étape de traitement biologique. Finalement, la chloration assure l'effet bactériostatique rémanant indispensable pour véhiculer l'eau dans le réseau de distribution. Il est également possible d'employer des méthodes membranaires même si le coût élevé de ces installations est généralement un frein au développement de cette technologie.

Bien que les étapes de traitement soient semblables entre une usine de potabilisation et une usine d'eaux usées (coagulation/floculation + traitement biologique), la principale différence se situe au niveau du système de désinfection. En effet, dans le cas des eaux usées, la chloration a été interdite à cause de la formation de nombreux sous produits chlorés (organochlorés et trihalométhanes) qui peuvent être toxiques pour l'environnement [3].

Le choix du type d'installation dépend de nombreux facteurs comme la qualité de l'eau à traiter ou les normes fixées par la ville, la région, le pays ou encore le continent. Le principal problème à l'heure actuelle dans les filières de traitement des eaux est que de nombreux composés récalcitrants ne sont pas éliminés : les polluants organiques persistants.

b. Problématique des polluants organiques persistants

Depuis le début de l'ère industrielle, de nombreux polluants organiques sont apparus dans l'environnement (pesticides, engrais, hormones, médicaments, colorants, plastiques...). Bien que certains de ces polluants soient biodégradables, d'autres posent problème car ils résistent aux méthodes de traitement des stations d'épuration, ce sont les polluants organiques persistants (POPs). Ces composés sont des substances chimiques qui s'accumulent dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire et qui présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement.

Afin de lutter contre ces contaminants, la convention de Stockholm a été mise en place pour protéger l'homme et l'environnement. Ce traité a été signé le 22 mai 2001 à Stockholm par 151 pays et est entré en vigueur le 17 mai 2004. La convention de Stockholm a, dans un premier temps, ciblé 12 composés organiques persistants [5] : Aldrine, Dieldrine, Endrine, Chlordane, Heptachlore, Hexachlorobenzène, Mirex, Toxaphène, Biphényles polychlorés, Dioxines et Furanes.

Depuis mai 2010, 9 nouveaux POP se sont ajoutés à la liste [6] : Lindane ; Tétra-, Pentabromodiphényléther, Alpha-hexachlorocyclohexane Chlordécone, Hexa- et Heptabromodiphényléther, Hexabromobiphényle, Bêta-hexachlorocyclohexane, Pentachlorobenzène et le perfluo-

rooctane sulfonique. La liste s'agrandit au fur et à mesure que les analyses en laboratoire révèlent la persistance et la toxicité des composés. Les herbicides et pesticides représentent une source importante de polluants organiques émis par l'homme dans l'environnement. Parmi eux, certains seront très probablement amenés à s'ajouter à la liste des polluants organiques persistants dans les années à venir.

Les phénomène de bioaccumulation et de bioamplification sont tous les deux très préoccupants vis à vis des polluants organiques persistant. En effet, les molécules organiques sont souvent lipophiles et ont tendance à s'accumuler dans les graisses des êtres vivants. Par la suite, la consommation d'aliments riches en polluants mène à la bioamplification au travers de la chaine alimentaire (figure 2). En effet, entre deux espèces d'une chaine alimentaire, il est possible de trouver une différence de concentration de plusieurs ordres de grandeur. Par exemple (voir fig. 2), la concentration en composés biphényles polychlorés (PCB) peut varier d'un facteur 10^6 entre le plancton et le goéland argenté [7]. Bien que les PCBs aient été interdits dans les années 1970, leur présence dans l'environnement est très inquiétante. La norme seuil en vigueur pour les PCBs se trouve entre 20-40 mg/kg et il est inquiétant de remarquer que ce composé est encore à l'heure actuelle retrouvé chez certaines espèces, par exemple en 2017 chez une baleine échouée avec des concentrations de 957 mg/kg [8]. Ceci illustre bien la problématique des polluants organiques persistants et les problèmes liés à leur bioaccumulation et bioamplification au travers de la chaine alimentaire.

Par ailleurs, on retrouve dans les POPs une catégorie de polluants particulièrement préoccupante, les perturbateurs endocriniens. Le sénat français les définit de la façon suivante [10] : "En première approche, on peut définir les perturbateurs endocriniens (PE) comme des substances chimiques d'origine naturelle ou artificielle étrangères à l'organisme qui peuvent interférer avec le fonctionnement du système endocrinien et induire ainsi des effets délétères sur l'individu ou sur ses descendants". Le système endocrinien représente l'ensemble des organes capables de produire des hormones (voir figure 3). Puisque l'homme est au sommet de la chaine alimentaire, il faut s'attendre à retrouver en lui des perturbateurs endocriniens agissant sur les divers organes présentés à la figure 3.

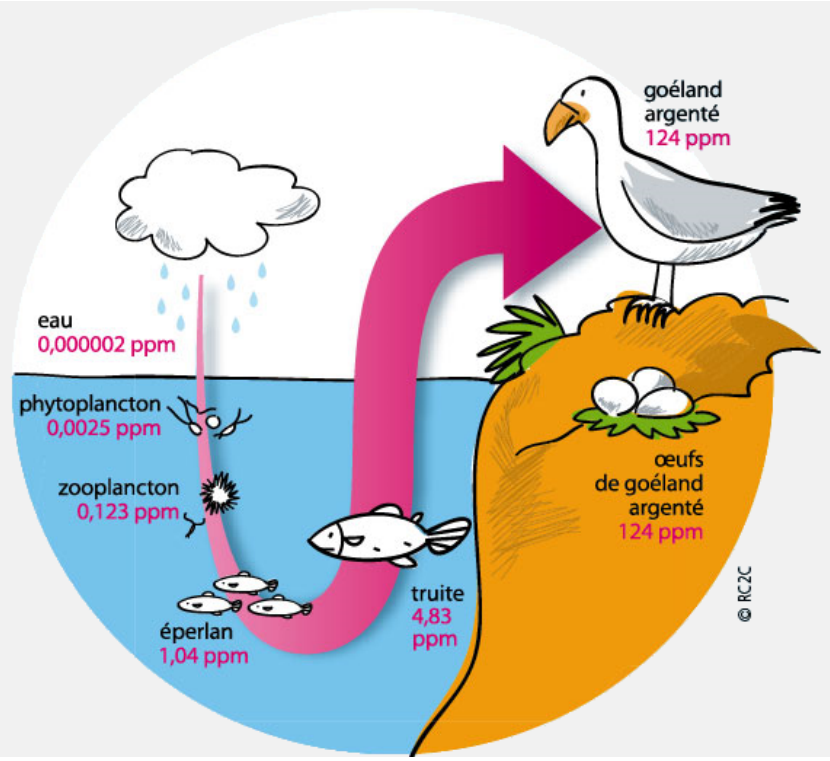


Figure 2 – Schéma représentant le phénomène de bioaccumulation/bioamplification des polychlorobiphényles (agents retardateurs de flammes) [9].

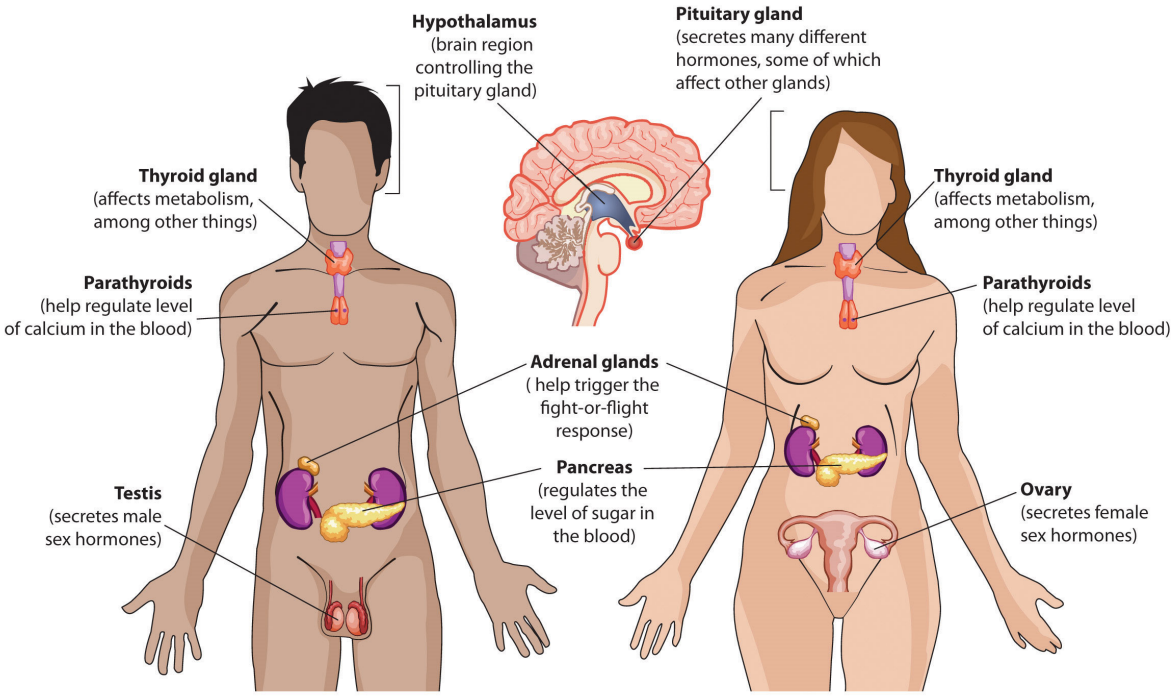


Figure 3 – Organes du système endocrinien chez l'homme et la femme [11].

Les effets des perturbateurs endocriniens ont été mis en évidence sur diverses espèces :

- amincissement des coquilles d'œufs de faucon pélerin (Canada, Russie) provoqué par des additifs retardateurs de flammes (éther alpha-hexabromocyclododécane et diphényliques polybromés) [12]
- diminution de la population d'alligators dans le lac Apopka (Floride) due à des troubles du développement et de la reproduction suite à une exposition à divers contaminants : pesticide (dicofol, contient environ 15 % de DDT), acide sulfurique et autres produits issus de l'agriculture... [13]
- malformations génitales chez les enfants [14] induites par le diéthylstibestrol (DES), un médicament administré aux femmes enceintes dans les années 40 pour empêcher les fausses couches [15]. Ce composé interagit avec le fœtus via le placenta mais aucune étude toxicologique n'a été effectuée avant sa mise sur le marché [15]. Le DES induit également le cancer de l'utérus, 15 à 30 ans après l'exposition in utero [14].

Puisque la plupart des composés organiques persistants ne sont pas dégradés par les filières actuelles de traitement des eaux, de nombreuses recherches se sont portées sur l'utilisation de procédés capables de produire le radical hydroxyl, l'oxydant le plus puissant dans le domaine du traitement des eaux.

c. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la productions du radical OH afin de minéraliser/décomposer la matière organique récalcitrante. En comparaison à d'autres oxydants chimiques, le radical OH a le potentiel rédox le plus élevé (Tableau 1).

Parmi les procédés d'oxydation avancée, on retrouve [16–21] : 1) des procédés couplés comme H_2O_2/UV [22], H_2O_2/O_3 [23] ou O_3/UV [22, 24], 2) le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{3+}) [25], 3) la photocatalyse (TiO_2/UV) [22], 4) l'oxydation électrochimique [26], 5) les rayonnements ionisants (electron-beam) [27], 6) la sonochimie [28], 7) les lampes UV sous vide (Vacuum ultraviolet lamps or VUVs) [22] et 8) le traitement plasma [29, 30].

Couple rédox	Potentiel rédox (V vs ESH)
$OH^{\cdot}/H_2O$	2,8
FeO_4^{2-}/Fe^{3+}	2,20
O_3/O_2	2,07
H_2O_2/H_2O	1,77
$KMnO_4/MnO_2$	1,67
$HClO/Cl^-$	1,48
Cl_2/Cl^-	1,36

Tableau 1 – Potentiel rédox d'oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [16]

Parmi ces procédés, la photocatalyse suscite un grand intérêt car elle permettrait d'employer l'énergie solaire pour activer le processus de dégradation des polluants récalcitrants et ne nécessite pas l'ajout de réactifs (O_3, H_2O_2). Ce procédé est étudié depuis plusieurs dizaines d'années pour la minéralisation de nombreux polluants organiques avec de nombreux semiconducteurs, le principal étant le dioxyde de titane [31–33].

d. La photo(électro)catalyse et le TiO_2

La photocatalyse est basée sur l'illumination d'un semiconducteur avec un rayonnement $h\nu$ d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite E_g (le g désignant le mot "gap" en anglais) afin de produire une transition électronique donnant lieu à la formation d'une paire électron-trou. Cette paire peut ensuite se séparer et réagir avec un accepteur d'électron A et un donneur d'électron D. La figure 4 présente le principe général de la photocatalyse.

Le processus indésirable en photocatalyse est la recombinaison des paires électron-trou en volume ou en surface. Ces recombinaisons sont très affectées par les défauts du réseau cristallin : joints de grains, dislocations ou impuretés [34]. Par conséquent, un matériau avec de nombreux défauts cristallins possèdera une faible activité photocatalytique car peu de paires électron-trou arriveront à l'interface pour réagir avec des espèces donneur/accepteur d'électron.

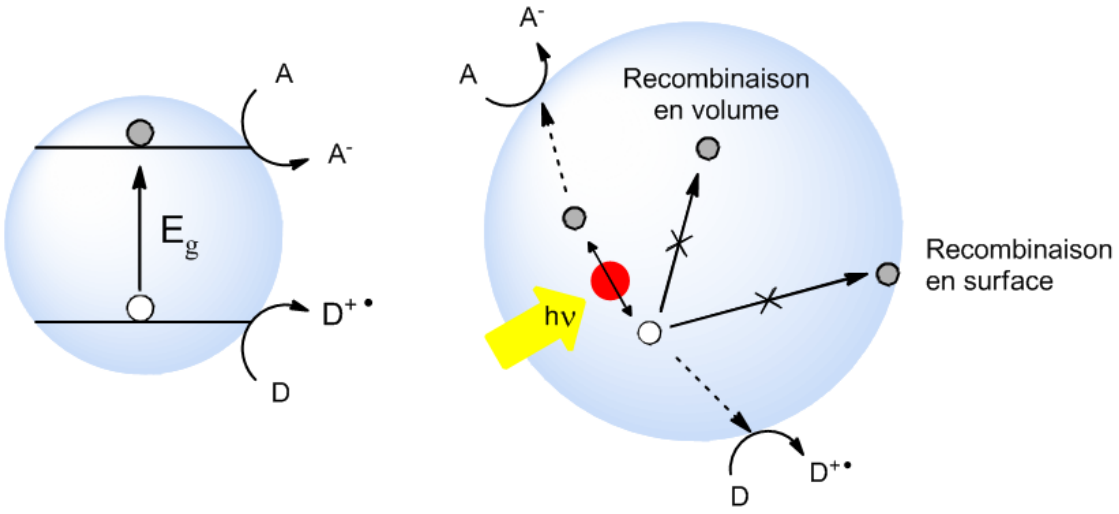


Figure 4 – Principe général de la photocatalyse : l'absorption d'un rayon

Outre la cristallinité du matériau, le choix du semiconducteur est primordial pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la valeur E_g dépendra du matériau choisi. Pour des applications solaires, les matériaux avec une faible valeur E_g seront privilégiés afin d'absorber une large portion du spectre solaire. Pour comparer la valeur E_g (eV) avec la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique λ (en m), il faut employer la relation de Planck-Einstein :

$$E(eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda(m)} = \frac{4,13.10^{-15}(eV.s).299\ 792\ 458(m/s)}{\lambda(nm).10^{-9}} = \frac{1238,14}{\lambda(nm)} \qquad (1.1)$$

avec h la constante de Planck (= 4,13.10^{-15} eV.s), ν la fréquence de la lumière (en Hertz) et c la vitesse de la lumière dans le vide (299 792 458 m.s^{-1}).

Bien que la valeur E_g soit un élément crucial, il faut également situer le couple accepteur/donneur d'électron par rapport au niveau de la bande de conduction/valence. En effet, pour produire le radical OH, il faut que la position de la bande de valence soit suffisamment positive (échelle rédox). Pour mieux comprendre cela, il convient de définir la position des bandes de valence et de conduction sur l'échelle du vide ainsi que sur l'échelle des potentiels rédox.

Les deux échelles divergent par la définition de la valeur du zéro. En effet, la valeur zéro sur l'échelle du vide, exprimée en électronvolt (eV), correspond à l'énergie d'un électron dans le vide alors que l'échelle rédox définit le zéro par rapport à l'électrode standard à hydrogène. En général, les physiciens emploient plutôt l'échelle du vide pour déterminer la position des bandes d'un semiconducteur alors que les chimistes préfèrent travailler avec l'échelle des potentiels rédox pour évaluer la faisabilité d'une réaction. La relation suivante permet de passer directement d'une échelle à l'autre via la constante de Faraday F (= 96 485 A.s/mol) [35] :

$$E(eV) = -F.U(V) - 4,5(eV) \tag{1.2}$$

La position des bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur E_g sont souvent connues pour les semiconducteurs usuels et sont habituellement représentées graphiquement sur les échelles rédox/du vide (voir fig. 5). Ce type de diagramme est très utile pour évaluer la faisabilité d'une réaction entre un donneur D et un trou h^+ ou entre un accepteur A et un électron e^-.

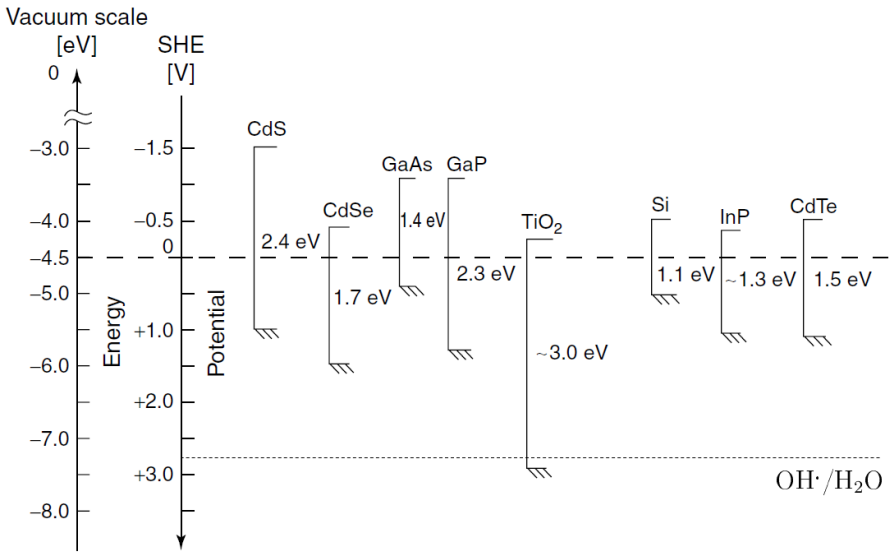


Figure 5 – Représentation de la position des bandes de différents semiconducteurs par rapport à l'échelle du vide [36].

Pour éliminer des polluants récalcitrants par photocatalyse, il faut que le semiconducteur soit capable de produire le radical hydroxyl $OH^{\bullet}_{ads}$ sur la bande de valence via l'oxydation de molécules d'eau par les trous. Pour cela, il faut que la bande de valence soit suffisamment négative sur l'échelle du vide pour produire des trous capables d'oxyder l'eau en radical OH.

La valeur du potentiel rédox de 2,81 V vs ESH du radical OH limite l'emploi de nombreux semiconducteurs [37]. Sur la figure 5, seul le dioxyde de titane est capable de produire cette espèce mais il existe d'autres composés qui ne sont pas référencés dans cette figure comme ZnO ou WO_3. Cependant leur stabilité chimique à différents pH est inférieure à celle du TiO_2 [38]. Par ailleurs, les électrons photogénérés réagissent avec le dioxygène dissous pour former le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$. La production d'espèces oxydantes sur le TiO_2 est détaillée sur la figure 6.

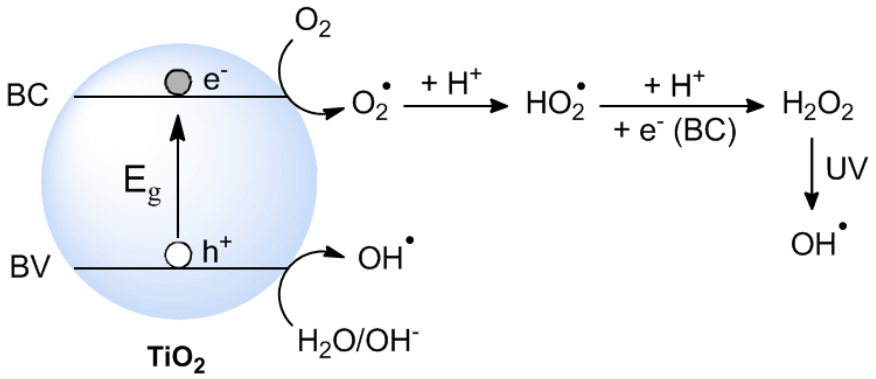


Figure 6 – Mécanisme de formation de radicaux oxydants par photocatalyse en présence de dioxyde de titane [39–43].

En milieu acide (pKa de 4,8, figure 7), le radical superoxyde se protone sous la forme radicalaire $HO_2^{\bullet -}$ [37]. Toutes les réactions de la figure 6 sont reprises sur la figure 7 et exprimées sur l'échelle ESH en fonction du pH avec la position des bandes de valence et de conduction du TiO_2.

Malgré son efficacité, l'inconvénient principal de la photocatalyse reste le problème de recombinaison des paires électron-trou. Une des possibilités pour limiter ces recombinaisons consiste à immobiliser le photocatalyseur sur des électrodes conductrices et appliquer différence de potentiel. Les premiers travaux à ce sujet ont été réalisés en 1972 par Fujishima et Honda [45] avec la décomposition photoélectrochimique de l'eau en H_2 et en O_2 grâce à l'utilisation d'une photoanode en TiO_2 rutile placée sous illumination UV. Par la suite, de nombreux scientifiques ont développé les bases théoriques de la photoélectrochimie [46–50]. Il a par la suite été démontré que la décomposition photoélectrochimique est transposable aux composés organiques et permet leur minéralisation en CO_2 grâce à la production du

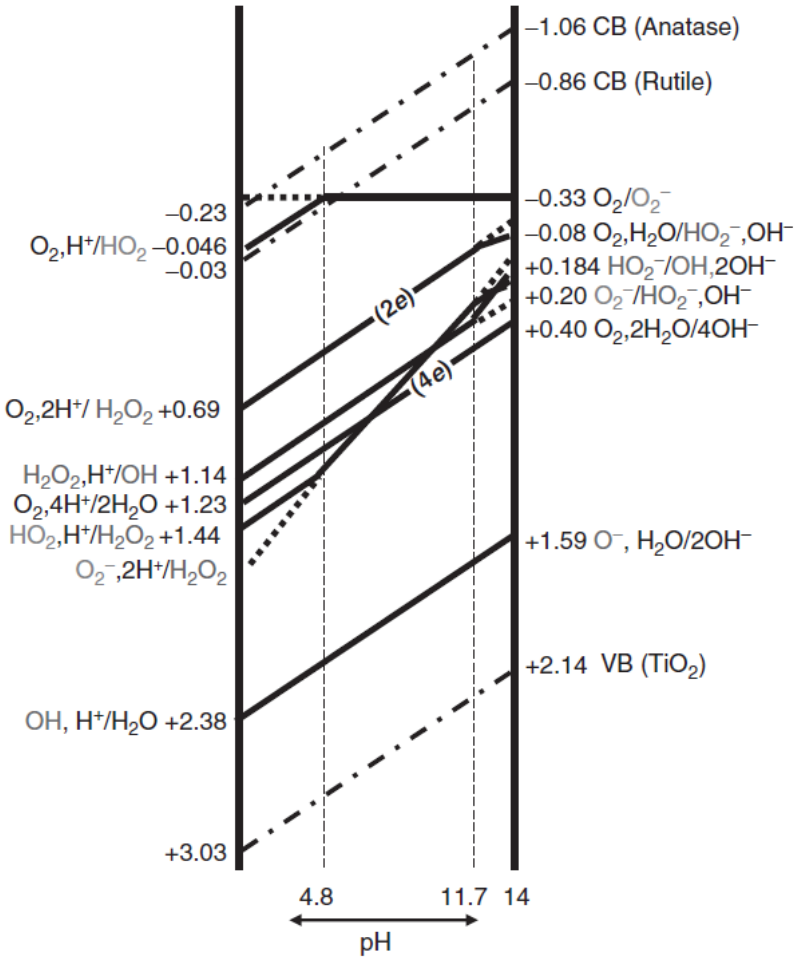


Figure 7 – Influence du pH sur l'énergie des bandes du TiO_2 et sur les réactions rédox à l'interface semiconducteur-électrolyte. Les valeurs sont exprimées sur l'échelle des potentiels ESH [44].

radical hydroxyl. La figure 8 présente le dispositif photoélectrocatalytique comprenant une photoanode (gauche) reliée à un potentiostat et à une contre électrode.

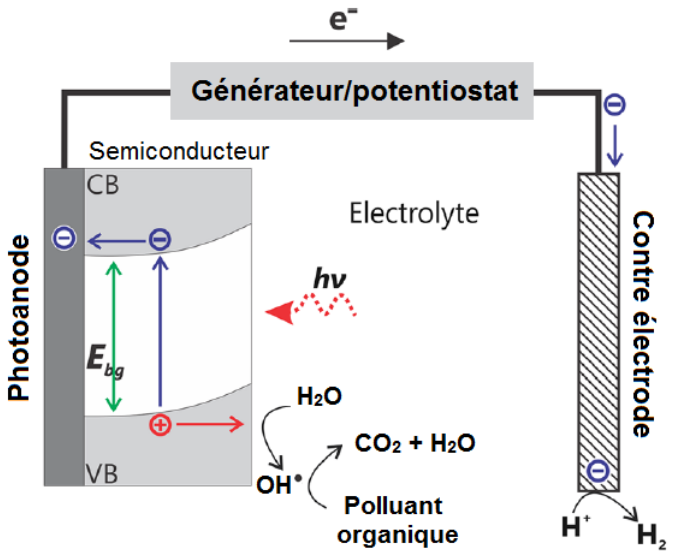


Figure 8 – Mécanisme de formation de radicaux oxydants par photoélectrocatalyse sur une photoanode en dioxyde de titane. [51]

Le TiO_2 par ses propriétés optoélectroniques et sa stabilité chimique, est l'un des semiconducteurs les plus étudiés pour la dépollution de l'eau par photo(électro)catalyse. Ce composé existe sous plusieurs formes cristallines (figure 9) : anatase (quadratique), rutile (quadratique), brookite (orthorhombique) et TiO_2 (B) (monoclinique). Il existe également deux autres phases qui ont été obtenues à partir du rutile sous haute pression [52] : le TiO_2 (II) et le TiO_2 (H). En pratique, on retrouve souvent le TiO_2 sous forme amorphe lorsqu'il vient d'être synthétisé. Un traitement thermique est alors nécessaire pour obtenir la structure cristalline désirée. Les phases cristallines les plus rencontrées en photocatalyse sont l'anatase, le rutile et, dans une moindre mesure, la brookite [53].

La phase rutile est stable thermodynamiquement sur une large gamme de températures alors que l'anatase et la brookite sont métastables. Les principales phases étudiées en photocatalyse sont l'anatase et le rutile pour leur facilité d'obtention ainsi que pour leur activité photocatalytique élevée. Plusieurs facteurs affectent la température de transition de phase mais souvent, la phase anatase apparaitra entre 200 et 500°C alors que la phase rutile est formée au-delà de 600°C [54, 55].

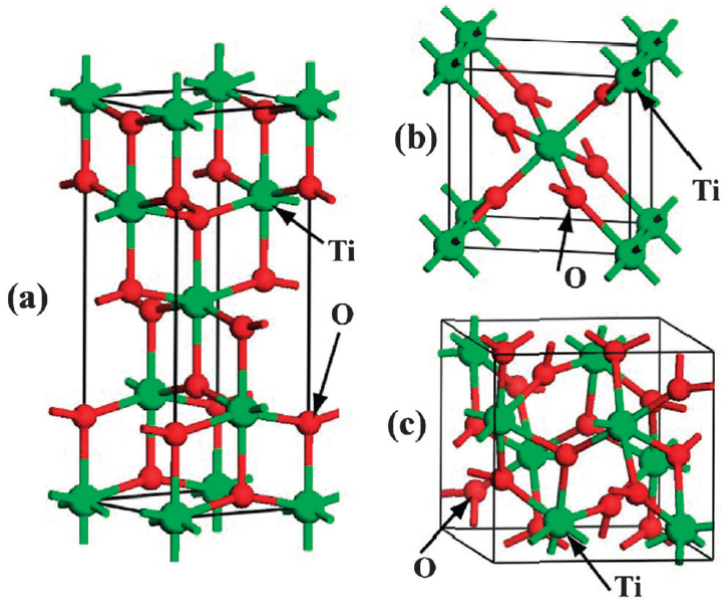


Figure 9 – Structure cristallographique des différentes phases pour du TiO_2 (a) anatase, (b) rutile and (c) brookite [53].

D'un point de vue optique, l'énergie E_g de l'anatase vaut 3,2 eV alors que pour le rutile, elle est de 3 eV [56]. La phase rutile peut donc absorber davantage de photons pour des applications solaires. Malheureusement, la phase rutile est moins active que la phase anatase en photocatalyse. L'étude réalisée par Zhang [53] montre que la nature des transitions électroniques directe ou indirecte est à l'origine de la différence d'activité. La figure 10 présente la structure de bande des phases anatase et rutile. Le rutile et l'anatase se comportent respectivement comme des semiconducteurs à transition directe et indirecte. Par conséquent, les paires électron-trou ont tendance à se recombiner plus rapidement dans la phase rutile. Il a d'ailleurs été démontré que les paires électron-trou peuvent migrer plus efficacement du cœur vers la surface du TiO_2 dans la phase anatase [56]. Ces raisons permettent de mieux comprendre pourquoi la phase anatase est souvent préférée pour des applications en photocatalyse.

L'utilisation de nanomatériaux permet également d'optimiser les propriétés photocatalytiques pour faciliter la séparation des paires électron-trou. En fonction de l'application, le matériau choisi sera une poudre (photocatalyse en suspension) ou un film mince (photocatalyse supportée ou photoélectrocatalyse). La synthèse des nanomatériaux peut être réalisée

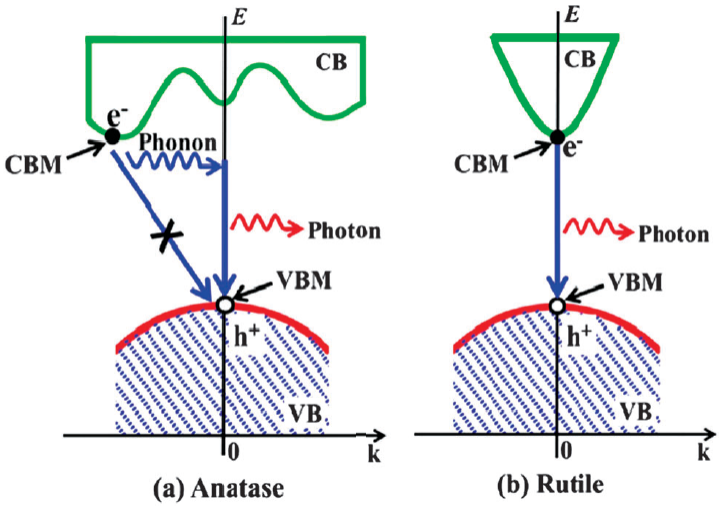


Figure 10 – Comportement des phases anatase et rutile en tant que semiconducteur à bandgap indirect et direct. [53].

de plusieurs façons. Dans ce travail, les méthodes utilisées sont le prolongement de travaux antérieurs réalisés à l'ICPEES à savoir la synthèse de nanoparticules par voie sol-gel (photocatalyse) ainsi que la synthèse de nanotubes de TiO_2 par anodisation (photoélectrocatalyse). L'objectif de la section suivante est de présenter ces deux méthodes de synthèse.

B. Synthèse de nanomatériaux en TiO_2

La synthèse de nano-TiO_2 est très documentée dans la littérature car ce matériau est utilisé dans de nombreuses applications : cellules photovoltaïques à colorant (Cellule Graetzel) [57], supercondensateurs [58], revêtements auto-nettoyants/anti-buée [59], production d'hydrogène [60], dégradation de polluants organiques [61], applications biomédicales [62] ou comme pigment dans les peintures [63].

A l'heure actuelle, le matériau de référence en photocatalyse est le dioxyde de titane P25, un mélange de nanoparticules anatase et rutile, préparé par la société Evonik. La synthèse du P25 consiste à produire un mélange gazeux de $TiCl_4$, d'air et d'hydrogène puis à l'injecter directement dans une flamme à des températures de 1000 - 2400°C pour former les nanoparticules selon la réaction [64] :

$$TiCl_4 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 4HCl \tag{1.3}$$

Si ce genre de méthode est très pratique pour la production massive de nano-TiO_2 , elle ne permet cependant pas un contrôle précis de la taille/morphologie des nanoparticules. Ainsi, parallèlement à cette méthode de synthèse, de nombreuses autres techniques ont été développées [65] :

- méthodes chimiques : sol-gel [66], hydrothermale [67], solvothermale [68], électrochimique [69], micro-émulsion [70], dépôt chimique en phase vapeur [71]...
- méthodes physiques : ion beam sputtering [72], magnetron sputtering [73], laser ablation [74], plasma [75], pyrolyse [76].

Les méthodes de fabrication en phase liquide permettent généralement de mieux contrôler la morphologie du matériau [77]. Il faut cependant prendre en compte certains inconvénients potentiels comme le coût des précurseurs de titane, le temps de synthèse élevé ou la présence d'impuretés carbonées dans le matériau final [77].

Depuis plusieurs années, le laboratoire de l'ICPEES a développé de nombreuses techniques de synthèse [78–80] comme la méthode sol-gel pour la production de nanoparticules ou encore l'anodisation électrochimique pour fabriquer des électrodes de titane recouvertes de nanotubes de TiO_2. Ces deux méthodes de synthèse seront optimisées ici et mises à profit pour des applications en photocatalyse (méthode sol-gel) ou en photoélectrocatalyse (méthode électrochimique).

a. Synthèse de nanoparticules par voie sol-gel

La synthèse sol-gel est une méthode qui a été longuement étudiée car elle permet de produire de nombreux matériaux céramiques nanoparticulaires à température ambiante [81]. Le principe de la synthèse repose sur la formation d'un sol qui est défini comme une suspension colloïdale de nanoparticules solides dans un liquide [82]. La formation de ces nanoparticules provient de l'hydrolyse/condensation d'un précurseur métallique, initialement entouré de ligands organiques. Au cours de la synthèse, le précurseur réagit et se transforme en nanoparticules qui produisent progressivement un réseau tridimensionnel, le milieu devenant un gel. Une étape de séchage permet ensuite d'éliminer les solvants puis un traitement thermique est effectué afin d'obtenir la phase cristalline adéquate en fonction de l'application visée.

Dans le cas de la synthèse sol-gel de nanoparticules de TiO_2, les réactions d'hydrolyse et de condensation permettent de former un réseau polymérique Ti-O-Ti à l'origine de l'augmentation progressive de la viscosité du milieu, la gélification [82].

Hydrolyse du précurseur au titane

$$Ti(OR)_4 + H_2O \longrightarrow HO - Ti(OR)_3 + ROH \tag{1.4}$$

$$Ti(OR)_4 + 4H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4ROH \tag{1.5}$$

Condensation des molécules de $Ti(OH)_4$ pour former un réseau Ti-O-Ti

$$(OR)_3Ti-OH+HO-Ti(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3Ti-O-Ti-(OR)_3+H_2O \quad (1.6)$$

$$(OR)_3-Ti-OR+HO-Ti-(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3Ti-O-Ti-(OR)_3+ROH \quad (1.7)$$

L'élimination des solvants par séchage permet alors d'obtenir une structure appelée xérogel. Dans le but d'obtenir une poudre de nanoparticules cristallines, le xérogel est minutieusement broyé et chauffé à haute température. Le principe de la formation du sol, du gel et du xérogel est présenté dans la figure 11.

Bien que la méthode sol-gel semble simple, de nombreux paramètres peuvent affecter la qualité du produit final : le choix du solvant, le type de catalyse (acide ou basique), le type de précurseur de titane et le type d'agent stabilisateur [84], la principale difficulté étant de contrôler les étapes d'hydrolyse et de condensation.

Le type de catalyse (acide ou basique) affecte le mode de polymérisation. En effet, en milieu acide, la condensation se déroule préférentiellement sur l'extrémité des chaines polymériques provoquant un allongement des chaines avec peu de ramifications. Le réseau est ainsi plus compact et donc plus dense. A l'inverse, en milieu basique, les réactions mènent à la formation d'un réseau branché, moins dense [84].

Le type de précurseur est un choix délicat car sa réactivité affecte directement la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Certains précurseurs, comme le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) sont très réactifs en présence d'eau, notamment en s'hydrolysant avec l'humidité de l'air ambiant. Cependant, il est possible de modifier la réactivité du précurseur organométallique grâce à l'ajout d'agents stabilisateurs qui permettent de ralentir la cinétique d'hydrolyse/condensation du précurseur. Les principaux composés utilisés dans la littérature sont soit des dicétones comme l'acétylacétone ou des acides carboxyliques notamment l'acide acétique [85].

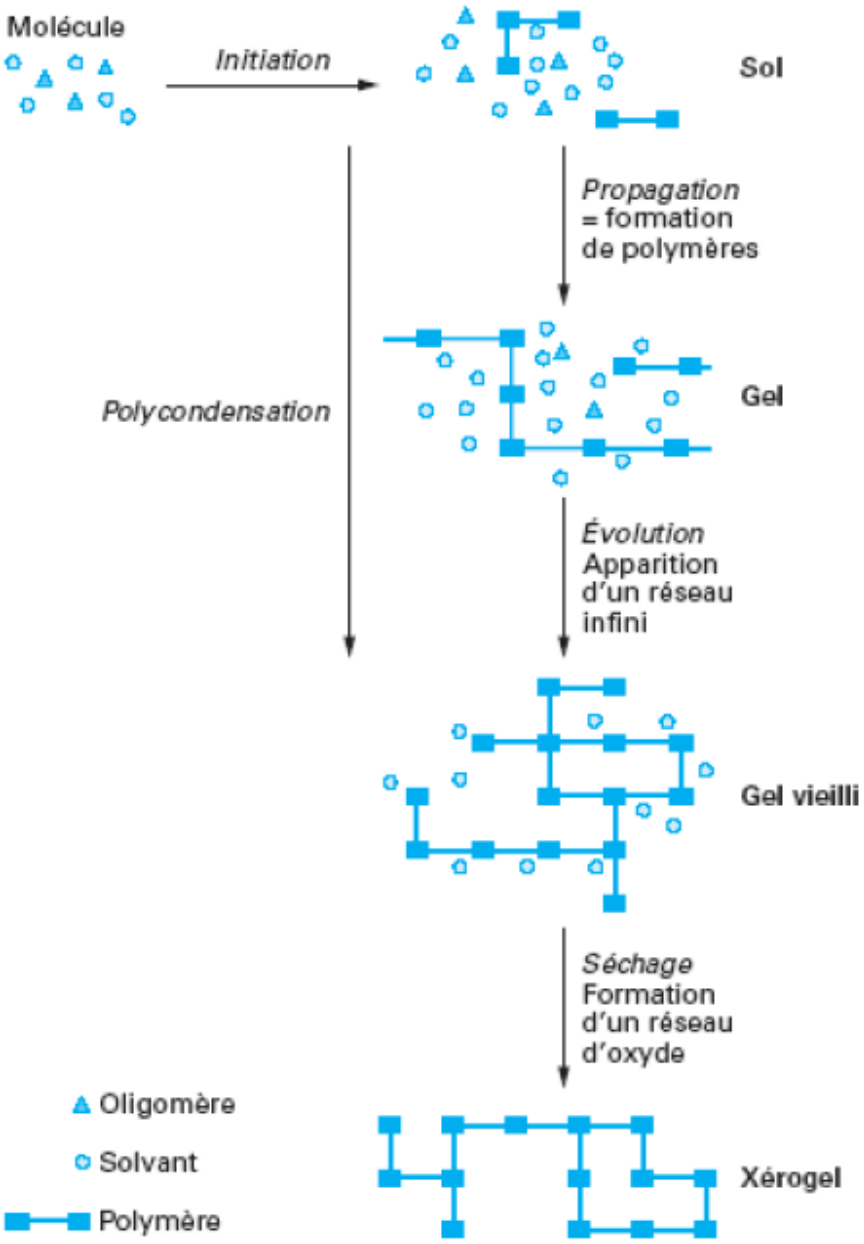


Figure 11 – Etapes du procédé sol-gel [83].

A l'ICPEES, la méthode de synthèse sol-gel a été développée avec le système TTIP-eau-éthanol-acide acétique où ce dernier joue à la fois le rôle de catalyseur acide et d'agent stabilisateur. Ces travaux ont été réalisés par le docteur N. Kouame lors de sa thèse de doctorat [86]. Le mécanisme réactionnel est présenté sur la figure 12 :

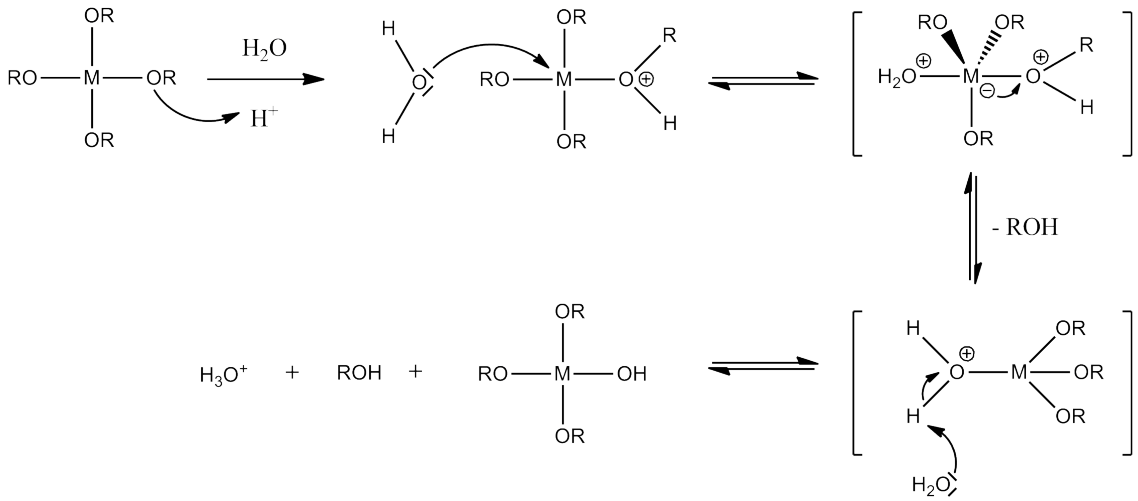


Figure 12 – Mécanisme d'hydrolyse du TTIP en milieu acide.

Dans les travaux de N. Kouame, l'acide acétique a été choisi en tant que catalyseur et agent stabilisateur en se basant sur des études antérieures [87, 88]. En présence d'acide acétique, Doeuff et al. ont observé que le temps de gélation de l'alkoxyde de titane augmente [88] et d'après Livage et al. [87], les groupements -OAc s'hydrolyseraient plus lentement que les groupements -OiPr sur le précurseur de titane. Cette différence de réactivité s'expliquerait par une différence d'encombrement stérique qui modifie le nombre de coordination du titane. En effet, les groupements -OiPr sont très encombrants par effet stérique contrairement aux groupements acétate. Il en résulte qu'avec des groupements -OiPr, le titane est limité à une coordination de IV alors qu'il peut atteindre VI avec les groupements acétates, moins encombrants [87]. Au final, la présence de ligands acétate permet de diminuer la réactivité du précurseur grâce à la chélation plus importante de l'atome métallique central en Ti. Plusieurs modes de chélation par l'acide acétique sont présentés figure 13.

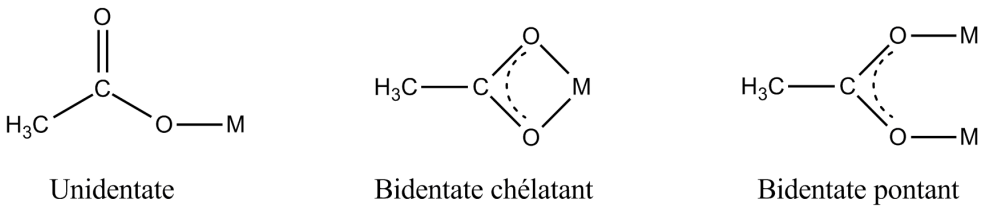


Figure 13 – Modes de chélation possibles par un groupement carboxylique.

Puisque la synthèse de N. Kouame permet un contrôle précis de la cinétique d'hydrolyse et donne lieu à la formation de nanoparticules de TiO_2, il est intéressant d'envisager des méthodes permettant d'améliorer l'activité catalytique de ces nanoparticules. Il existe à l'heure actuelle, plusieurs stratégies dans la littérature :

1. sensibiliser le semiconducteur dans le visible : formation d'une hétérojonction avec un autre semiconducteur, sensibilisation par résonance plasmonique ou (co)dopage par des impuretés [89, 90],
2. ajouter un cocatalyseur métallique pour améliorer les propriétés catalytiques [91],
3. améliorer la réactivité des nanoparticules en modifiant leurs propriétés texturales (surface active, facettes exposées) [92] : porosité, surface active, morphologie (nanoparticules, nanorods, nanotubes, nano-fleurs...)

Ces trois approches peuvent être réalisées en ajoutant un composé supplémentaire dans le milieu sol-gel lors de la synthèse. Dans le cadre de notre étude, il a été choisi de garder le TiO_2 pur afin de faciliter la comparaison entre les matériaux photocatalytiques (nanoparticules de TiO_2) et photoélectrocatalytiques (nanotubes de TiO_2). Les principales méthodes décrites dans la littérature pour modifier le TiO_2 de cette manière consistent à ajouter un agent formant des pores (porogène) au sein du matériau lors de sa croissance ; ce sont les méthodes dites : "hard-" ou "soft-template". Le porogène est ensuite éliminé lors de l'étape de calcination à haute température avec libération de CO_2.

La principale différence entre les méthodes "hard-" et "soft-template" réside dans la rigidité de l'agent porogène. La méthode "hard-template" emploie un matériau rigide au niveau moléculaire qui gardera sa structure tridimensionnelle au cours de la synthèse [93] : billes de

polymère [94], aluminium poreux [95] ou support carboné : nanotubes [96], graphène [97], fibres [98]...

A l'inverse, la méthode "soft-template" emploie des composés qui n'ont pas de structure prédéfinie [93] mais qui sont capables de s'auto-organiser en solution : copolymères bloc [99–101] ou surfactants [102, 103]. Le gros avantage de la méthode "soft-template" est qu'elle ne requiert pas de travailler avec des agents porogènes nanostructurés qui demandent une étape de synthèse au préalable. Les porogènes "soft template" sont généralement des composés simples et disponibles commercialement en grande quantité et à bas coût. La figure 14 permet de mieux se représenter comment un copolymère bloc peut s'auto-organiser au sein du matériau synthétisé pour produire des mésopores dans le matériau final (film mince ou agrégats de nanoparticules).

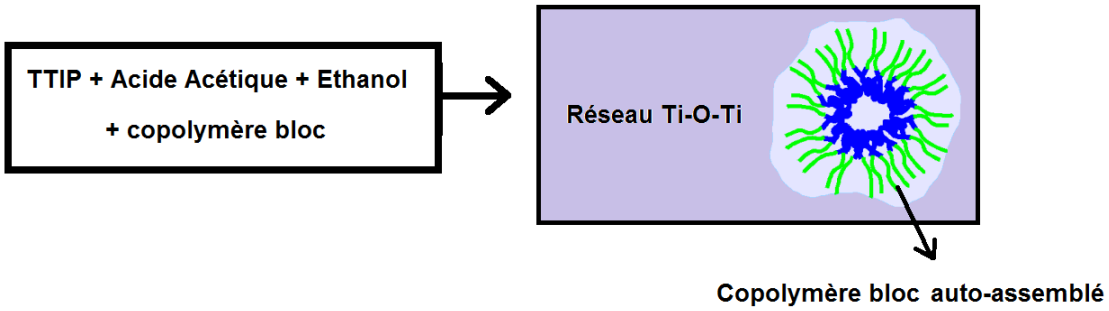


Figure 14 – Formation de mésopores par incorporation d'un copolymère bloc dans la synthèse sol-gel.

Cette approche permet de créer de la mésoporosité dans le matériau final, qu'il soit synthétisé sous forme d'agrégats de nanoparticules ou de film nanoparticulaire supporté [104]. Alors que les agrégats mésoporeux de nanoparticules sont obtenus par un simple broyage du xérogel avant l'étape de calcination, l'élaboration de films minces mésoporeux est plus délicate car elle requiert une étape de déposition (spin-, dip-, spray-coating...) du mélange sol-gel sur un substrat. La difficulté provient du vieillissement progressif du sol-gel qui peut rendre l'étape de dépôt très inhomogène à cause de l'augmentation de viscosité du milieu. Cependant, pour des sols peu visqueux, il est possible de produire des films mésoporeux à partir d'un mélange sol-gel contenant le copolymère bloc Pluronic P-123 de structure $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}OH$ ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) [105].

Il existe également d'autres approches étudiées pour produire des films minces, notamment en développant des techniques de synthèses électrochimiques pour produire des nanotubes de TiO_2 sur substrat en titane.

b. Synthèse de nanotubes de TiO_2/Ti par anodisation

Différentes approches permettent de concevoir des nanotubes de TiO_2, les principales étant l'utilisation d'un template [106], la synthèse hydrothermale [107, 108] ou l'anodisation électrochimique [109]. Cette dernière approche est très séduisante car elle permet de contrôler précisément la morphologie des nanotubes : longueur (temps d'anodisation) et diamètre (voltage) [110]. De plus, contrairement aux autres méthodes, les nanotubes sont directement obtenus sur un substrat conducteur rendant possible des applications en photoélectrocatalyse et permettant de s'affranchir de l'utilisation de poudres nanoparticulaires pulvérulentes dont la toxicité est encore peu connue à l'heure actuelle.

La synthèse électrochimique de nanotubes de TiO_2 est décrite en détail dans de nombreuses revues de littérature [69, 111–114]. Historiquement, la production de nanotubes par anodisation a d'abord été étudiée sur aluminium (en anglais référencé sous le terme "anodic aluminium oxide" AAO). Ce n'est que par la suite que cette méthode de synthèse a été transposée au titane.

La synthèse de nanotubes de TiO_2 est réalisée dans des conditions précises permettant d'atteindre un équilibre entre les réactions de formation et de dissolution du TiO_2. Pour réaliser des nanotubes de TiO_2, un dispositif à deux électrodes (figure 15.A) est généralement employé avec une anode en titane et une cathode non-soluble, souvent en platine. Le milieu contient des ions fluorures qui vont creuser l'intérieur des nanotubes sous l'effet de la différence de potentiel (10-60 volts).

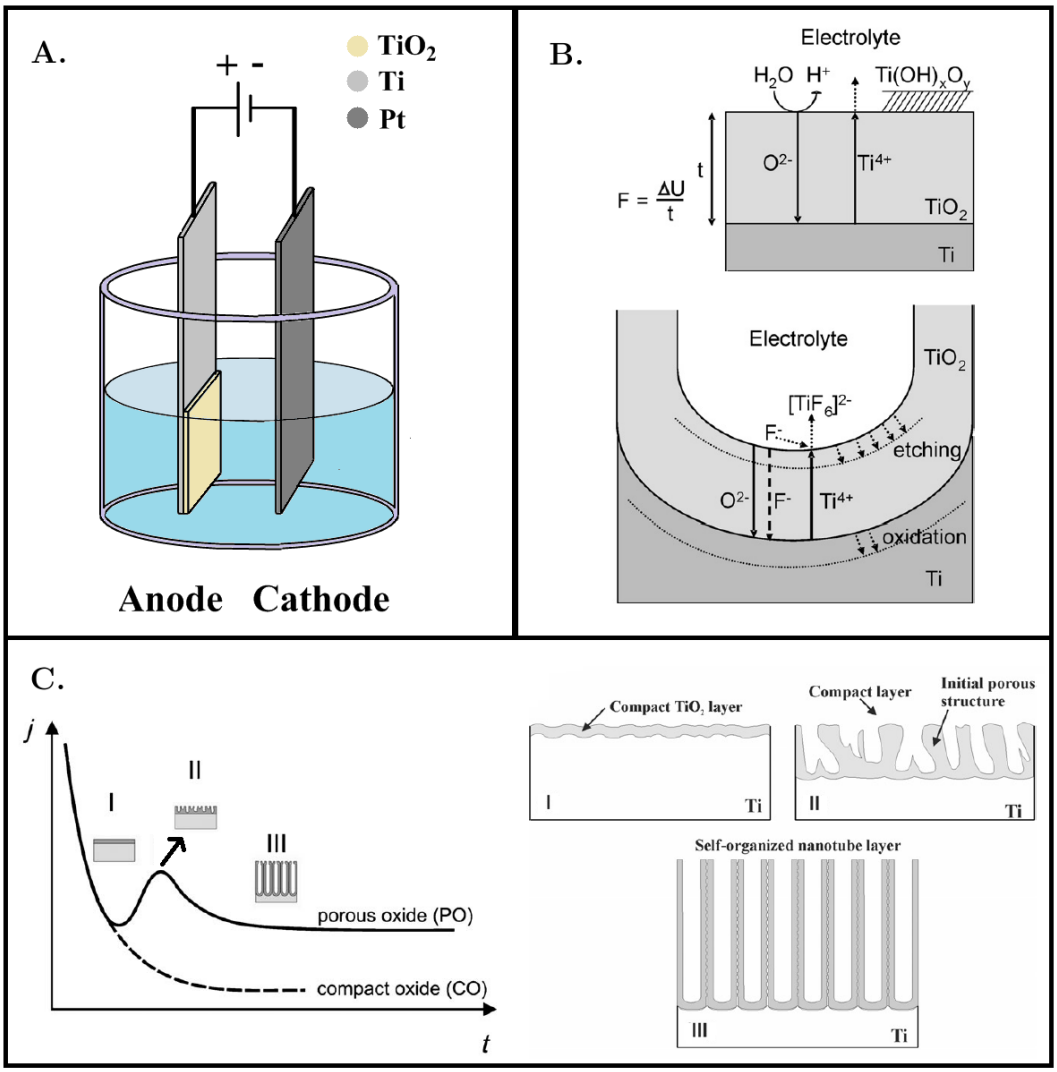


Figure 15 – A. Dispositif à deux électrodes utilisé pour l'anodisation, B. réactions impliquées à l'interface métal-oxyde et C. évolution de la densité de courant j en fonction du temps d'anodisation t [69, 115].

Sous l'effet du champ électrique, la surface du titane s'oxyde et de l'hydrogène est dégagé à la cathode [115] :

$$Ti \longrightarrow Ti^{4+} + 4e^- \tag{1.8}$$

$$Ti + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{1.9}$$

$$4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2 \tag{1.10}$$

La formation du TiO_2, entraine une décroissance exponentielle de la densité de courant j, en mode potentiostatique, à mesure que l'épaisseur d de la couche d'oxyde augmente (étape

I sur la figure 15.C) selon l'équation [116–120] :

$$j = A.exp\,[BE] = A.exp\left[\frac{B\Delta U}{d}\right] \tag{1.11}$$

A et B sont des facteurs dépendant de la température, E représente le champ électrique au travers de la couche d'oxyde et ΔU symbolise la différence de potentiel de part et d'autre de la couche d'oxyde. En présence d'ions fluorures, la couche d'oxyde s'amincit par dissolution et la densité de courant augmente. La réaction de dissolution entraine la libération d'un complexe soluble TiF_6^{2-} [115] :

$$Ti^{4+} + 6F^- \longrightarrow [TiF_6^{2-}] \tag{1.12}$$

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \longrightarrow [TiF_6^{2-}] + 2H_2O \tag{1.13}$$

La croissance des nanotubes est attribuée à l'équilibre entre la production du film d'oxyde par migration des ions O^{2-} et la dissolution du TiO_2 par les fluorures (figure 15.B). Il a d'ailleurs été démontré qu'une couche riche en fluorures se trouve à la base des nanotubes et selon des résultats publiés par Albu et al., son épaisseur serait d'environ 15 nm [121]. Cette couche est formée car les ions F^- migrent deux fois plus vite que les ions O^{2-}, laissant les fluorures emprisonnés dans une couche concentrée à l'interface métal-oxyde [122]. La migration des fluorures est rendue possible au travers du TiO_2 grâce à leur faible rayon atomique (r_{F^-} = 0,119 nm) presque équivalent à celui de O^{2-} (0,126 nm) [122].

D'un point de vue électrochimique (figure 15.C), la croissance des nanotubes se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, en absence de dissolution chimique, le courant décroit exponentiellement (15.C.I). L'ajout d'ions fluorures (0,05 - 0,5 M) au milieu amincit la couche d'oxyde et induit une augmentation du courant avec l'apparition de pores dans la couche d'oxyde (15.C.II). Par la suite, la morphologie tubulaire se dessine et la croissance atteint un régime d'équilibre entre oxydation du Ti et dissolution du TiO_2 ; la densité de courant se stabilise (15.C.III) [69].

Contrôler la morphologie des NT est un réel challenge car de nombreux paramètres interviennent au cours de la synthèse, notamment : 1) l'ajustement de la composition de l'électrolyte (générations d'électrolyte), 2) le voltage, 3) le temps d'anodisation et 4) la température du milieu.

Historiquement, la première génération d'électrolyte a été développée en milieu aqueux contenant de l'acide fluorhydrique (HF) [114]. Ces conditions permettaient d'obtenir des tubes relativement courts (environ 500 nm), peu structurés et avec des irrégularités le long des parois [115,123]. Une seconde génération a alors été développée mais cette fois-ci avec des sels comme NaF, KF ou NH_4F au lieu de HF [123]. Ces conditions plus douces permettent d'obtenir des nanotubes mieux organisés et plus longs (jusqu'à 5 μm) qu'avec la première génération. Avec la troisième génération, des nanotubes beaucoup plus longs (1000 μm) [124], ont pu être synthétisés grâce à l'utilisation d'électrolytes organiques (glycerol, ethylene glycol, DMSO) permettant de réduire la quantité d'eau dans l'électrolyte et de mieux contrôler la vitesse de dissolution des nanotubes [125]. Enfin, il existe une quatrième génération qui a une définition encore ambiguë. En effet, certains auteurs la définisse soit par des procédés multi-étapes pour obtenir un très haut degré d'auto-organisation, par exemple avec une étape d'électropolissage [123,126], soit par le fait que l'électrolyte ne contient plus de fluorures mais d'autres composés comme HCl, H_2O_2, $HClO_4$, de l'acide formique ... [125].

La principale différence entre les générations d'électrolyte a été de diminuer la vitesse de dissolution en utilisant des sels neutres de fluorures et en diminuant la teneur en eau. Ce dernier paramètre a un impact important sur la qualité des nanotubes, comme en témoigne la figure 16. En effet, diminuer la teneur en eau permet d'éliminer un défaut structurel appelé "ribs" observé le long des nanotubes [110]. Cependant, lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'eau dans le milieu ($< 0{,}67$ %), une couche poreuse peut apparaitre à la surface des nanotubes [110]. Ainsi, un ratio intermédiaire entre 0,67 et 6,7% en eau est généralement satisfaisant pour obtenir un compromis entre l'obtention de nanotubes lisses et une couche poreuse quasi-inexistante [110]. La teneur en eau a également un impact sur la longueur des nanotubes [110]. En effet, toutes les synthèses de la figure 16 sont réalisées pendant 3 heures dans un électrolyte

de 3ème génération (glycérol/0,27M de NH_4F) fraichement préparé et il apparait que la longueur des tubes est plus importante lorsque la quantité d'eau est faible.

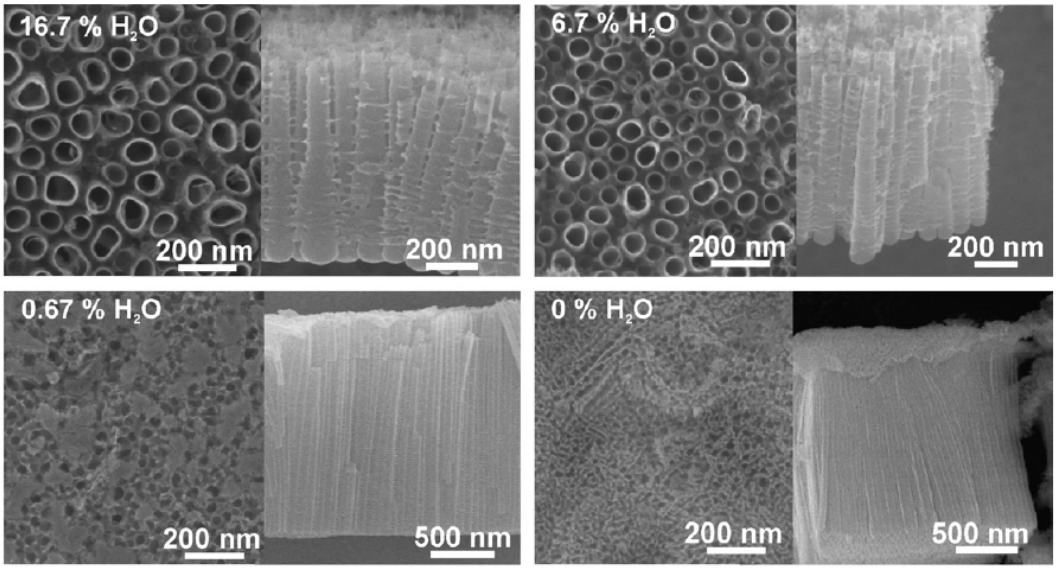


Figure 16 – Comparaison entre a) la première et b) la troisième génération de nanotubes c) vue d'en haut ou d'en bas par microscopie électronique à balayage [110].

D'autre part, la différence de potentiel appliquée lors de la synthèse a une influence considérable sur le diamètre des tubes qui suit linéairement l'augmentation du voltage [110]. Par ailleurs, il est possible d'augmenter la longueur des nanotubes avec un temps d'anodisation plus élevés. Des nanotubes très longs (1000 μm) peuvent d'ailleurs être produits en effectuant une synthèse de 9 jours [124]. Il est intéressant de remarquer que le diamètre interne des nanotubes n'est pas identique entre la partie supérieure (diamètre élevé) et inférieure (petit diamètre). Cette forme en V apparait à cause de la différence de temps d'exposition aux fluorures. En effet, le haut des nanotubes est exposé plus longtemps à l'électrolyte et tend à se dissoudre d'avantage que la base de ceux-ci.

Un autre paramètre essentiel pour contrôler la morphologie des nanotubes est la température de l'électrolyte car elle influence directement la cinétique de dissolution des parois par les fluorures comme le montre la figure 17 [127].

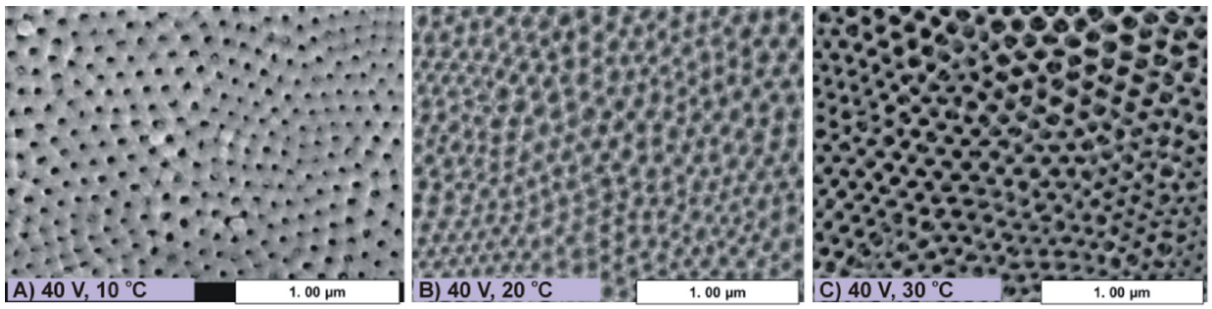


Figure 17 – Synthèse de nanotubes à différentes températures réalisée dans un électrolyte de 3ème génération comprenant de l'éthylène, du NH_4F (0,38 % en masse) et de l'eau (1,79 % en masse) [110].

De plus, la température affecte directement la densité de courant mesurée en mode potentiostatique. En effet, une augmentation de celle-ci améliore la cinétique de dissolution et déplace l'équilibre formation/dissolution du TiO_2. Il en résulte qu'à plus haute température, le courant mesuré lors de la synthèse augmente [127] (voir figure 18).

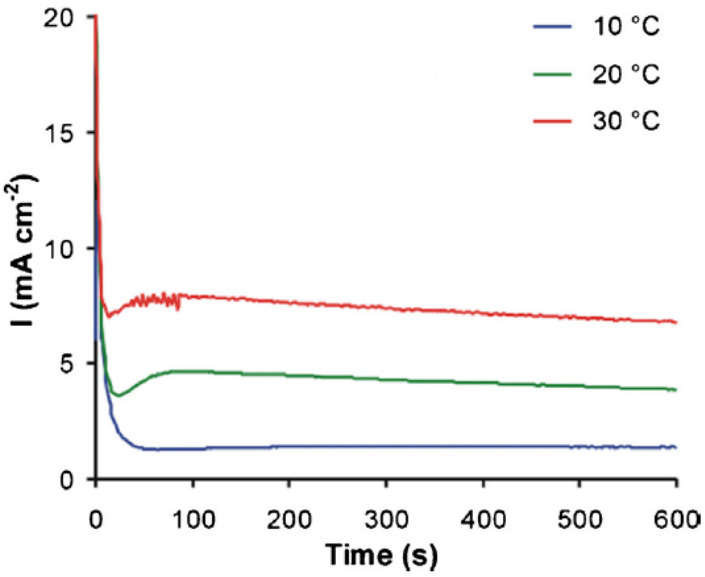


Figure 18 – Densité de courant mesurée lors de la synthèse de nanotubes à trois températures différentes [110].

La dissolution prolongée des nanotubes au sein de l'électrolyte engendre des modifications de composition chimique, notamment un appauvrissement en ions fluorures et en eau mais également une accumulation en ions TiF_6^{2-}. Il a d'ailleurs été démontré que ces changements de composition entrainent une diminution de la densité de courant lors du vieillissement de l'électrolyte (figure 19).

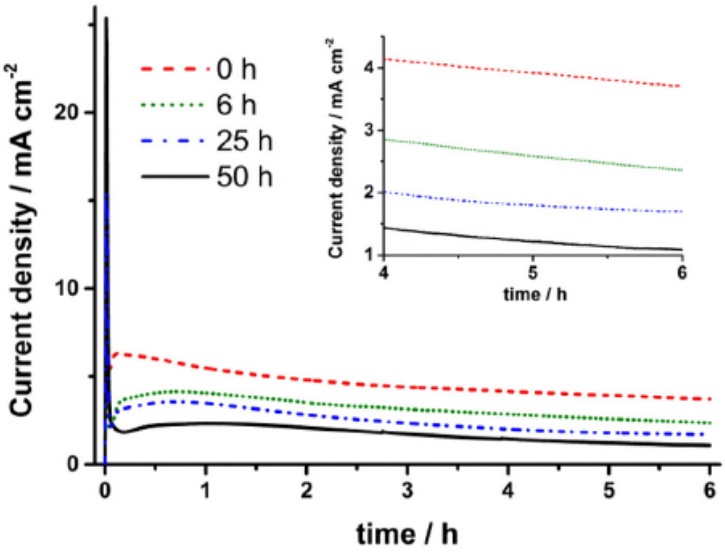


Figure 19 – Densité de courant mesurée lors de synthèses potentiostatiques dans des électrolytes d'âge différent [128].

Il en résulte qu'une synthèse réalisée en mode potentiostatique pendant une durée précise (6h dans le cas de la figure 19) mène à des nanotubes de longueur différentes car la charge totale d'anodisation varie (voir figure 20).

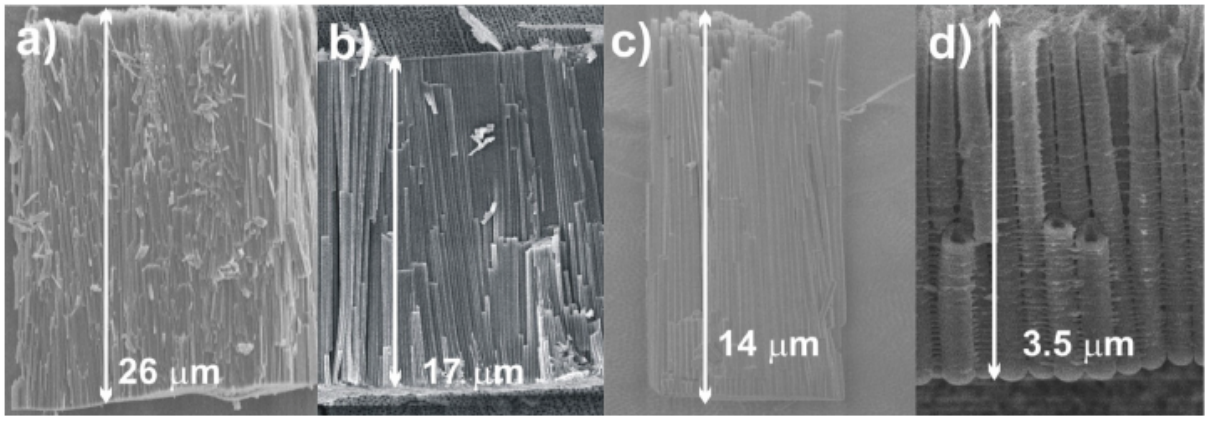


Figure 20 – Image SEM des nanotubes synthétisés dans des électrolytes d'age différent : a) fraichement préparé, b) 6h, c) 25h et d) 50h [128].

C. Dégradation photo(électro)catalytique de polluants

a. Evolution des méthodes de traitement photocatalytiques

La photocatalyse a subit de nombreuses améliorations au fil des années. Initialement (années 80), les suspension de nanoparticules ont été très étudiées [129]. Le plus gros avantage de ce type de système réside dans le transfert de matière efficace qui existe entre le polluant et le photocatalyseur [130]. Malheureusement, la difficulté avec les suspensions est d'arriver à séparer le photocatalyseur du mélange. Le développement de technologies membranaires permettant de séparer le TiO_2 a alors vu le jour (voir figure 21) [131, 132].

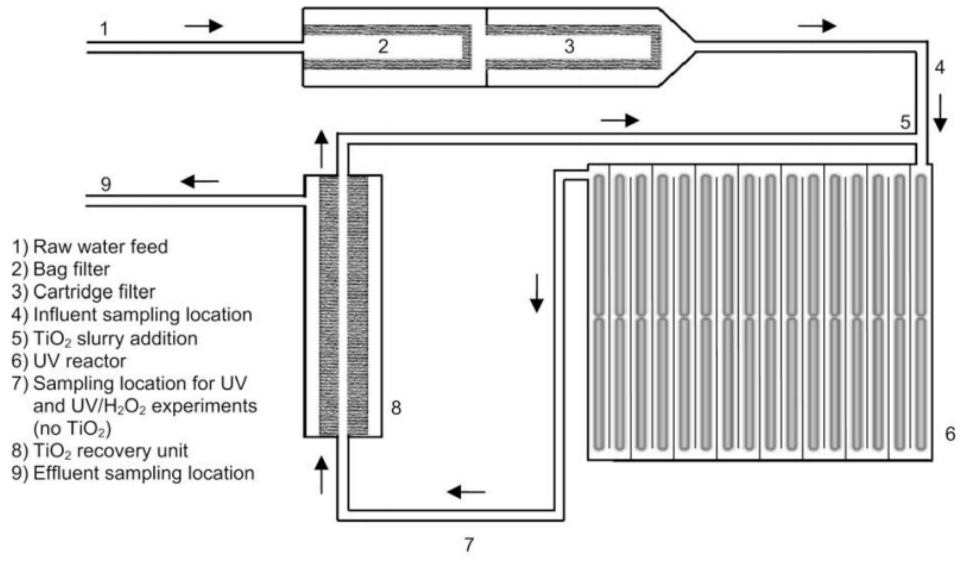


Figure 21 – Schéma général d'un réacteur photocatalytique membranaire avec photocatalyseur en suspension [133].

Bien que l'approche membranaire soit efficace, le coût associé à cette technologie est très élevé [134]. Ainsi, d'autres systèmes ont vu le jour notamment en immobilisant le photocatalyseur sur un support afin de simplifier l'étape de séparation nanoparticules/liquide. Plusieurs géométries de réacteur intégrant des films minces de TiO_2 ont ainsi été étudiées, le plus souvent avec une forme tubulaire ou plane (voir figure 22). La figure 22 montre un réacteur plan utilisé sur la plateforme solaire d'Almeira en Espagne.



Figure 22 – Réacteur photocatalytique pilote avec film mince en TiO_2 [135].

L'inconvénient des films minces sur support plane est de réduire drastiquement la surface de contact entre le polluant et le TiO_2. Pour surmonter cela, des supports tridimensionnels ont été développés : mousses [136], billes [137], sable [138]... Ces structures ont l'avantage de permettre l'immobilisation de grandes quantités de TiO_2 par unité de volume ainsi que d'agir comme des mélangeurs statiques permettant d'homogénéiser le liquide au sein du réacteur [44]. Il existe à l'heure actuelle, de nombreux matériaux supports comme le verre, le carbure de silicium, l'argile, les polymères ou les métaux. Parmi ceux-ci, les mousses alvéolaires en carbure de silicium ont été étudiées au laboratoire de l'ICPEES dans le but d'éliminer des polluants organiques dans l'air ou dans l'eau [86]. La figure 23 présente schématiquement le prototype qui a été développé avec des mousses en carbure de silicium de forme cylindrique recouvertes par un revêtement sol-gel de TiO_2.

Ces mousses en SiC sont préparées par la société SICAT, un fabriquant francais de mousses céramiques et sont dédiées à des applications en catalyse. La synthèse des mousses en carbure de silicium est réalisée grâce à un procédé en trois étapes. Tout d'abord, un template en polyuréthane est imprégné par un mélange composé de noir de carbone, de silicium métallique micronisé et d'un liant. Par la suite, la mousse est séchée une nuit puis traitée à haute température afin d'obtenir la structure en carbure de silicium [86]. Les mousses sont

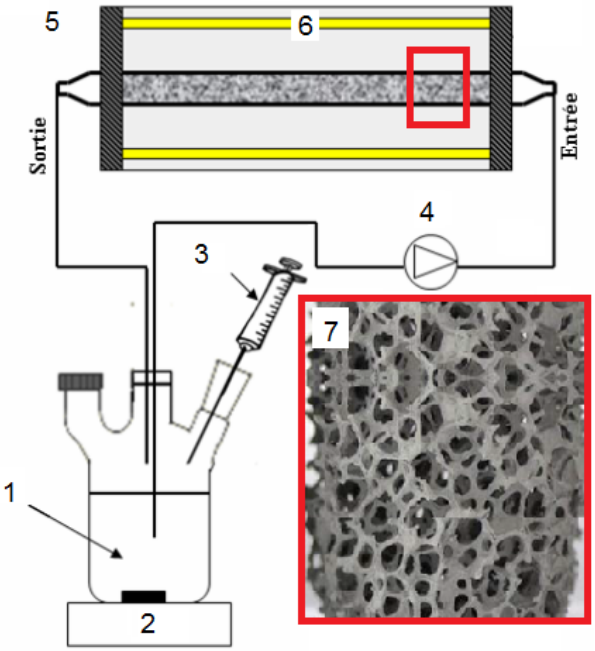


Figure 23 – Réacteur photocatalytique comprenant des mousses en SiC recouvertes de TiO_2 avec en 1) le liquide à traiter, 2) l'agitation magnétique, 3) la seringue pour les prélèvements, 4) la pompe de recirculation, 5) le réacteur tubulaire, 6) les lampes UV-A et 7) les mousses en TiO_2/SiC [86].

fournies directement par la compagnie selon une géométrie précise (cylindre, parallélépipède rectangle...) avec un taille d'alvéoles contrôlée qui dépend du template initial en polyuréthane.

Les mousses sont ensuite enduites d'un revêtement photocatalytique au laboratoire grâce à la technique du dip-coating. Le principe de cette méthode repose sur deux étapes, à savoir une phase d'immersion dans une solution de TiO_2 (sol-gel ou nanoparticules en suspension), suivie d'une étape de séchage afin de produire un dépôt homogène à la surface des mousses. Cette procédure est effectuée plusieurs fois afin d'obtenir une quantité suffisante de photocatalyseur.

L'intégration de ces mousses dans le réacteur tubulaire photocatalytique (fig. 24) a permis de dégager deux paramètres importants pour optimiser la dégradation photocatalytique d'un herbicide, le Diuron. Le premier est la porosité des mousses qui ne doit pas être trop faible car des alvéoles trop petites ($<$ 4,5 mm) empêchent l'illumination du photocatalyseur immobilisé à l'intérieur de la mousse [139]. Le second paramètre essentiel est la quantité de

photocatalyseur immobilisée sur la mousse. En effet, ces travaux ont permis de mettre en évidence une augmentation de la cinétique de dégradation jusqu'à un pourcentage massique de 15 % en TiO_2 sur les mousses. Au delà de cette valeur, la constante cinétique de dégradation se stabilise [139].

b. Photoélectrocatalyse et nanotubes de TiO_2

Une autre méthode pour optimiser les performances du TiO_2 consiste à l'immobiliser sur une électrode (photoanode) afin d'appliquer une différence de potentiel entre la photoanode et une cathode pour améliorer la séparation des paires électrons-trou, c'est la photoélectrocatalyse [140]. Les propriétés photoélectrochimiques de l'électrode semiconductrice sont généralement étudiées au moyen d'un dispositif à 3 électrodes comprenant une électrode de référence qui permet de connaitre le potentiel de l'électrode de travail (photoanode) (figure 24). L'utilisation d'un simulateur solaire ayant des caractéristiques spectrales d'intensité et de longueur d'ondes proches de celle du soleil, permet de comparer les résultats entre différentes équipes de recherche. L'intensité lumineuse totale émise par le simulateur solaire est habituellement fixée à 100 mW/cm^2 (1,5 AM) pour correspondre au spectre solaire qui arrive à la surface de la terre.

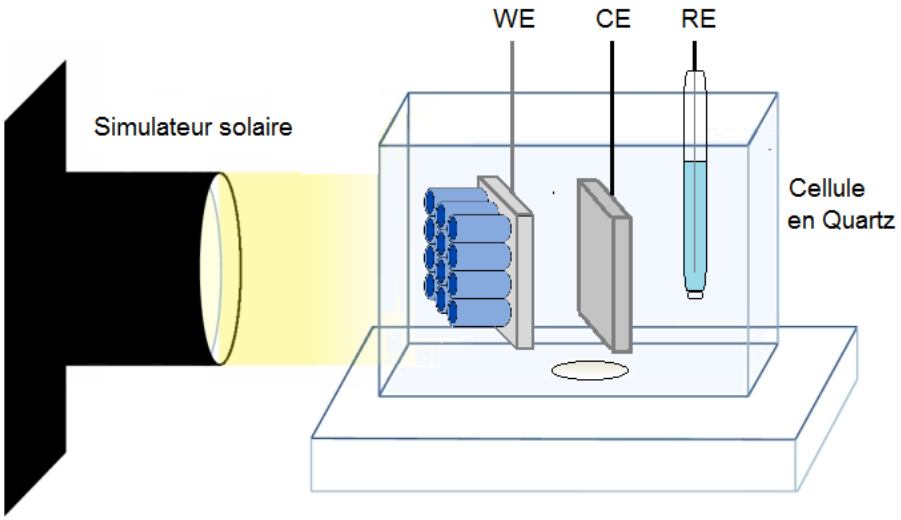


Figure 24 – Schéma d'une cellule photoélectrochimique avec un dispositif à 3 électrodes composé d'une électrode de travail avec des nanotubes de TiO_2/Ti (photoanode = working electrode WE), d'une électrode de référence (RE) et d'une contre électrode (CE).

Le dispositif à trois électrodes permet de réaliser une étude voltampérométrique avec la photoanode afin de déterminer la densité de photocourant j_p. Lorsque ces mesures sont effectuées avec un rayonnement incident monochromatique I_0, le rendement quantique externe (external quantum efficiency EQE = incident photon to current efficiency IPCE) peut être calculé à partir de la relation [141, 142] :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{e}.\frac{j_p(\lambda)}{I_0.\lambda} = 1240.\frac{j_p(\lambda)}{I_0.\lambda} \tag{1.14}$$

— h : la constante de Planck
— c : la vitesse de la lumière dans le vide
— e : la charge élémentaire
— j_p : la densité de photocourant (mA/cm^2)
— λ : la longueur d'onde du faisceau incident (nm)
— I_0 : l'irradiance de la source lumineuse (mW/cm^2)

L'étude du rendement quantique a permis à Lynch et al [143] de comparer l'efficacité de films compacts (60 nm d'épaisseur), nanoparticulaires (2,4 μm d'épaisseur) ou nanotubulaires (2,4 μm d'épaisseur). Ces résultats sont présentés à la figure 25. A partir des mesures de densité de photocourant à bas potentiel (0,5 V vs Ag/AgCl), les valeurs d'IPCE ont été calculées et ont permis de démontrer la supériorité du film de nanotubes (IPCE $\approx$ 15%) par rapport aux nanoparticules immobilisées (IPCE $\approx$ 5%) ou au film compact de TiO_2 (IPCE $\approx$ 2%).

Par ailleurs, le transport des réactifs et des produits au travers d'un film de nanoparticules est limité alors qu'il est plus efficace dans une structure ouverte de type nanotube [144]. Enfin, un réseau de nanotubes présente moins de défauts structurels (joints de grains) comparé à un film de nanoparticules, ce qui permet de diminuer le nombre de recombinaisons électron-trou et d'améliorer les performances photoélectrochimiques [109, 144, 145].

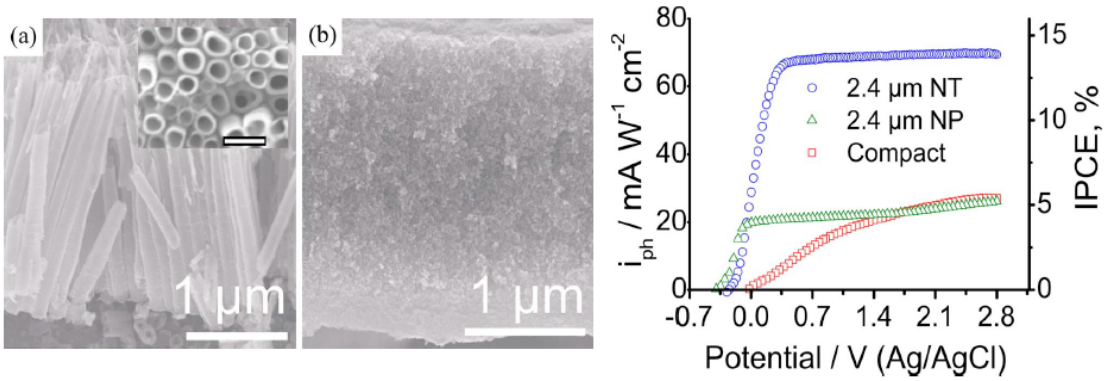


Figure 25 – Comparaison entre un film (a) de nanotubes ou (b) de nanoparticules et un film compact de nanoparticules à partir des mesures de photocourant et IPCE [143]

Les nanotubes de TiO_2 sont ainsi très attractifs pour des applications en photoélectrocatalyse et leurs caractéristiques moprhoplogiques (diamètre, longueur) affecteront sensiblement leurs performances. La principale caractéristique morphologique est ici la longueur des tubes car elle affecte la quantité de TiO_2 immobilisé et donc l'absorption des photons. Plusieurs études se sont portées sur la détermination de la longueur optimale pour maximiser l'IPCE avec des nanotubes de longueurs différentes. En règle générale, les performances optimales sont obtenues pour des nanotubes relativement courts :

— 6 μm (IPCE = 80 % à λ = 365 nm) [141]

— 5,5 μm (IPCE = 15 % à λ = 365 nm) [143]

— 3,7 μm (IPCE $\approx$ 15 % à λ = 365 nm) [146].

Cependant, il est délicat de comparer ces résultats entre eux, étant donné les nombreuses différences qui existent entre ces études. Premièrement, la qualité du substrat en titane n'est pas identique (99,6 % pour Lynch ; 99,8 pour watphot et 99,9 % Gross) et il a été observé auparavant que la pureté du titane affecte grandement les performances photoélectrochimiques [147]. Ensuite, le ratio anatase/rutile affecte les propriétés opto-électroniques et peut mener à des différences de rendement. Enfin, la génération de l'électrolyte de synthèse peut également affecter les performances photoélectrochimiques [143]. Toutes ces raisons font qu'il est nécessaire d'optimiser systématiquement l'étape de production des nanotubes et délicat de se baser sur des études antérieures.

c. Paramètres opératoires pour la photo(électro)catalyse

La dégradation d'un polluant organique par photo(électro)catalyse est complexe car elle comprend de nombreuses étapes. Le schéma présenté à la figure 26 permet de décomposer le phénomène de dégradation en plusieurs étapes :

— le transfert de matière s'effectue d'abord par convection, loin de la surface, puis par diffusion au voisinage du photocatalyseur.

— l'adsorption des réactifs et la désorption des produits à la surface du photocatalyseur.

— la production photo(électro)chimique d'espèces radicalaires oxydantes ($OH^{\bullet}_{ads}$, $O^{\bullet-}_{2ads}$)

— la réaction d'oxydation du polluant R_{ads} par un oxydant selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

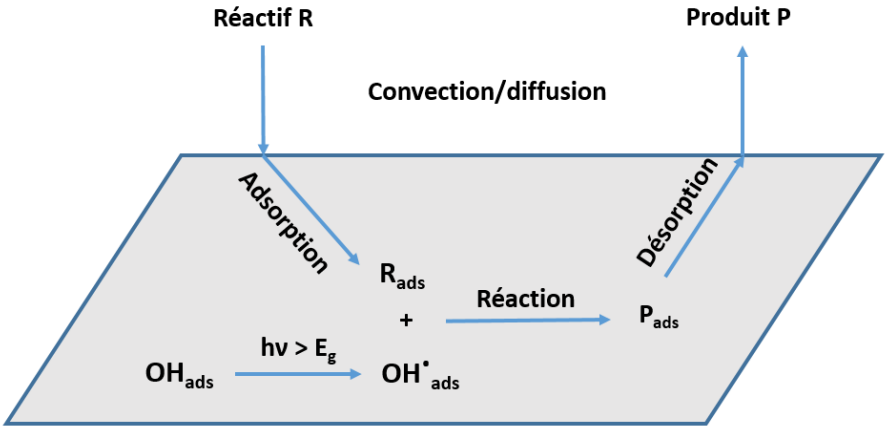


Figure 26 – Phénomènes rencontrés lors de la dégradation d'un polluant organique à la surface d'un photocatalyseur.

Par la suite, les points suivants seront abordés pour comprendre en détails l'influence de chaque paramètre : modèle de Langmuir-Hinshelwood, influence de la source/intensité lumineusede, influence de la composition (pH,O_2 dissous). Dans le cas de la photoélectrocatalyse, il faut également prendre en compte l'influence de la conductivité et de la différence de potentiel appliquée. Pour de plus amples informations, le lecteur est invité à consulter les revue suivantes : Malato et al. [148] ainsi que Chong et al [149].

i. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La cinétique de dégradation d'un polluant organique par photo(électro)catalyse suit généralement le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui permet de décrire une réaction bimoléculaire entre deux composés adsorbés [149]. La vitesse de la réaction v s'exprime alors en fonction de : 1) la concentration C en polluant (mol/L), 2) la constante cinétique de réaction k_r ($mol.L^{-1}s^{-1}$), 3) le taux d'adsorption du polluant organique θ et 4) K la constante d'adsorption de Langmuir qui représente la capacité d'adsorption du polluant sur le catalyseur (M^{-1} [150] :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r.\theta = k_r.\frac{KC}{1+KC} \tag{1.15}$$

L'utilisation de cette équation nécessite plusieurs suppositions [149] : 1) le système réactionnel est dans un état d'équilibre dynamique, 2) la réaction se déroule en surface et 3) la compétition pour les sites actifs du TiO_2 n'est pas limitante. Par ailleurs, il a précédemment été démontré que la constante cinétique k_r dépend de la puissance lumineuse incidente [151]. Avec les conditions initiales C_0 à t = 0 min, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + K(C - C_0) = -k_r K t \tag{1.16}$$

Lorsque la concentration en polluant est faible (ppm - mM), la réaction suit une cinétique apparente d'ordre 1 et la concentration en polluant organique décroit ainsi de manière exponentielle : [149] :

$$C = C_0 e^{-K_{app}t} \tag{1.17}$$

$$ln\frac{C}{C_0} = K_{app}t \tag{1.18}$$

La constante apparente peut être reliée à la relation d'Arrhénius pour déterminer l'énergie d'activation thermique qui est souvent très faible (quelques kJ/mol) entre 20 et 80°C [148]. En dehors de cette gamme de température, il faut prendre en compte les phénomènes d'adsorption (exothermique) et de désorption (endothermique). L'adsorption d'un composé sera ainsi favorisée à basse température et la désorption à haute température. Ainsi, l'étape limitante de la réaction sera l'adsorption des réactifs à haute température (> 80°C) et la désorption

des produits à basse température (< 80°C) [148].

Par ailleurs, les valeurs de K et k_r peuvent être déterminées graphiquement en portant 1/v en fonction de 1/C :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C} \tag{1.19}$$

Puisque v = K_{app}.C à basse concentration en polluant, la détermination graphique peut s'exprimer dans les conditions initiales en portant $1/K_{app}$ en fonction de C_0 :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{C_0}{k_r} + \frac{1}{k_r.K} \tag{1.20}$$

La pente de la droite obtenue correspond alors à la constante réactionnelle k_r et l'ordonnée à l'origine est k_r.K.

ii. Source et intensité UV : soleil ou lampes ?

Le choix de la source de rayonnement UV est décisif car il affecte la géométrie du réacteur et l'efficacité du traitement [149]. Le rayonnement UV (100 à 400 nm) peut être divisé en trois portions spectrales : UV-C de 100 à 280 nm (12,4 à 4,4 eV), UV-B de 280 à 315 nm (4,4 à 3,9 eV) et les UV-A de 315 à 400 nm (3,9 à 3,1 eV). Le dioxyde de titane possède une énergie de bande interdite E_g de 3,2 eV pour la phase anatase et 3 eV pour la phase rutile. Bien que la phase rutile absorbe plus dans la région UV-A, la phase anatase est plus active et sera donc privilégiée pour des applications en photocatalyse.

L'utilisation de l'énergie solaire est le principal atout de la photocatalyse car cette ressource est abondante et durable. En pratique, les UV-A solaires peuvent être absorbés par le TiO_2 cependant, de nombreux inconvénients sont associés à cette ressource comme la faible intensité lumineuse UV-A, le caractère intermittent de cette source d'énergie et l'empreinte au sol importante des installations solaires à laquelle est associée un coût élevé. Toutefois, de nombreux efforts sont réalisés dans ce domaine avec par exemple, l'utilisation de réacteurs à convergence solaire ou la synthèse de nouveaux photocatalyseurs actifs dans la région visible du spectre solaire.

Comparés au soleil, les systèmes d'illumination sous UV artificiels ont de nombreux avantages : plus faciles à mettre en œuvre, rayonnement UV très intense, système compact, traitement en continu (24h/24), capacité d'éliminer des germes pathogènes rapidement (rayonnement UV-C germicide), contrôle de l'intensité lumineuse (puissance des lampes) et indépendance par rapport aux conditions d'ensoleillement (transposable partout dans le monde).

Un autre avantage non-négligeable des méthodes de traitement avec UV artificiels est qu'elles existent déjà dans les filières actuelles de traitement de l'eau pour l'étape finale de désinfection. Par exemple à Québec, la station des eaux usées de Beauport utilise un système à base de lampes UV-C (tubes au mercure ; voir figure 27) afin d'éliminer les micro-organismes pathogènes, notamment les coliformes fécaux, avant de rejeter l'effluent dans le fleuve Saint-Laurent.

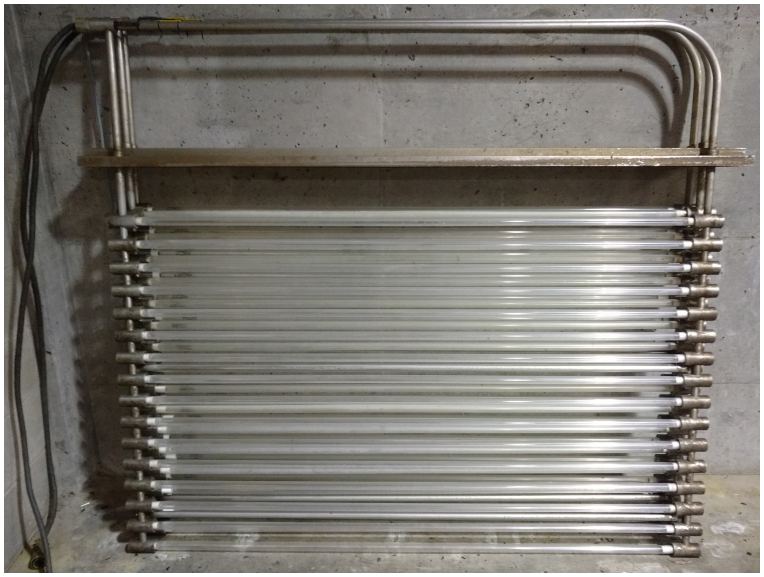


Figure 27 – Photo d'un ensemble de 50 lampes UV-C basse pression en Hg provenant de la station d'épuration des eaux usées de Québec (baie de Beauport). Caractéristiques : longueur d'un tube UV-C $\approx$ = 1,55 m ; prix d'un tube $\approx$ 20$; durée de vie de 1 an ; utilisation 4 mois par an (été) ; période totale d'utilisation 3 ans. Nombre total de lampes dans la station = 4640. I_0 = 1,7 mW/cm^2. Source : Service du traitement des eaux de la ville de Québec

Bien que les lampes germicides UV-C au mercure soient très répandues [152], elles posent de nombreux problèmes. En effet, ce type de lampe est fragile, de faible durée de vie et la li-

bération de mercure toxique peut poser des problèmes de sécurité [153]. La recherche se porte actuellement sur l'utilisation de diodes électroluminescentes mais cette technologie n'en est encore qu'à ses débuts dans le domaine du traitement des eaux.

L'intensité du rayonnement UV est très importante car il a été démontré qu'elle influence directement la cinétique de réaction. L'influence de l'intensité UV s'explique à partir des réactions impliquant les paires électron-trou :

formation

$$TiO_2 + h\nu \xrightarrow{k_f} e^- + h^+ \tag{1.21}$$

réaction

$$h^+(ou\ OH^\cdot) + R \xrightarrow{k_0} P \tag{1.22}$$

recombinaison

$$e^- + h^+ \xrightarrow{k_R} chaleur \tag{1.23}$$

La quantité de trous présents dans un semiconducteur de type n comme le TiO_2 est très faible comparé à celle des électrons. Par conséquent, les trous limitent la réaction de dégradation du polluant et dans des conditions d'équilibre dynamique, les équations suivantes sont valables :

$$r = k_0[h]R \tag{1.24}$$

$$\frac{d[h]}{dt} = k_f\Phi - k_R[h][e] - k_0[h]R = 0 \tag{1.25}$$

avec Φ qui représente le flux lumineux UV. Lorsque l'intensité lumineuse est suffisamment élevée, la quantité de trous est équivalente au nombre d'électrons et l'hypothèse suivante est valable :

$$[h^+][e^-] = [h^+]^2 \tag{1.26}$$

$$k_f\Phi = k_R[h]^2 + k_0[h]R \tag{1.27}$$

Il faut alors distinguer deux cas de figure :

1) Φ faible : peu de paires électron-trou sont produites

$$k_R[h]^2 << k_0[h]R \tag{1.28}$$

$$k_f\Phi \approx k_0[h]R \tag{1.29}$$

$$\longrightarrow [h] \approx k_{app}.\Phi \tag{1.30}$$

$$\longrightarrow r = k_0 k_{app}.\Phi R \tag{1.31}$$

2)Φ élevé : de nombreuses paires électron-trou sont produites

$$k_R[h]^2 >> k_0[h]R \tag{1.32}$$

$$k_f\Phi \approx k_R[h]^2 \tag{1.33}$$

$$\longrightarrow [h] \approx k'_{app}.\Phi^{0,5} \tag{1.34}$$

$$\longrightarrow r = k_0.k'_{app}.\Phi^{0,5}.R \tag{1.35}$$

En conclusion, la vitesse de réaction passe d'une équation de type r $\propto \Phi$ pour de faibles Φ à $\propto \Phi^{0,5}$ pour de fortes valeurs Φ. Enfin, pour de très fortes intensités lumineuses, la réaction ne dépend plus de Φ car le transfert de matière devient limitant [148].

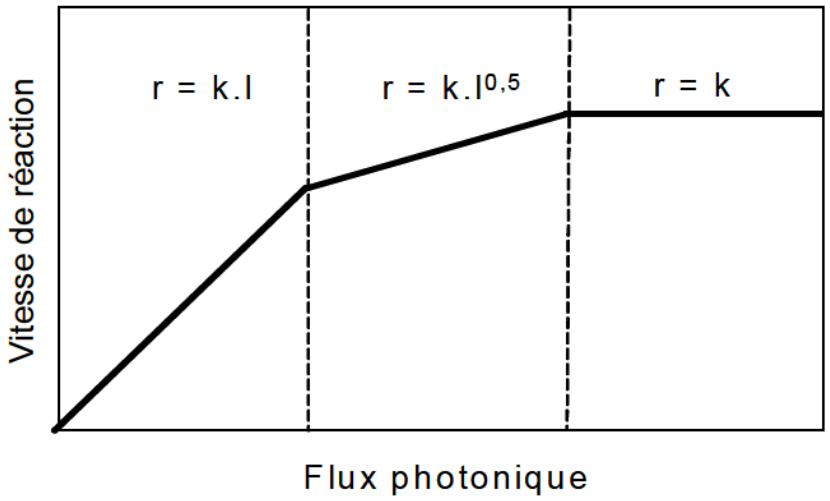


Figure 28 – Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de dégradation [154].

iii. Influence de la différence de potentiel en photoélectrocatalyse

L'intérêt de la photoélectrocatalyse est d'appliquer une faible différence de potentiel pour améliorer la séparation des paires électron-trou. Les études décrites dans la littérature optimisent ce paramètre, soit avec un dispositif à 3 électrodes (potentiel vs électrode de référence obtenu avec un potentiostat), soit avec un dispositif à 2 électrodes (générateur), plus proche d'un procédé industriel. Dans les deux cas, les valeurs optimales de potentiel de dégradation mesurées sont généralement faibles car elles correspondent au potentiel auquel le photocourant arrive à saturation (voir comportement voltampérométrique à la figure 25) :

— Potentiostat : 0,6 V vs calomel saturé [155] ; 0,75 V vs calomel saturé [156] ; 1 V vs calomel saturé [157] ; 1,5 V vs Ag/AgCl [158].

— Générateur : 0,25 V [159] ; 0,5 V [160] ; 0,6 V [161] ; 1,6 V [162] ; 2 V [163].

A l'obscurité l'anode recouverte de TiO_2 ne peut délivrer qu'un faible courant résiduel et c'est pour cette raison que ce type d'électrode est inactive pour l'électro-oxydation (EO) d'un polluant sous une faible tension appliquée (figure 29). En effet, l'électro-oxydation devient réellement intéressante pour des voltages élevés, notamment sur des électrodes à forte surtension en oxygène, par exemple les électrodes de diamant dopés au bore (BDD). Bien que la photocatalyse (PC) ou la photolyse UV-C (PL) soient capables de dégrader le polluant, l'application d'une faible différence de potentiel permet d'améliorer très nettement les performances épuratoires du TiO_2 en séparant efficacement les paires électron-trou photogénérées. C'est l'intérêt principal de la photoélectrocatalyse (PEC).

d. Influence du pH

Le dioxyde de titane est un matériau amphotère. Sa charge de surface dépend donc de la valeur du pH (voir figure 30). Il faut alors définir le pH isoélectrique pH_{iso} qui correspond au pH auquel la surface du matériau possède une charge totale nulle, également appelé point de charge nulle. Pour des valeurs de pH $>$ pH_{iso}, la surface du TiO_2 est chargée négativement alors qu'elle est chargée positivement à pH $<$ pH_{iso}. Le pH_{iso} du TiO_2 est généralement compris entre 4,5 et 7 [149].

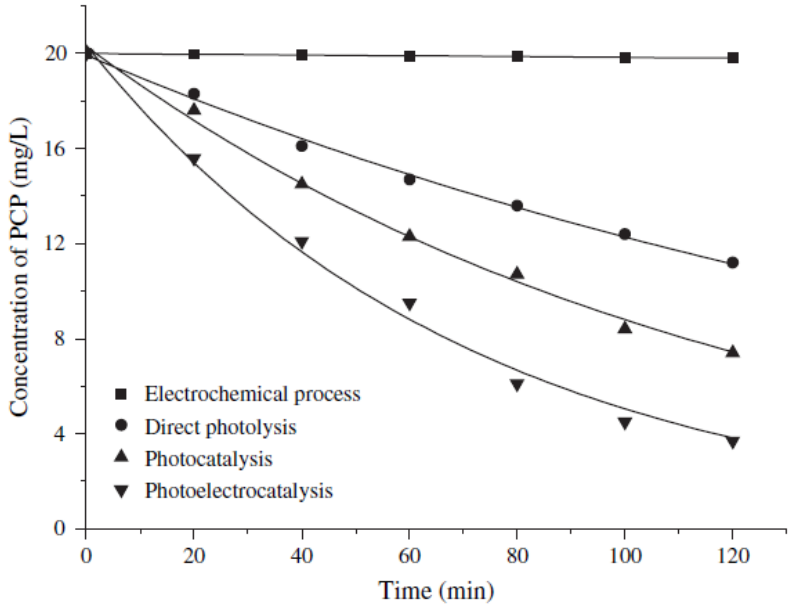


Figure 29 – Comparaison entre les procédés EO (0,2 V), PL, PC et PEC (0,2 V) pour la dégradation de polychlorophénols avec une lampe au mercure haute pression capable d'émettre des UV-C [161].

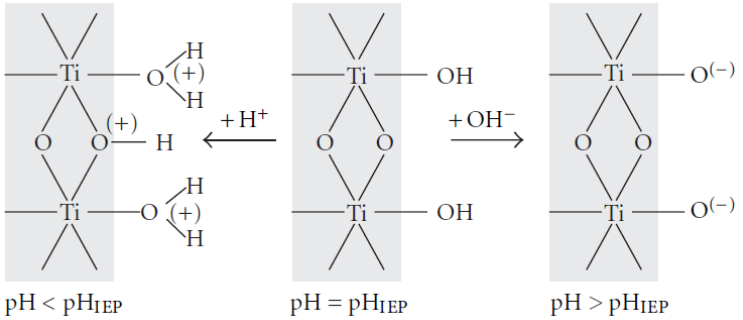


Figure 30 – Influence du $pH_{isoelectrique}$ (en anglais pH_{IEP} pour isoelectrical point) [164].

La charge de surface du photocatalyseur peut grandement affecter l'étape d'adsorption du polluant et ainsi modifier la cinétique dégradation photo(électro)catalytique. Par exemple, un polluant chargé positivement s'adsorbera préférentiellement sur une surface négative et pourra réagir selon un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood.

e. Influence de la conductivité

La conductivité de l'électrolyte est un paramètre important en photoélectrocatalyse car elle affecte la résistance du milieu et ainsi, modifie le transfert de charges au niveau des électrodes. Ce paramètre affecte donc significativement la vitesse de dégradation de polluants organiques [155]. Dans la littératures, les expériences montrent que la vitesse de dégradation ne s'améliore pas pour des concentrations supérieures à 0,1 M en Na_2SO_4 en électrolyte [155, 165]. Malheureusement, ces études ne présentent pas la conductivité des solutions utilisées afin de pouvoir les comparer avec des valeurs retrouvées dans des eaux réelles.

f. Influence de l'oxygène dissous

L'oxygène est une espèce importante pour assurer un fonctionnement optimal en photocatalyse car ce composé permet de capturer les électrons photogénérés sur la bande de conduction et favorise ainsi la séparation des paires électron-trou [149]. La présence d'oxygène permet ainsi une amélioration considérable des performances photocatalytiques pour la dégradation de polluants organiques comme le montre la figure 31 avec l'évolution de la vitesse de réaction r en fonction du pourcentage d'oxygène.

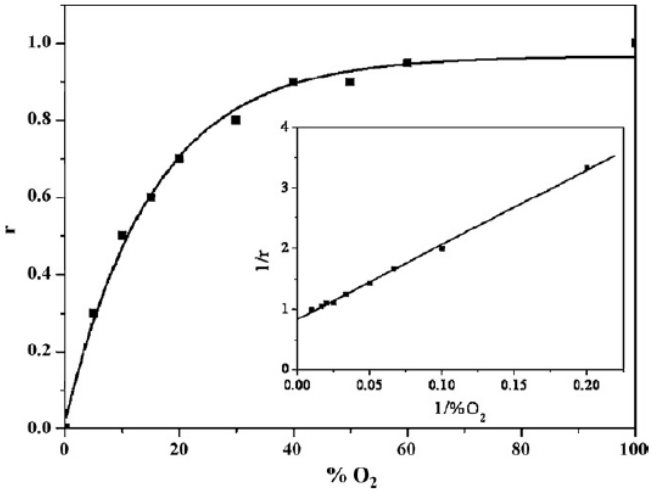


Figure 31 – Influence du pourcentage d'oxygène dissous sur la vitesse de réaction r [148].

D. But et structure de la thèse

a. Hypothèses de travail et objectifs de recherche

A l'heure actuelle, il existe deux grandes problématiques dans le domaine du traitement des eaux : la présence de polluants organiques persistants et celle des sous-produits de désinfection. En ce qui concerne les sous-produits issus de la chloration, l'idéal serait d'améliorer l'efficacité des étapes de traitement pour enlever un maximum de matière organique afin de réduire la quantité de chlore à ajouter et ainsi, minimiser les sous-produits de chloration. En ce qui concerne les composés récalcitrants, le développement de méthodes d'oxydation innovantes notamment avec les AOPs est envisagé. Dans ce cadre, ce travail s'oriente autour du développement de méthodes photo(électro)catalytiques pour la minéralisation de polluants organiques.

b. Objectifs de recherche

L'objectif fixé est de développer deux procédés pour le traitement des micropolluants. Le premier procédé est photocatalytique et vise à intégrer des mousses tridimensionnelles en carbure de silicium recouvertes de dioxyde de titane nanoparticulaire dans un réacteur tubulaire entouré de lampes UV-C. Afin d'optimiser ce procédé, des nanoparticules de TiO_2 seront synthétisées par voie sol-gel puis leur activité sera comparée à celle du matériau commercial (P25 - Evonik). Les nanoparticules les plus efficaces seront alors déposées sur les mousses en cabure de silicium pour être intégrées dans le réacteur tubulaire.

En parallèle, un procédé photoélectrocatalytique sera développé avec des électrodes supportant des nanotubes de dioxyde de titane. La méthode de fabrication des nanotubes sera optimisée afin de pouvoir produire des électrodes d'aire géométrique élevée.

c. Originalité de l'étude

Les innovations réalisées au cours de ce travail de thèse se portent tout d'abord sur la synthèse de nanoparticules par voie sol-gel en étudiant l'influence d'un agent "soft-template",

le copolymère bloc Pluronic P-123, sur l'activité photocatalytique des nanoparticules. Dans la suite, l'utilisation de sources UV-C permettra un couplage photolyse-photocatalyse innovant permettant d'optimiser le réacteur pilote développé précédemment à l'ICPEES pour le traitement d'eaux contaminées par des pesticides. Le meilleur photocatalyseur en poudre qui aura été trouvé sera déposé sur des mousses en carbure de silicium qui seront incorporées dans le réacteur pilote tubulaire UV-C. Plusieurs paramètres, comme le nombre de lampes, la température et la concentration en paraquat seront étudiés puis le mécanisme de dégradation du paraquat sera évalué ainsi que la stabilité mécanique des mousses en TiO_2/SiC.

D'autre part, la synthèse d'électrodes en nanotubes de TiO_2/Ti de grande taille n'est pas développée dans la littérature. Les paramètres pour le dimensionnement de la cellule électrochimique seront ainsi évalués. De plus, il est indispensable de pouvoir réutiliser l'électrolyte fluoré de la synthèse des nanotubes afin de minimiser le coût des synthèses. Dans cette optique, le développement d'une méthode d'anodisation coulométrique sera effectué afin de produire plusieurs électrodes dans le même électrolyte de synthèse avec une longueur de nanotubes égale. Enfin, les propriétés photoélectrochimiques des nanotubes de TiO_2 seront étudiées afin d'optimiser la longueur des nanotubes et de choisir la source lumineuse. Finalement, l'influence de la différence de potentiel et de la conductivité de l'électrolyte sera investiguée pour favoriser le développement de cette technologie.

Chapitre 2: Méthodes expérimentales

A. Plan du chapitre

Ce chapitre a pour but de présenter et expliquer les principales techniques de caractérisation des matériaux qui ont été utilisées au cours de la thèse, à savoir l'étude :

— de la morphologie des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie électronique à transmission (TEM),

— des propriétés cristallographiques par diffraction des rayons X (DRX),

— des propriétés structurales via la mesure de surface active et de la porosité.

De plus, les dispositifs expérimentaux utilisés pour évaluer les performances photo(électro)catalytiques seront détaillées avec :

— une introduction sur le polluant utilisé ainsi que les méthodes de suivi de sa concentration, des sous-produits et de la minéralisation,

— les dispositifs photo(électro)catalytiques mis en place pour dégrader ce polluant.

B. Caractérisation des matériaux

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

i. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage permet d'analyser la morphologie d'échantillons au niveau nano- et microscopique. La méthode repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons primaires pour balayer la surface d'un échantillon et détecter les électrons secondaires (analyse topographique), les électrons rétrodiffusés (imagerie avec contraste de phase) ou les rayons X (analyse EDX de la composition chimique). Le schéma présenté à la figure 32 présente les différents constituants d'un microscope électronique à balayage.

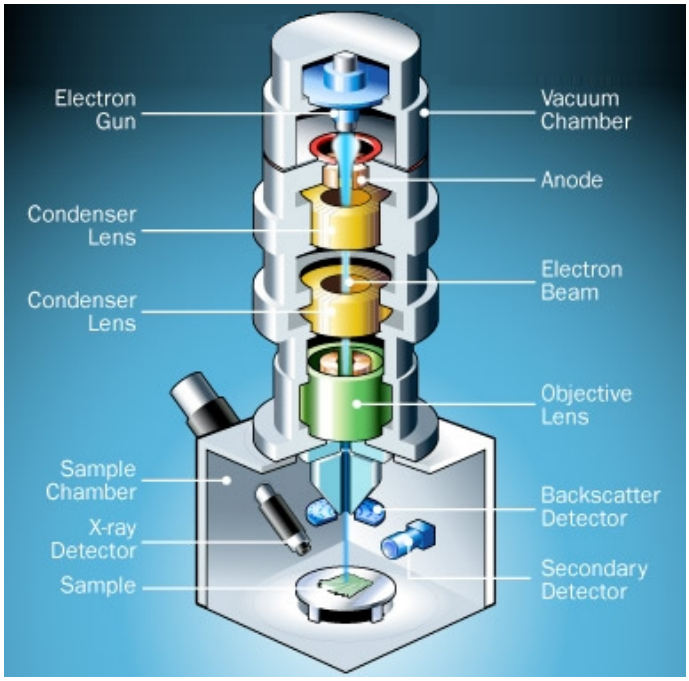


Figure 32 – Schéma d'un microscope électronique à balayage [166].

Tout d'abord, en haut de la figure 32, le canon à électrons permet de produire le faisceau d'électrons primaires. Une anode pointue est placée dans un champ électrique intense dans une enceinte sous vide afin de produire le faisceau d'électrons primaires via l'effet de pointe. Un système de lentilles électromagnétiques permet ensuite d'accélérer le faisceau à des tensions comprises entre 0 et 30 kVolts. Finalement, le faisceau est redirigé par une lentille afin

de scanner la surface de l'échantillon. Suite à l'excitation par le faisceau primaire, certaines particules sont émises par l'échantillon et sont collectées par différents détecteurs.

Pour mieux comprendre les caractéristiques des espèces détectées, il faut s'intéresser au modèle de la poire d'interaction (figure 33.) qui décrit la profondeur d'émission des particules. A la surface de l'échantillon, ce sont principalement les électrons secondaires et Auger qui sont émis alors qu'en profondeur, les électrons rétrodiffusés et les rayons X caractéristiques sont majoritaires.

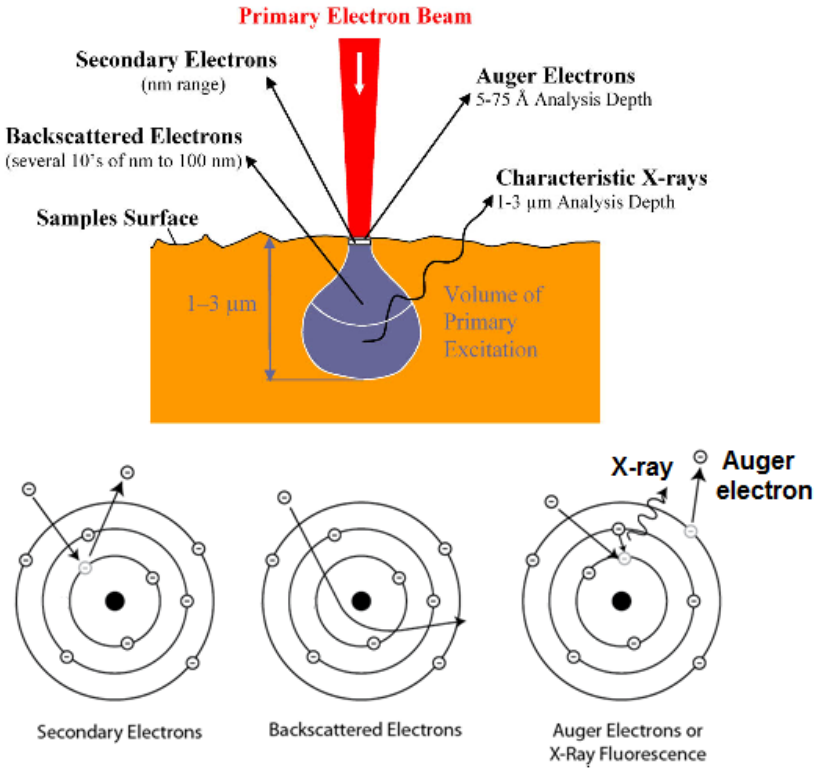


Figure 33 – Modèle de la poire d'interaction (haut) et schéma d'interaction entre les électrons primaires pour produire les particules secondaires.
http ://www.capcoat.be/auger-electron-spectroscopy-aes

Les électrons secondaires sont produits suite à une ionisation par les électrons primaires. Ces électrons secondaires ont une énergie cinétique faible et sont ainsi facilement déviés par de faibles voltages par un détecteur placé perpendiculairement au faisceau d'électrons primaires. Puisque les électrons secondaires ont une énergie faible, ils sont émis très près de la surface et fournissent par conséquent, une information sur la topographie de surface de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui ont perdu un peu d'énergie en interagissant avec les noyaux atomiques. Par conséquent, les électrons primaires et rétrodiffusés ont une énergie quasiment égale, rendant les électrons rétrodiffusés plus difficiles à dévier. C'est pour cette raison que le détecteur est généralement annulaire et placé autour du faisceau primaire avec une tension électrique plus élevée que celle du détecteur secondaire. Les électrons rétrodiffusés dépendent du numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir un contraste de phase.

Les électrons Auger et les rayons X sont considérés comme "l'empreinte digitale" des atomes émissifs car leur signature correspond à une différence d'énergie typique d'une transition électroniques atomique. Lorsqu'un électron de coeur est éjecté par un électron primaire, une lacune électronique est créée. Celle-ci est ensuite comblée par un électron des couches supérieures : l'atome doit alors émettre l'excès d'énergie sous forme d'électron Auger ou de rayon X. En pratique, la plupart des microscopes électroniques à balayage peuvent détecter les rayons X avec des détecteurs dispersifs en énergie (EDS). Ce type de détecteur est très pratique pour obtenir des informations sur la composition chimique d'un échantillon.

ii. Appareils et conditions d'analyse

Deux microscopes électroniques différents ont été employés. Le premier est situé au Coatings Research Institute (CoRI) en Belgique : un appareil JEOL-JSM-7600F équipé d'un canon à effet de champ. Le second se trouve à l'INRS de Québec city au Canada : ZEISS, modèle EVO 50. La principale différence entre ces deux microscopes est le type de source d'électrons primaires. En effet, le MEB du CoRI est équipé d'un canon à effet de champ comportant une pointe en LaB_6 qui permet d'obtenir des courant d'émission très élevés par rapport à la pointe en tungstène du MEB ZEISS de l'INRS. Il en résulte que la différence de résolution est très importante. Par conséquent, l'appareil JEOL a permis d'étudier les caractéristiques structurales des nanotubes alors que le MEB de l'INRS a été employé pour les mesures de routine visant à déterminer la longueur des nanotubes. Afin de pouvoir me-

surer la longueur des nanotubes précisément, une griffe (figure 34 A et B) est effectuée dans un coin de l'électrode de NT-TiO_2/Ti pour révéler le bords des nanotubes (figure 34 D, E et F). L'échantillon est ensuite inséré à 45°C (34.C) via le porte-échantillon dans le sas du microscope électronique. L'image prise permet ensuite de mesurer la longueur des tubes M (voir fig. 34). Un facteur correctif est ensuite appliqué pour obtenir la longueur réelle R.

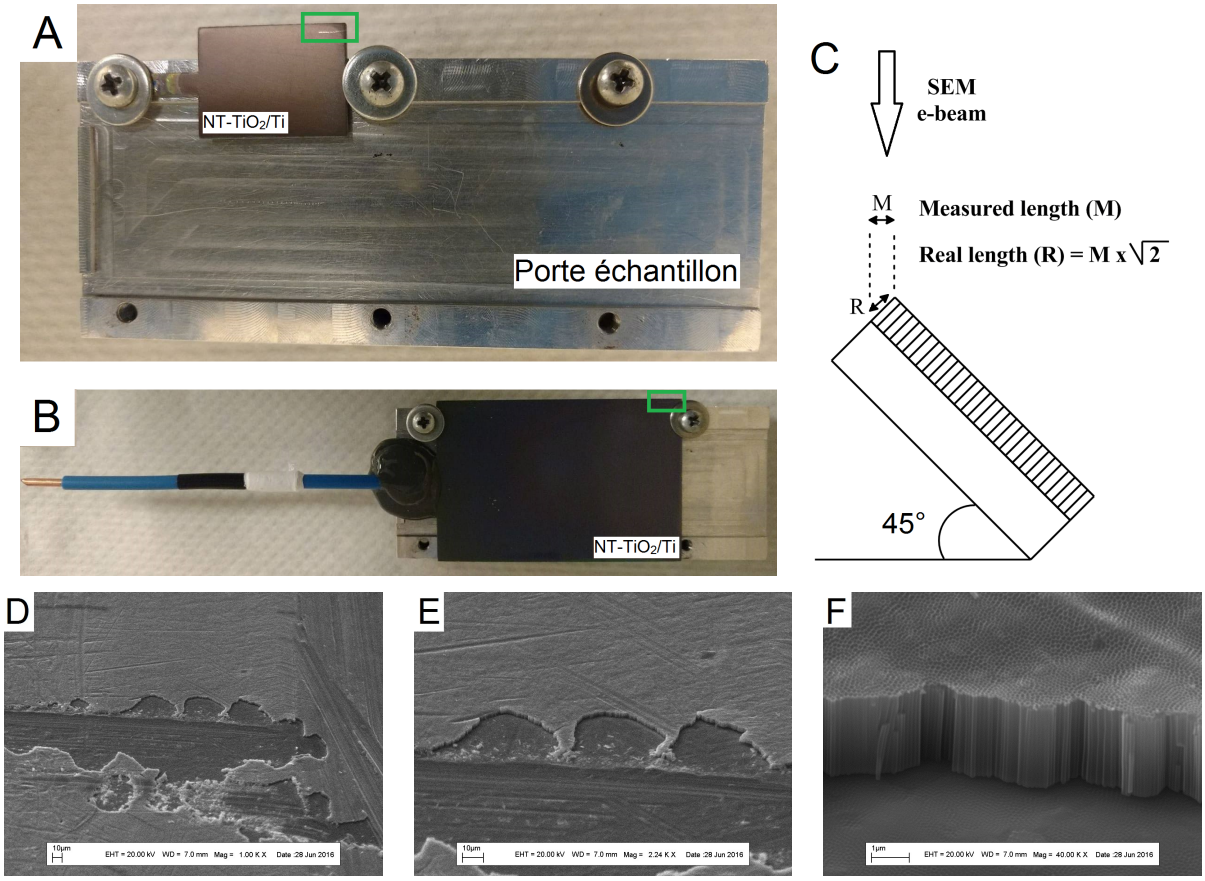


Figure 34 – Analyse d'échantillons en titane pour déterminer la longueur des nanotubes à la surface par MEB. A) échantillon de 1,5 x 2 cm^2, B) échantillon de 6 x 4 cm^2, C) facteur de corrections dû à l'inclinaison du porte échantillon dans le MEB, D) image MEB (zoom = 1000X) dans la zone griffée (obtenu sur la figure A et B dans le rectangle vert), E) image MEB (2240X) et F) image MEB 40 000X.

b. Microscopie électronique à transmission (TEM)

i. Principe de fonctionnement

Le principe du fonctionnement du TEM est très similaire à celui du MEB. Un faisceau d'électrons permet de balayer l'échantillon et les particules secondaires sont détectées. La différence principale est que le faisceau d'électron passe au travers de l'échantillon. Il est alors nécessaire d'appliquer des tensions d'accélération environ 10X plus intenses (environ 200-300 kV) qu'avec le MEB (0 à 30 kV).

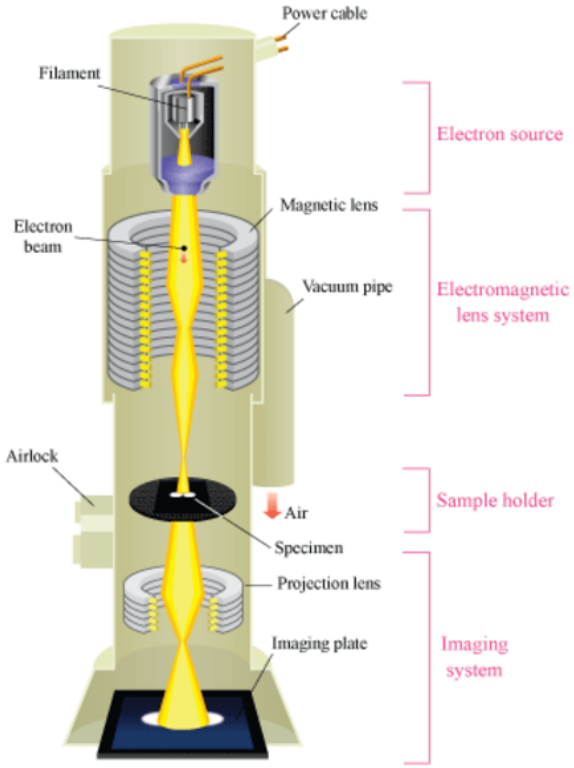


Figure 35 – Schéma d'un microscope électronique à transmission [167].

ii. Appareils et conditions utilisées

L'appareil qui a été utilisé se situe à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Il s'agit d'un appareil JEOL 2100F opéré avec une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons qui ont été analysés avec cet appareil sont des nanoparticules de TiO_2 (voir chapitre 3). La préparation des échantillons consiste à suspendre une faible quantité de nanoparticules dans de l'éthanol aux ultrasons puis à déposer une goutte de ce

mélange sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film carboné. L'échantillon est laissé à l'air libre pour évaporer l'éthanol puis la grille est insérée dans le TEM.

c. Diffraction des rayons X

i. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive qui permet de caractériser les phases cristallines d'un matériau grâce à la position des pics présents sur le diffractogramme. Cette technique a également l'avantage de permettre d'évaluer la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherer.

Dans un matériau cristallin, les atomes du réseau sont organisés selon un motif précis dans l'espace avec des distances caractéristiques entre les plans atomiques qui sont proches de la longueur d'onde des rayons X (0,1 à 10 nm). Ainsi, lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un matériau cristallin, il est diffracté et des interférences constructives sont observées suivant la loi de Bragg (figure 36) :

$$n.\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.1}$$

avec n un nombre entier, λ la longueur d'onde, d la distance entre les plans cristallins d et θ l'angle de diffraction.

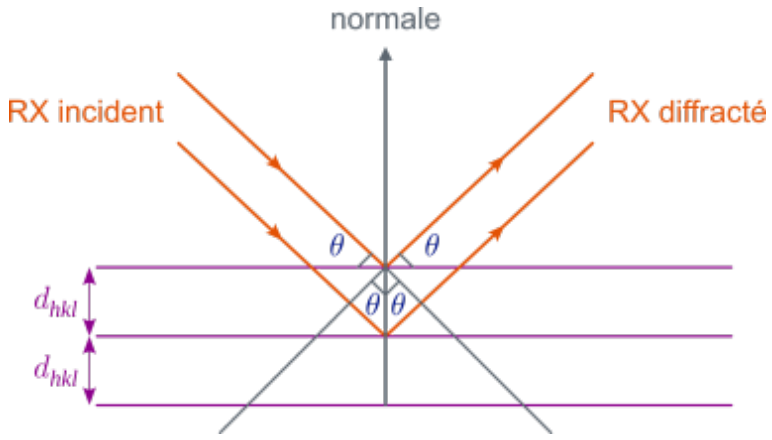


Figure 36 – Démonstration graphique de la loi de Bragg [168].

Le diffractogramme obtenu suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin permet ensuite d'identifier les phases cristallines présentes mais également de déterminer la

taille des cristallites t_{hkl}, en faisant l'hypothèse que ceux-ci sont sphériques :

$$t_{hkl} = \frac{K.\lambda}{b.\cos\theta} \tag{2.2}$$

Cette relation lie ainsi la taille moyenne des cristallites t_{hkl} calculée pour le pic hkl (en Angstrom) à la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident λ (ici =1,5406 Angstrom), à l'angle de diffraction de Bragg θ, à la largeur à mi-hauteur b du pic de diffraction hkl et à la constante de Scherrer K (= 0,9).

ii. Appareil et conditions utilisées

Un diffractomètre Rigaku - Miniflex II (source au cuivre avec la raie Kα = 1,5406 Angstrom) a permis de caractériser les échantillons : poudres de nanoparticules ou nanotubes de TiO_2/Ti. La préparation des poudres consiste à compresser les nanoparticules dans un creuset plat pour former un film de 1 mm d'épaisseur qui est ensuite inséré à l'intérieur du diffractomètre. Pour les nanotubes de TiO_2, les électrodes ont été fixées au porte échantillon avec un adhésif double face.

d. Mesure de surface spécifique et porosité

i. Principe de fonctionnement

L'intérêt de travailler avec des nanostructures est d'obtenir des surfaces actives importantes pour augmenter la réactivité du matériau initial. Il convient alors d'étudier les propriétés texturales du matériau synthétisé afin de connaître sa surface active ainsi que sa porosité.

La détermination de la surface active de matériaux est généralement effectuée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Son principe repose sur le calcul de la quantité de diazote adsorbée pour former une monocouche à la surface de l'échantillon (figure 37). La surface d'une molécule σ_m de diazote étant connue, il est possible de remonter à la surface totale du matériau, appelée surface BET (S_{BET}).

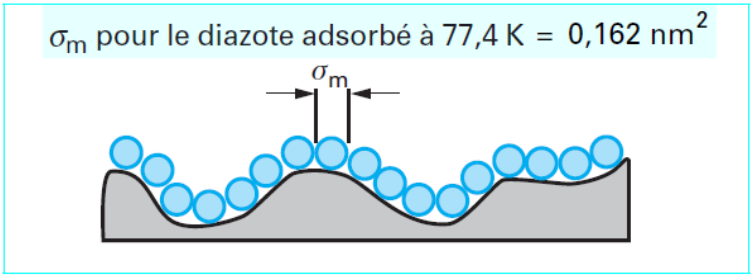


Figure 37 – Principe la détermination de la surface active par adsorption de molécules de N_2 [169]

Pour calculer la surface spécifique, il faut déterminer l'isotherme d'adsorption des molécules de diazote sur l'échantillon. Historiquement, le modèle de Langmuir a permis de poser les bases théoriques de l'adsorption d'une monocouche de molécules de gaz à la surface d'un échantillon solide selon l'équation suivante [169] :

$$\theta = \frac{b.p}{1 + b.p} \tag{2.3}$$

— θ est le taux de recouvrement qui représente le rapport entre le nombre de molécules adsorbées N^a sur le nombre de sites d'adsorption total N^s ($\theta = N^a/N^s$).

— b est une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption E qui est caractéristique du couple adsorbant/adsorbat

— p est la pression du gaz.

Les limitations du modèle de Langmuir proviennent du fait qu'il ne prend pas en compte l'adsorption multicouches. Brunauer-Emett et Teller ont alors développé une théorie plus complète basée sur les travaux de Langmuir, en partant du principe que l'énergie d'adsorption de chaque couche supplémentaire est égale à l'énergie de liquéfaction du gaz. Ils obtiennent alors l'équation suivante en fonction du volume d'adsorbant V, généralement exprimé en millilitre [170] :

$$\frac{1}{V_a(p^0/p - 1)} = \frac{1}{V_m.C} + \left[\frac{C-1}{V_m.C}\right]\left(\frac{p}{p^0}\right) \tag{2.4}$$

L'équation peut également être exprimée en fonction de la quantité de diazote adsorbée (en mol) [169, 171] :

$$\frac{1}{n_a(p^0/p-1)} = \frac{1}{n_m.C} + \left[\frac{C-1}{n_m.C}\right]\left(\frac{p}{p^0}\right) \tag{2.5}$$

$$n_m = \frac{V_m}{22,4} \tag{2.6}$$

— p la pression du gaz à 77,4 °K (N_2) (en Pa),

— p^0 la pression de vapeur saturante du gaz (N_2) (en Pa),

— Volume V_a (en ml) ou nombre de moles n_a (en mol)de gaz adsorbé à température et pression standard (STP) [273,15 °K et pression atmosphérique (1,013 x 10^5 Pa)],

— Volume V_m (en ml) ou nombre de moles n_m (en mol) de gaz adsorbé (STP) pour produire une monocouche sur la surface du matériau,

— C ou C_{BET} est une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 d'adsorbant et de l'énergie de liquéfaction E_l du gaz (N_2) selon l'équation suivante [172] :

$$C_{BET} \sim \exp[\frac{E_1 - E_l}{RT}] \tag{2.7}$$

L'équation de BET n'est valable que dans une région restreinte, domaine linéaire (monocouche) allant de $0,05 < p/p^0 < 0,35$ [171]. Sur l'isotherme, les valeurs p/p^0 sont comprises entre 0 et 1 car au delà de 1, le gaz se liquéfie et la théorie BET n'est plus valide [169].

En pratique, une masse précise d'échantillon (0,5 à 1 g) est insérée dans un appareil de mesure (figure 38 à gauche) permettant de faire varier la pression en N_2 à 77,4°K. Le rapport p/p_0 est ainsi contrôlé et l'appareil mesure la quantité de diazote adsorbée. L'isotherme est ensuite obtenue et ses caractéristiques permettent d'obtenir des informations texturales sur le matériau.

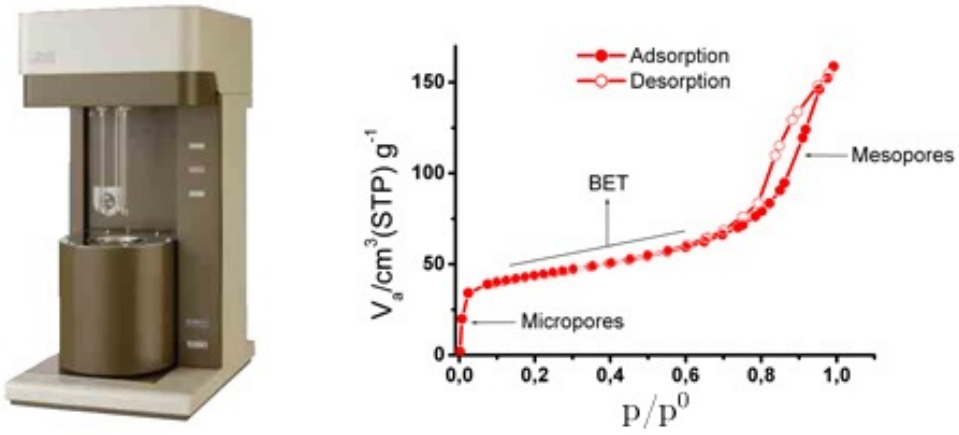


Figure 38 – Appareil (gauche) pour la mesure des isothermes BET (droite) [173].

A partir de l'isotherme, l'équation de BET permet d'obtenir la surface active (ou surface BET) en calculant la pente de la droite ($0{,}05 < p/p^0 < 0{,}35$) ainsi que l'ordonnée à l'origine.

$$\textbf{Pente} = \left[\frac{C-1}{V_m.C}\right] \tag{2.8}$$

$$\textbf{Ordonnée à l'origine} = \frac{1}{V_m.C} \tag{2.9}$$

La résolution de ce système d'équations permet de calculer la valeur V_m et ainsi déterminer la surface BET via l'équation 2.10 dans laquelle la surface d'une molécule de diazote σ_m est définie par IUPAC (σ_m= 0,162 nm^2) [171].

$$S_{BET}(m^2/g) = \frac{V_m(ml).N_{Av}(mol^{-1}).\sigma_m(m^2)}{m(g).22400(ml/mol)} \tag{2.10}$$

Il est également possible à partir de l'allure de l'isotherme d'adsorption, d'obtenir des informations sur la porosité du matériau, notamment avec la forme des isothermes. Les principaux types d'isothermes sont présentés à la figure 39. Il faut ainsi faire la distinction entre les matériaux : macroporeux ($>$ 50 nm) ; mésoporeux (2 à 50 nm) et microporeux ($<$ 2 nm) [174]. Dans le cas des matériaux mésoporeux (isothermes de type IV), une méthode de traitement mathématique a été développée en utilisant la branche de désorption de l'isotherme. Ceci permet de déterminer la distribution de taille des mésopores, c'est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [171].

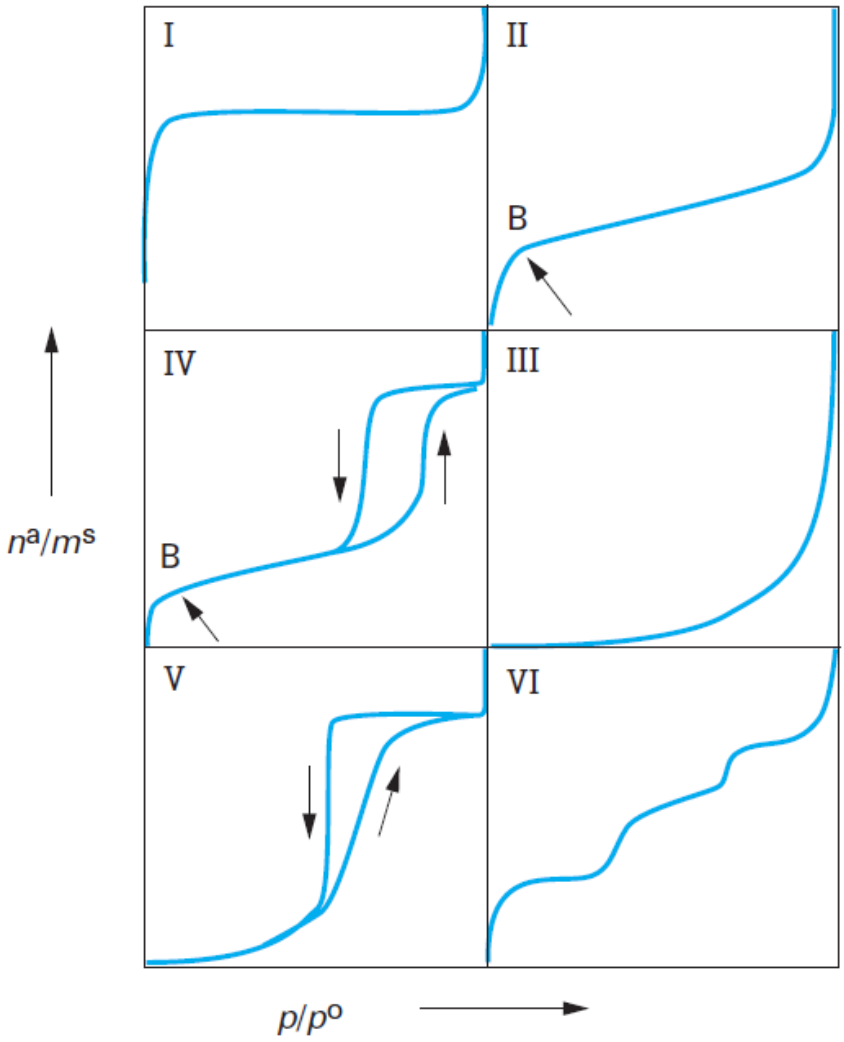


Figure 39 – Différents types d'isothermes possibles : type I matériau microporeux, type II adsorbant non-poreux ou macroporeux, type III interaction adsorbant/adsorbat faible, type IV matériau mésoporeux, type V interaction adsorbant/adsorbat faible (eau/matériau hydrophobe) et type VI adsorption par des surface énergétiquement homogènes [169, 171].

ii. Appareils et conditions utilisées

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées avec un appareil Micromeritics ASAP 2420 opérant à 77°K. Au préalable, les échantillons (environ 0,5 g de poudre) ont été dégazés durant une nuit à 150°C avant les mesures d'isothermes d'adsorption.

e. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ATG consistent à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Une rampe linéaire de température est appliquée à l'échantillon qui est placé dans un creuset sur une balance analytique. Cette méthode est très utilisée pour étudier la stabilité thermique de matériaux. Dans le cadre de la thèse, un appareil Setaram Labsys Evo a été employé pour mesurer la perte de masse d'un échantillon (environ 10 mg) de polymère (Pluronic P1230) avec une rampe de température de 5 °C/min et une température initiale de 20° jusqu'à une température finale de 700 °C.

C. Dégradation photo(électro)catalytiques

a. Le paraquat : polluant et molécule sonde

i. Utilisation et toxicité

Le paraquat est l'un des herbicide les plus utilisés pour préparer les terres cultivables. Il est commercialisé depuis environ 60 ans, par la compagnie Syngenta et représente le troisième herbicide le plus utilisé dans le monde (plus de 130 pays) [175]. Ce composé est très toxique pour l'homme notamment par inhalation ou absorption au travers de la peau. La toxicité du paraquat provient de son aptitude à capter les électrons de la chaine de transport d'électrons membranaires dans les chloroplastes ou les mitochondries [176]. Le principal risque d'exposition à ce composé, c'est lors de son utilisation sur les champs par spray [177]. En outre, de nombreux cas de suicide ont été observés avec ce composé, facilement disponible, car l'ingestion d'une cuillère à café suffit à causer la mort [178]. De plus, ce composé est également utilisé pour le contrôle de la végétation aquatique à des concentrations de 0,5 et 1,5 ppm [179]. Il a cependant été démontré que des concentrations aussi basses que 0,1 ppm provoquent des malformations chez Xenopus Laevis, une espèce de grenouille [180]. Le principal problème à l'heure actuelle avec l'utilisation des pesticides est leur apparition dans les eaux de surface à cause du ruissellement des terres agricoles. Les recommandations en vigueur dans les eaux de rivière pour ce composé sont de 0,1 ppb en Europe et 10 ppb au Canada [181].

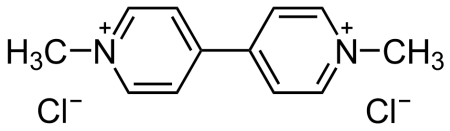


Figure 40 – Structure du paraquat ou 1,1'–diméthyl-4,4'-bipyridinium.

ii. Détection par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible permet de suivre la concentration en paraquat lors des dégradations photocatalytiques grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (A = ϵ.l.C) avec A l'absorbance du rayonnement monochromatique après passage du faisceau lumineux au travers d'une cuvette en quartz (trajet optique l = 1 cm) contenant un analyte de concentration C (mol/l) avec un coefficient d'extinction molaire ϵ (l/mol.cm). L'avantage de cette technique est sa simplicité qui permettra de suivre presque en temps réel la concentration du polluant lors de l'étude des propriétés photocatalytiques des matériaux synthétisés. Le pic d'absorption intense à 257 nm est caractéristique de ce composé comme le montre la figure 41. A mesure que le paraquat est dégradé, il y a formation de sous-produits de dégradation qui modifient l'absorbance entre 200 et 230 nm.

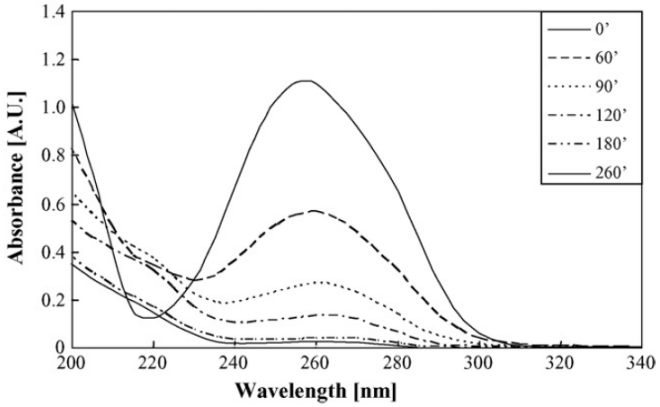


Figure 41 – Dégradation du paraquat (concentration initiale de 20 ppm) par photocatalyse en suspension dans une solution contenant 0,4 g.l^{-1} en TiO_2 [182].

iii. Appareil et conditions utilisées

Afin de suivre la concentration en paraquat, le coefficient d'extinction molaire a été déterminé par spectroscopie UV-visible à 257 nm sur un appareil Varian Cary 50. La valeur

calculée pour ϵ est 16 201 l.mol^{-1}.cm^{-1}.

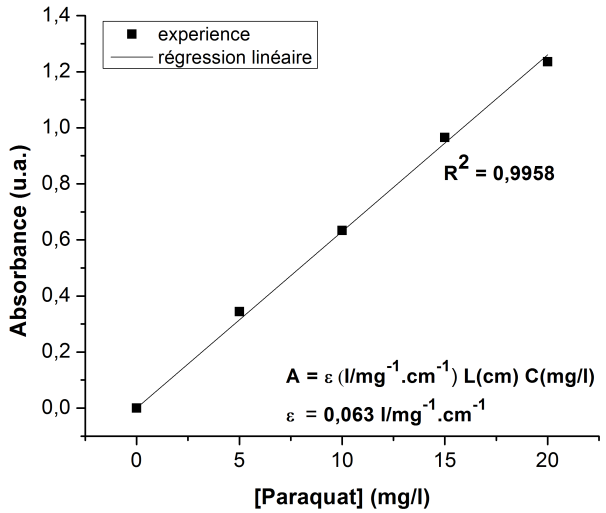


Figure 42 – Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ.

b. Analyse du carbone organique totale

La matière carbonée dans un échantillon liquide peut se présenter sous deux formes : organique ou minérale. Le carbone minéral se présente sous la forme de CO_2 dissous (ions CO_3^{2-} et HCO_3^-) alors que le carbone organique représente tout le reste des composés carbonés.

Le principe de la méthode repose sur la mesure du Carbone Inorganique (IC) et du Carbone Total (TC). La différence (TC-IC) permet ensuite d'obtenir la concentration en Carbone Organique Total (TOC). En pratique, la mesure IC est effectuée en acidifiant l'échantillon pour déplacer l'équilibre carbonate/bicarbonate vers la formation du CO_2 qui est ensuite analysée par un analyseur infrarouge non-dispersif. Ce détecteur mesure la surface du pic du CO_2 et, grâce à une droite de calibration établie au préalable, la concentration en carbone inorganique est trouvée. Dans le cas du carbone total, l'échantillon est oxydé à des températures élevées (700°C) afin de transformer toute la matière organique en CO_2 qui est ensuite envoyé sur le détecteur infrarouge. La mesure du carbone organique total permettra d'évaluer l'efficacité du procédé photocatalytique pour la minéralisation du polluant (paraquat).

c. Analyse des sous-produits par LC-MS/MS

L'analyse des sous-produits de dégradation du paraquat a été réalisée avec la méthode de chromatographie liquide (LC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Le schéma de l'appareil LC-MS/MS est présenté à la figure 43.

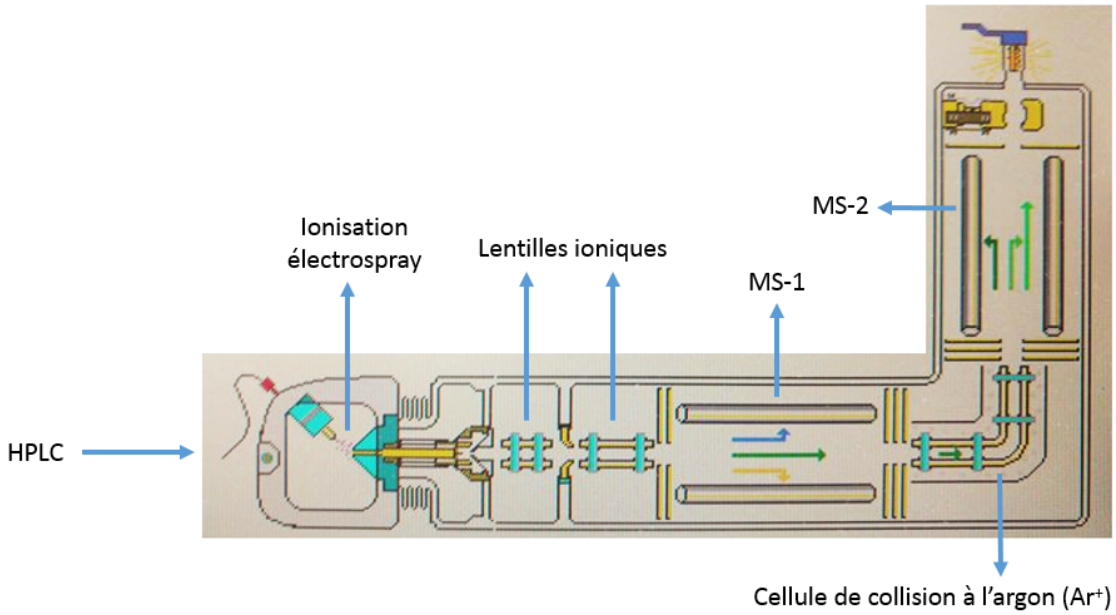


Figure 43 – Schéma du dispositif LC-MS/MS

L'appareil qui a été employé est un TSQ Quantum Access de chez Thermo Scientific. Pour déterminer la concentration des espèces, il faut procéder en deux étapes :

— Tout d'abord, il est indispensable de déterminer les rapports m/z à analyser avec la colonne chromatographique. Pour cela, l'échantillon est d'abord injecté directement sans la colonne et est nébulisé vers le spectromètre de masse. Les pics détectés sont alors comparés avec un blanc (eau distillée) pour identifier les pics de l'échantillon.

— Par la suite, la colonne chromatographique est ajoutée afin d'identifier le temps de rétention des composés m/z identifiés précédemment.

Les injections ont été réalisées durant 1 minute (moyenne de 60 scans, 1 scan/seconde) par infusion directe (analyte injecté à 20 μl/min et mélangé en continu à l'éluant) et 6 minutes par LC-MS/MS (20 μl d'échantillon mélangé à l'éluant une seule fois et injecté à 0,2 ml/min) avec

87,5 % d'éluant A (eau + 30 mM de formate d'ammonium + 0,1 % d'acide formique) et 12,5 % de l'éluant B (acétonitrile + 30 mM de formate d'ammonium + 0,1 % d'acide formique). La colonne de séparation chromatographique est une Hypersil Gold de chez Thermo Scientific (100mm x 2,1 mm) chauffée à 35°C. La limite de détection pour la concentration en paraquat calculée dans les conditions utilisées, est de 2,5 μg/l avec un standard interne provenant de chez CDN isotopes (D-3818).

d. Analyse des sous-produits par chromatographie ionique

La concentration en acides organiques issus de la dégradation du paraquat a été déterminée par chromatographie ionique avec une colonne comprenant une résine échangeuse d'ions (Ion PAC AS11-HC 4μm) montée sur un appareil Integrion HPIC de Thermo. L'élution a été réalisée avec un gradient de concentration en KOH entre 1 et 30 mM. Le KOH est utilisé pour suivre les consignes d'utilisation du fabricant avec la colonne chromatographique. Un suppresseur permet ensuite d'éliminer les ions K^+ en les échangeant avec des ions H^+ de sorte que le détecteur à conductivité ne mesure que des différences liées aux anions. La température de la colonne a été fixée à 30°C, l'autoéchantilloneur à 4°C et le détecteur à conductivité à 35°C. Les limites de détection ont été déterminées en mesurant 3 fois l'écart-type d'un standard à 25 ppb analysé 10 fois. Les limites de détection sont 0,002 mg/l pour l'acétate et 0,001 mg/l pour le formate ou l'oxalate.

e. Photocatalyse en suspension

Pour évaluer l'activité photocatalytique des poudres de nanoparticules (chapitre 3), la méthode la plus pratique est d'irradier un mélange liquide contenant le polluant et le TiO_2 particulaire (photocatalyse hétérogène). La suspension est agitée dans le noir pour atteindre l'équilibre d'adsorption (30 min) puis la lampe (simulateur solaire) est allumée et des échantillons (2 ml) sont prélevés à intervalle régulier puis filtrés avec des filtres 0,45 μm pour éliminer le TiO_2. Les échantillons filtrés sont ensuite recueillis dans des piluliers puis analysés par spectroscopie UV-visible.

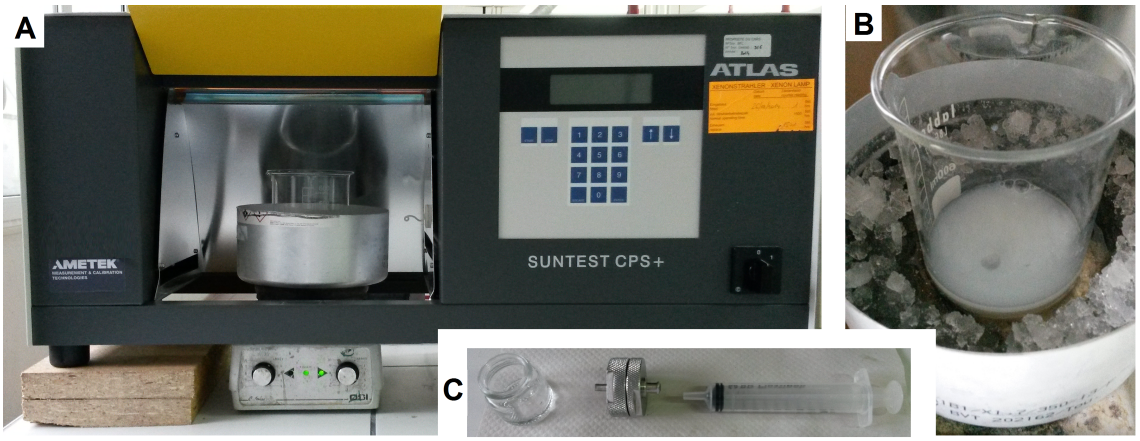


Figure 44 – Dispositif utilisé pour les tests photocatalytiques : A) chambre solaire Ametek CPS+, B) bêcher contenant la suspension de paraquat (100 ml ; 10 ppm) et 100 mg de photocatalyseur et C) le système de filtration (filtre en nitrocellulose de $\phi_{pores} = 0{,}45$ μm) utilisé pour récolter des fractions de suspension à différents intervalles de temps. La suspension est refroidie avec un bain de glace pour éviter les surchauffes dues à la lampe Xénon 350 W.

f. Photocatalyse supportée sur les mousses

i. Préparation des mousses

Des mousses en carbure de silicium ont été utilisées en tant que matériau support pour les nanoparticules de TiO_2 P25. Ces mousses ont été fournies généreusement par la compagnie SICAT située en Allemagne. Leur synthèse est décrite en détail dans la partie "revue de littérature. Les mousses employées ont les caractéristiques suivantes : cylindres d'un diamètre de 35 mm, longueur de 50 mm et une taille d'alvéole de 4,5 mm. Chaque mousse pèse approximativement 10 grammes. Les informations concernant la masse des mousses avant/après dépôt et après vieillissement dans le réacteur sont reprises à la fin du chapitre 4 (stabilité mécanique des mousses). Avant d'être recouvertes par le TiO_2, les mousses sont lavées aux ultrasons successivement (5 minutes par solvant) dans de l'acétone, de l'éthanol puis de l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées à 110°C.

Le photocatalyseur a été déposé par la méthode dip-coating à partir d'une suspension à 100 g/l en TiO_2 nanoparticulaire dans de l'éthanol anhydre (Aldrich). Avant les dépôts, la suspension est passée aux ultrasons pendant 30 min. Les mousses sont ensuite immergées dans la suspension à une vitesse d'immersion de 8 mm/s. Chaque mousse pèse environ 10

g (voir tableau 7 au chapitre 4). Cinq cycles de trempe/séchage ont été effectués avec 10 min de séchage entre chaque cycle. Après cela, les mousses enduites sont séchées une nuit à 110°C pour éliminer les solvants résiduels puis elles sont traitées à 450°C pendant 4 heures pour améliorer l'adhérence du revêtement. La figure 45 présente deux mousses : avant/après dip-coating.

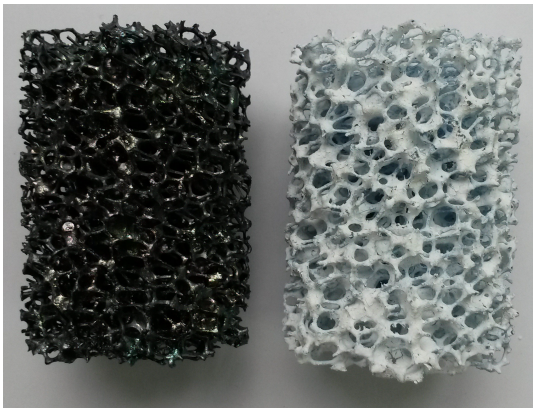


Figure 45 – Mousses en carbure de silicium avant/après enrobage par le TiO_2 selon la méthode dip-coating (5 trempes).

ii. Réacteur photocatalytique tubulaire pour NP-TiO_2/SiC

Un réacteur tubulaire a été conçu spécialement pour cette étude sur base du précédent pilote développé par N. Kouame lors de sa thèse de doctorat. La différence principale réside dans le système d'éclairage.

— nouveau pilote : 8 lampes tubulaires UV-C (λ_{max} = 254 nm) ; 8 watts/lampe (modèle G8T5 de chez Hitachi)

— ancien pilote : 4 lampes tubulaires UV-A (λ_{max} = 365 nm), 8 watts/lampe, (modèle F8T5 de chez Phillips)

Les lampes sont disposées autour d'un tube en Quartz (35 cm de longueur et 4 cm de diamètre interne) à une distance lampe-quartz de 1 cm. Les entrées et sorties (bouchons en caoutchouc de 40 mm de diamètre percés au centre par un tube en verre avec un diamètre interne de 5 mm) sont connectées à une pompe péristaltique (Masterflex L/S, Cole Parmer) pour contrôler le débit de la solution. Avant chaque expérience, le réacteur est lavé à l'eau distillée pendant 1h sous illumination UV-C afin d'assurer une reproductibilité optimale et dégrader les éventuels sous-produits résiduels de la surface des mousses. Pour chaque

expérience, le volume total de solution traitée est de 1 litre à des concentrations en paraquat comprises entre 1 et 20 ppm. Avant chaque expérience, les lampes sont allumées pendant 10 minutes afin d'obtenir une intensité lumineuse stable. Le liquide est alors injecté dans le réacteur (t = 0 min) à un débit élevé de 5 ml/s afin de remplir très rapidement la colonne en quartz. Les expériences réalisées avec ce réacteur sont ainsi initiées en dehors de l'équilibre d'adsorption. Les tests photocatalytiques sont effectués en faisant recirculer un volume de 1 litre (thermostaté) contenant du paraquat (10 ou 20 ppm).

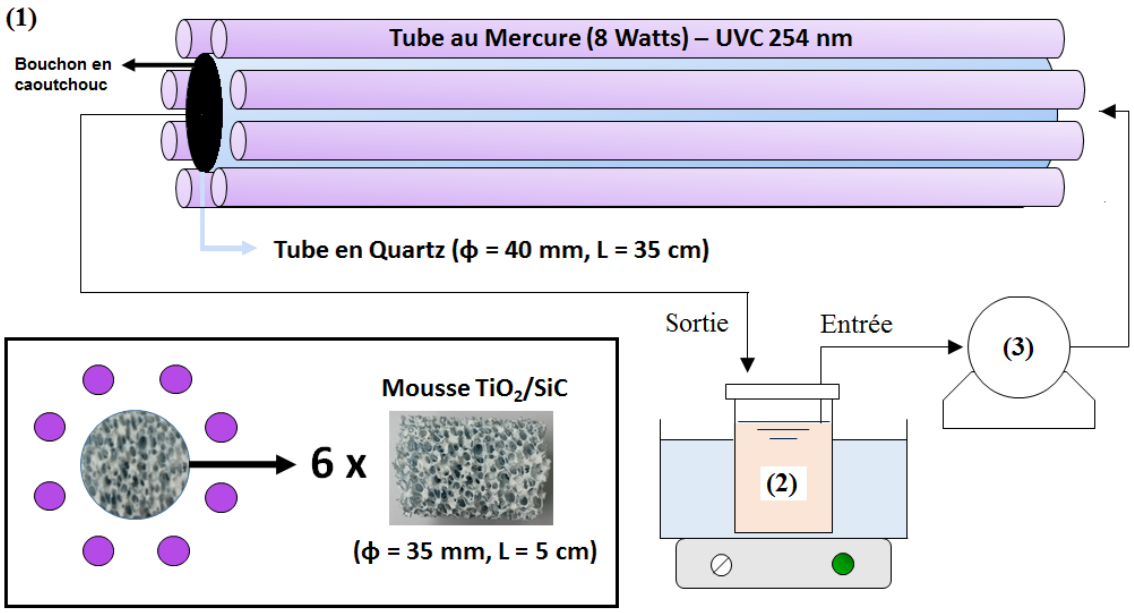


Figure 46 – Schéma du réacteur photocatalytique intégrant des mousses TiO_2/SiC.



Figure 47 – Photos du réacteur photocatalytique intégrant des mousses TiO_2/SiC.

g. Cellule photoélectrochimique pour électrodes NT-TiO_2/Ti

i. Cellule photoélectrochimique

Les propriétés photoélectrochimiques des nanotubes ont été étudiées en intégrant les électrodes dans une cellule photoélectrochimique fabriquée en PVC avec une fenêtre en Quartz sur la face avant. La cellule a été utilisée selon deux configurations différentes :

— A) Dispositif à 3 électrodes pour les mesures de photocourant avec une électrode de référence au calomel saturé,

— B) Dispositif à deux électrodes pour étudier la cinétique de dégradation du paraquat.

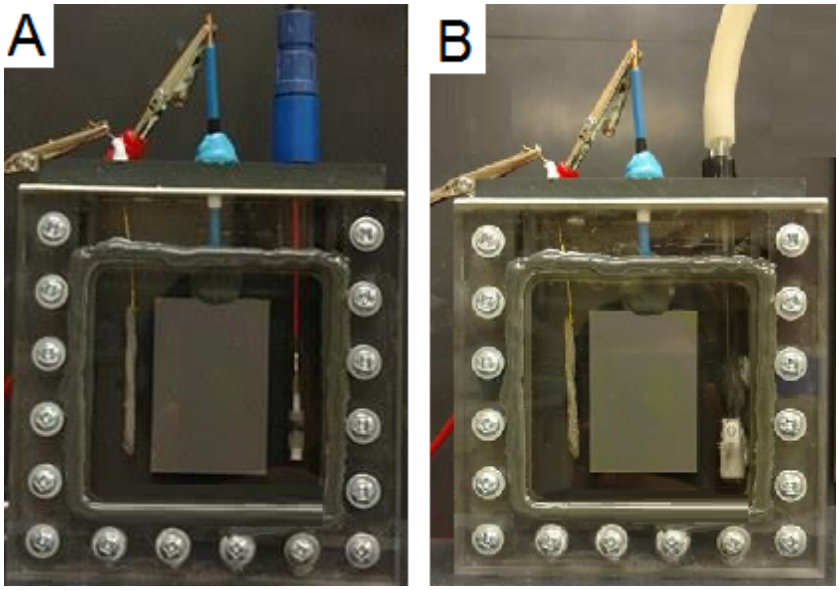


Figure 48 – Photo de la cellule photoélectrochimique comprenant la photoanode de 6x4 cm^2 en configuration A) à 3 électrodes pour la mesure du photocourant ou B) à deux électrodes pour la dégradation du paraquat. Le volume d'électrolyte est de 200 ml. Pour les dégradations, le milieu est agité par bullage à l'air comprimé (config. B).

Dans les deux cas, la photoanode est connectée à une contre électrode en platine : grille de chez Alfa Aesar (5 x 5 cm^2). La préparation de la photoanode est réalisée via une soudure avec une colle à l'argent pour connecter un fil de cuivre à l'extrémité de la plaque en titane recouverte de nanotubes cristallisés à 450°C. Le contact électrique est ensuite enrobé dans une résine de chez 3M (DP190). Le dos de la photoanode est ensuite masqué avec un adhésif de sorte que la surface exposée à l'électrolyte soit de 24 cm^2.

ii. Mesures de photocourant

Pour la mesure de la densité de photocourant, des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées. Les trois électrodes sont alors connectées à un potentiostat Voltalab PGZ402. Pour chaque mesure de voltampérométrie cyclique (CV), la vitesse de balayage a été fixée à 50 mV/s et seul le 5ème cycle CV a été retenu pour à obtenir des mesures reproductibles. Pour les mesures sous illumination, la lampe est préchauffée pour obtenir une intensité lumineuse stable : 10 minutes pour les tubes (UV-A ou UV-C) et 30 minutes pour le simulateur solaire. Avant chaque mesure de photocourant, la solution est saturée en oxygène pendant 10 minutes avec un bullage à l'air comprimé. Deux configurations expérimentales ont été utilisées pour illuminer la photoanode :

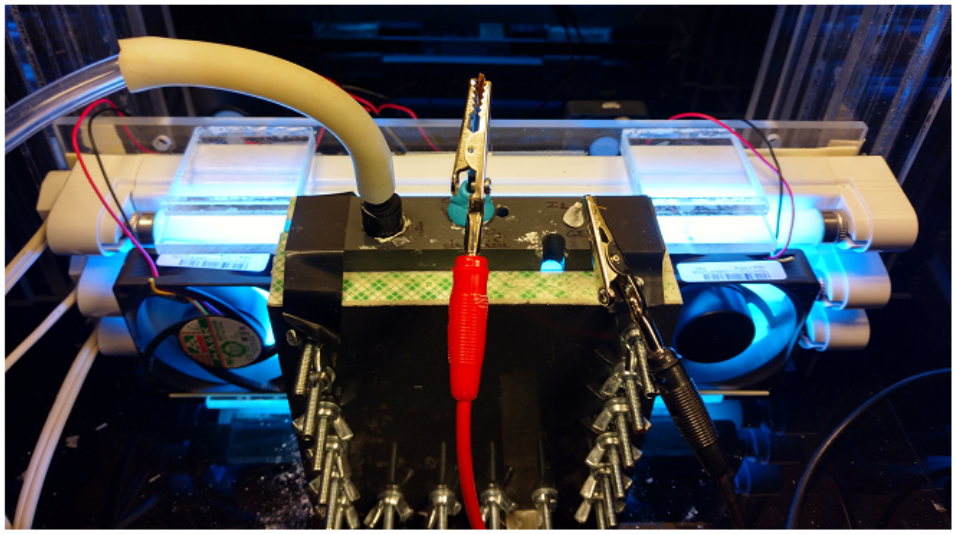
— avec un simulateur solaire comprenant une lampe au Xe de 150 W équipée d'un filtre AM 1,5. La distance de travail, entre le faisceau et la cellule photoélectrochimique, a été calibrée à 100 mW/cm^2 (irradiance totale) grâce à une cellule solaire monocristalline au Si précalibrée à l'INRS-EMT.

— avec les 3 tubes UV : UV-A (Phillips ; 8 watts/tube) ou UV-C (Hitachi ; 8 watts/tube). La cellule est placée à un centimètre de distance des lampes.

L'intensité lumineuse de chaque dispositif (UV-A, UV-C ou Xe) a été mesurée avec un photodétecteur Delta Ohm DO9721 comprenant trois détecteurs : 1) UV-C de 200 à 280 nm, UV-A de 320 à 400 nm et visible de 400 à 1050 nm. Pour ces mesures, le photodétecteur est placé au niveau du milieu de la fenêtre en quartz. Par ailleurs, il a été observé que le simulateur chauffe fortement la solution contenue dans la cellule photoélectrochimique. Par conséquent dans la suite des expériences, il a été choisi de travailler avec des tubes UV, notamment des UV-A car ceux-ci permettent n'induisent aucune dégradation par photolyse (voir effet des lampes UV-C au chapitre 4). De plus, effectué des expériences avec ce dispositif sous UV-C met plus à risque l'expérimentateur lors du prélèvement de liquide pour l'analyse au spectrophotomètre UV-visible, car les UV-C sont beaucoup plus nocifs que les UV-A. Toutefois, afin de se protéger au maximum des UV-A, un casque spécial anti-UV a été employé.

iii. Dégradation photoélectrocatalytique du paraquat

Pour étudier la cinétique de dégradation du paraquat, la configuration à 2 électrodes (figure 49) a été utilisée avec un générateur B&K précision 9184. Ces dégradations ont été réalisées avec des lampes UV-A car elles sont moins nocives que les tubes UV-C pour l'expérimentateur. Des ventilateurs ont été disposés de chaque coté de la cellule afin de refroidir les tubes 8 watts. Après 3h de traitement du paraquat, la température de l'électrolyte (200 ml) passe de 20 à 30°C. Le simulateur solaire n'a pas pu être employé pour dégrader le paraquat car il provoque une élévation trop rapide de la température de l'électrolyte qui induit une modification de la concentration en paraquat.



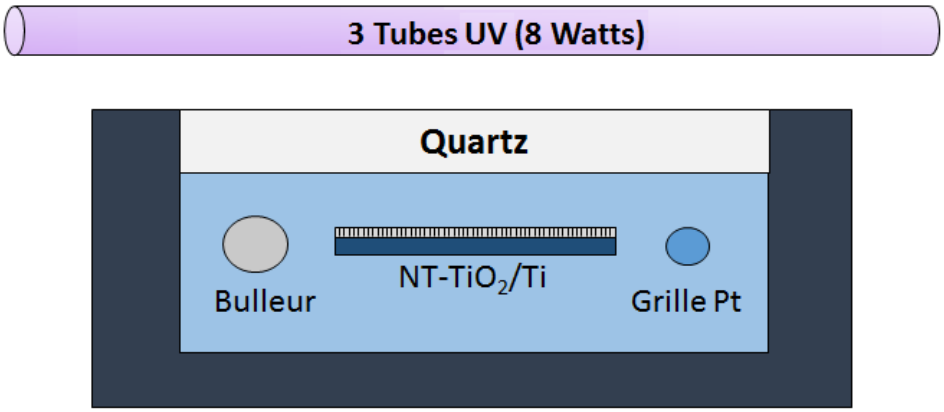


Figure 49 – Photo et schéma de la cellule photoélectrochimique en mode 2 électrodes pour la dégradation du paraquat sous UV-A. Deux ventilateurs sont disposés de chaque côté de la cellule pour refroidir les lampes.

Chapitre 3: Synthèse sol-gel et photocatalyse en suspension

a. Synthèse sol-gel de nanoparticules

Dans cette partie, la méthode sol-gel développée par N. Kouame sera optimisée avec l'ajout d'un agent template, le copolymère bloc Pluronic P123. La méthode sol-gel développée par N. Kouame est présentée à la figure 50. Un ballon tricol contenant une solution B sous agitation magnétique est connecté à un réfrigérant et à une ampoule de coulée contenant la solution A.

— solution A : 30,4 ml de TTIP (97 % Aldrich) et 106,5 ml d'éthanol (99,8 % Aldrich)

— solution B : 3 ml d'éthanol (99,8 % Aldrich) ; 1,5 ml d'eau distillée et 111 ml d'acide acétique (99,7 % Aldrich).

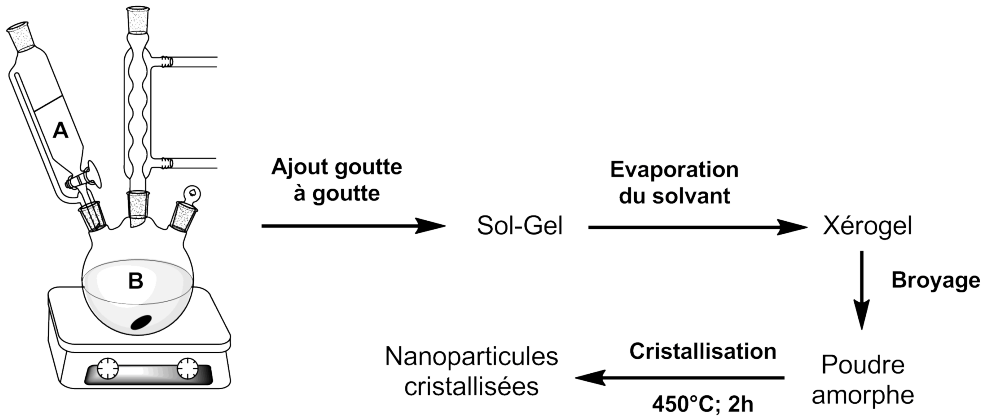


Figure 50 – Montage utilisé pour la synthèse sol-gel.

Lors de l'ajout de la solution A goutte à goutte, le milieu réactionnel se trouble progressivement jusqu'à atteindre un aspect laiteux blanc, le sol. Après plusieurs heures de réaction, le sol se transforme progressivement en gel de viscosité croissante. Après 24h de réaction, les solvants résiduels sont évaporés à l'étuve à 110°C pendant 24h sous une hotte chimique car les vapeurs d'acide acétique sont très irritantes. A la fin de l'étape de séchage, un solide blanc est obtenu, c'est le xérogel. Il est alors broyé en une fine poudre puis calciné à 450°C pendant 2h

avec une rampe de chauffe de 5°C/min. Cette étape permet de cristalliser les nanoparticules qui sont initialement amorphes. Une poudre blanche est alors obtenue (environ 8 g) avec un rendement de conversion du TTIP en TiO_2 élevé (> 99 %).

Afin d'optimiser ce protocole, un agent template, le polymère Pluronic P123, a été ajouté selon différents ratios massiques à la solution B. Les ratios ont été calculés en assumant une conversion de 100% du TTIP en TiO_2. Les rapports massiques de P123/TiO_2 utilisés pour ces synthèses sont $m_{P123}/m_{TiO_2} = 0$; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10. Pour faciliter la dissolution du P123 avec les ratios concentrés (5 - 7,5 et 10), la solution B est chauffée à environ 50°C jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Après retour à température ambiante, la solution A est ajoutée goutte à goutte.

Le gel obtenu en présence de P123 possède une viscosité élevée et rend l'étape d'évaporation des solvants plus longue. De plus, la présence de P123 rend le traitement à 450°C délicat car la combustion du polymère P123 entraine un dégagement important de fumée noire à la sortie du four. Celui-ci doit donc être placé sous hotte chimique. Après cristallisation, les poudres obtenues sont de couleur blanche et peuvent ainsi être caractérisées.

b. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des nanoparticules synthétisées est présenté à la figure 51. Les échantillons ont été comparés avec une référence commerciale d'anatase pure à 99,7 % et avec des nanoparticules de P25 (Aeroxide, Evonik). L'analyse du diffractogramme montre que les nanoparticules synthétisées contiennent uniquement la phase anatase contrairement aux nanoparticules commerciales de P25 qui contiennent un mélange anatase/rutile.

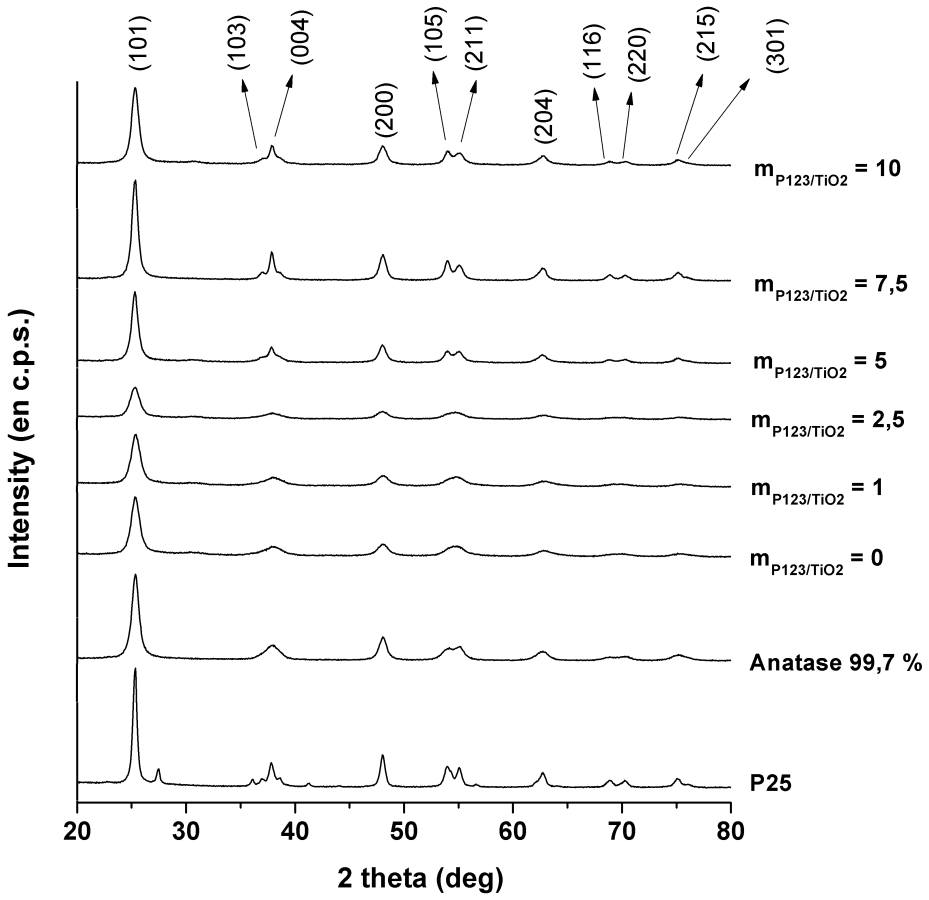


Figure 51 – Diffractogramme des poudres obtenues par méthode sol-gel. L'identification des pics est basée sur la fiche JCPDS 03-065-5714.

Par ailleurs, la taille des cristallites peut être déterminée en utilisant la relation de Scherer. L'utilisation du pic (101) situé à 25,3° sur la figure 51 permet d'effectuer le calcul précisément car il s'agit du pic le plus intense. La taille moyenne des cristallites est présentée dans le tableau 2 en fonction du ratio en P123.

Echantillon	**2θ (en deg)**	**FWHM (en degré)**	**Taille (en nm)**
P25	25,31	0,437	21
$m_{P123/TiO_2} = 0$	25,39	0,937	9,8
$m_{P123/TiO_2} = 1$	25,37	0,979	9,4
$m_{P123/TiO_2} = 2{,}5$	25,30	1,035	8,9
$m_{P123/TiO_2} = 5$	25,31	0,723	12,7
$m_{P123/TiO_2} = 7{,}5$	25,31	0,648	14,2
$m_{P123/TiO_2} = 10$	25,31	0,767	12

Tableau 2 – Evaluation de la taille moyenne des cristallites à partir de la formule de Debye-Scherrer pour les nanoparticules synthétisées et le P25.

Les particules produites par la méthode sol-gel sont, dans l'ensemble, de taille assez similaire (environ 10 nm). Il faut cependant remarquer que la taille des cristallites varie peu pour de faibles ratios en P123/TiO_2 (0 ; 1 et 2,5) alors qu'elle augmente pour les ratios 5 ; 7,5 et 10. Pour comprendre ce changement de taille, des analyses ont été réalisées par microscopie électronique à transmission.

c. Microscopie électronique en transmission

L'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) a permis de mettre en évidence la forte agrégation qui existe entre les nanoparticules de TiO_2 (voir figure 52). Les agrégats sont très compactes et mesurent entre 100 nm et 1 μm.

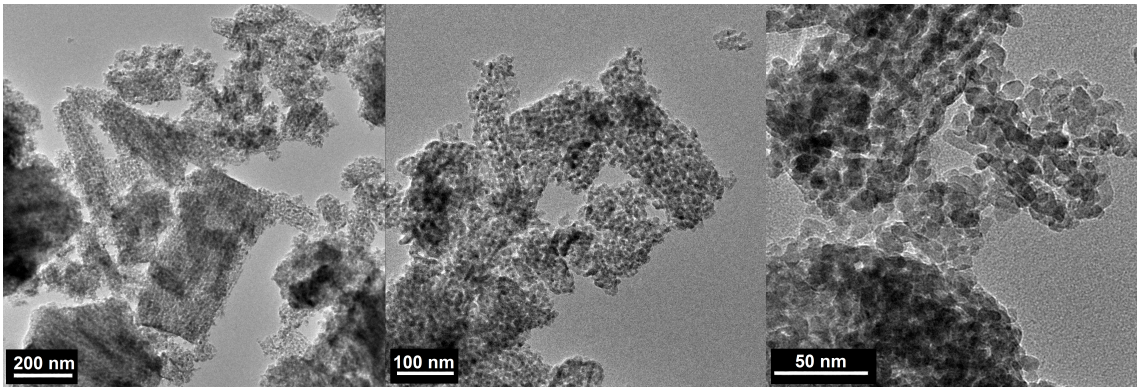


Figure 52 – Analyse TEM des nanoparticules de TiO_2 sans pluronic P123 (échelle : gauche 200 nm, milieu 100 nm et droite 50 nm).

Par ailleurs, il apparait que l'ajout de polymère P123 à la synthèse induit une modification de la morphologie des nanoparticules. Celles-ci ont tendance à s'étirer lorsque la quantité de P123 augmente dans le sol-gel. Cet effet pourrait être dû aux propriétés du polymère qui agit comme un surfactant et favoriserait la croissance de certains plans cristallins. Ce phénomène d'orientation préférentielle des faces cristallines par un surfactant a déjà été observée lors de la synthèse d'autres types de nanoparticules de morphologie contrôlée [183].

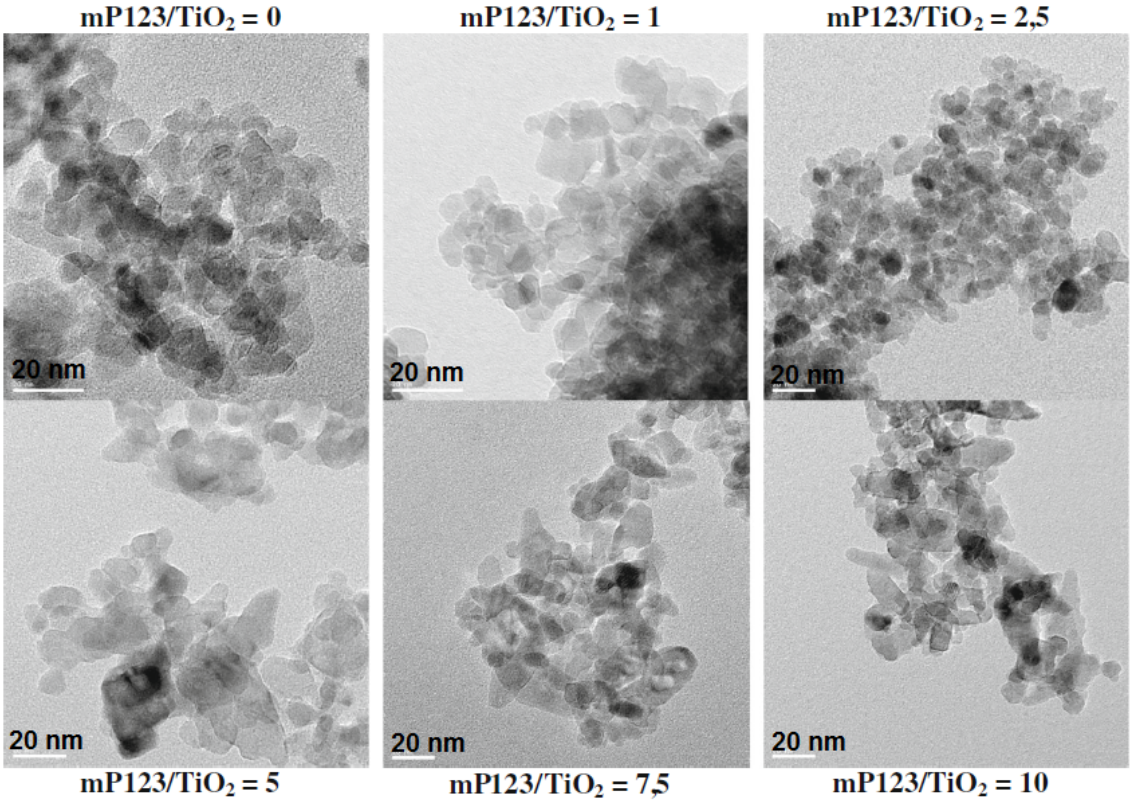


Figure 53 – Analyse TEM des nanoparticules de TiO_2 synthétisées en présence de P123.

La distribution de taille des particules a été calculée au moyen du logiciel ImageJ. Pour chaque échantillon, une centaine de particules a été comptabilisée à partir des images TEM pour obtenir les distributions de tailles présentées à la figure 54.

La distribution de taille s'élargi légèrement avec l'ajout de P123 car les particules perdent progressivement leur forme sphérique. Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les mesures de taille des cristallites obtenues dans la partie DRX avec l'équation de Scherer. La comparaison entre le maximum de chaque distribution de taille (figure 54) et les valeurs calculées par l'équation de Scherer (tableau 2) permet de mettre en évidence des tailles similaires. Il est toutefois intéressant d'observer que la méthode de Scherer mène à une surestimation de la taille des particules mesurée au TEM, probablement car la méthode DRX représente une moyenne de la réponse en volume de particules alors que la méthode TEM est plus précise (moyenne sur le nombre de particules). Puisque les tailles calculées selon la méthode Scherer et TEM sont équivalentes, les nanoparticulea synthétisées devraient être, pour la plupart, monocristallines.

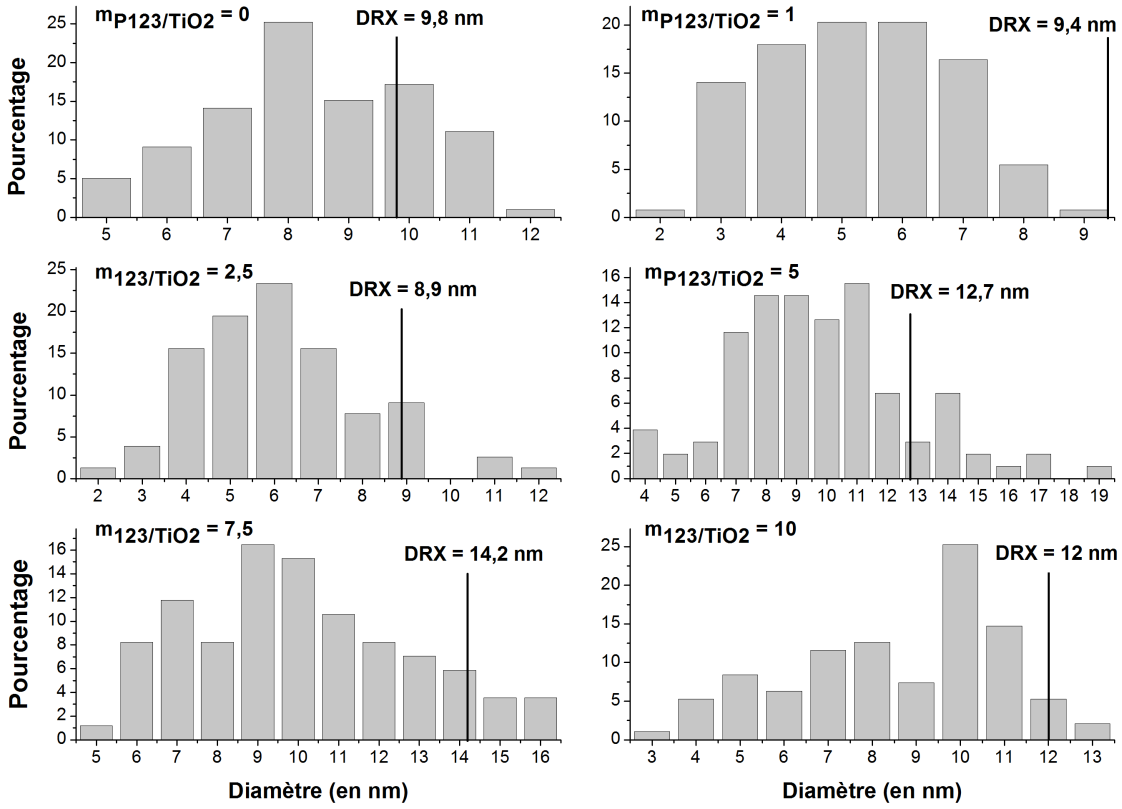


Figure 54 – Distribution de taille des nanoparticules de TiO_2 synthétisées.

d. Surface spécifique et volume poreux

Les propriétés texturales des nanoparticules (surface active et volume poreux) ont été étudiées grâce aux isothermes d'adsorption de molécules de diazote par la méthode BET et BJH. Les isothermes d'adsorption sont présentées à la figure 55 avec un comportement caractéristique de matériaux mésoporeux (isotherme de type IV).

A partir des isothermes d'adsorption, les surfaces spécifiques, volumes poreux et tailles moyennes des pores ont été obtenues (tableau 3). Les résultats montrent que l'ajout de copolymère bloc Pluronic P123 a un effet peu marqué sur la surface active des nanoparticules. Celle-ci est comprise entre 96 et 121 m^2/g et en considérant l'erreur sur la mesure avec la méthode BET (environ 10 m^2/g), aucune différence ne peut être mise en évidence. Par contre, l'effet du polymère est très marqué sur la mésoporosité finale des poudres. Le diamètre des pores passe de 7,6 nm sans P123 dans la synthèse à 17,3 nm pour le ratio contenant un ratio de P123/TiO_2 de 7,5. A cela s'ajoute une modification du volume poreux dans les poudres

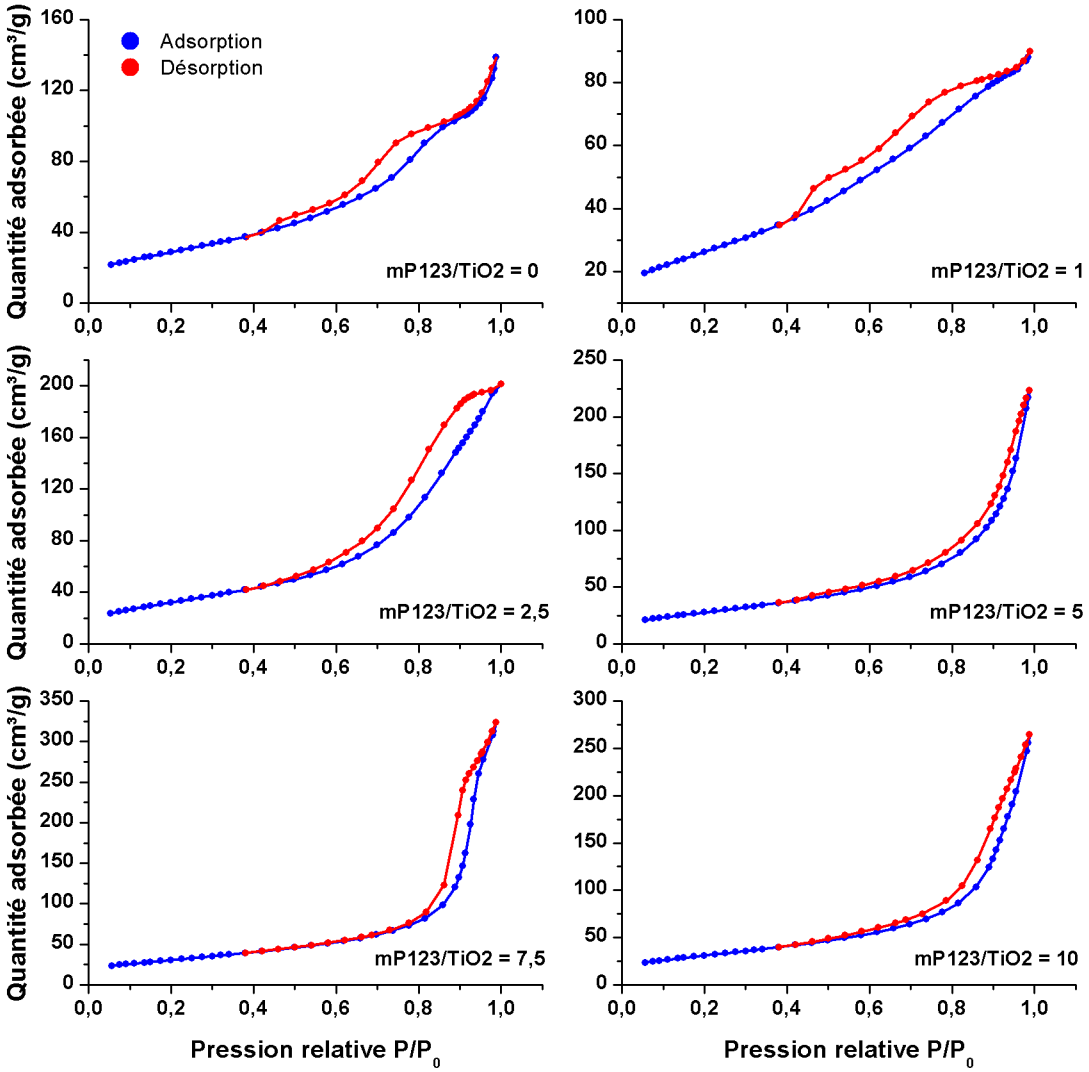


Figure 55 – Diffractogramme des poudres obtenues par méthode sol-gel

synthétisées qui augmente entre les ratios 0 et 7,5 puis diminue pour le ratio 10. Notre hypothèse serait que les pores s'élargissent lorsque le ratio m_{P123/TiO_2} augmente de 0 à 7,5 puis, au-delà, les pores s'effondrent lors de l'étape de calcination à 450°C car la teneur en P123 est trop élevée pour garantir une stabilité mécanique suffisante. Puisque les pores ont une taille supérieure ou équivalente à celle des nanoparticules, il s'agit vraisemblablement d'une porosité externe aux nanoparticules. Par ailleurs, il semble que l'ajout de P123 modifie la valeur de la constante C_{BET} qui dépend de la tension de surface des nanoparticules. En effet, lorsque cette constante est proche de 100, le matériau a des propriétés hydrophiles mais à mesure que cette valeur diminue, le caractère hydrophobe devient plus marqué [172]. Ceci pourrait induire des différences au niveau de l'adsorption du paraquat lors de la dégradation photocatalytique.

Echantillon	**Surface active (m^2/g)**	**V_{poreux} (cm^3/g)**	**Φ_{pores} (nm)**	**C_{BET}**
$m_{P123/TiO_2} = 0$	106	0,21	7,6	81
$m_{P123/TiO_2} = 1$	96	0,13	5,5	72
$m_{P123/TiO_2} = 2{,}5$	121	0,32	8,6	71
$m_{P123/TiO_2} = 5$	100	0,34	13,5	86
$m_{P123/TiO_2} = 7{,}5$	113	0,50	17,3	97
$m_{P123/TiO_2} = 10$	115	0,41	13,8	93

Tableau 3 – Valeurs obtenues par analyse BET et BJH : surface active, volume poreux et diamètre des pores.

L'analyse BJH sur la branche de désorption a permis d'obtenir l'évolution de la taille des pores pour les différents ratios en P123 (figure 56). La méthode sol-gel avec l'ajout de P123 permet ainsi d'obtenir des mésopores entre 5 et 20 nm.

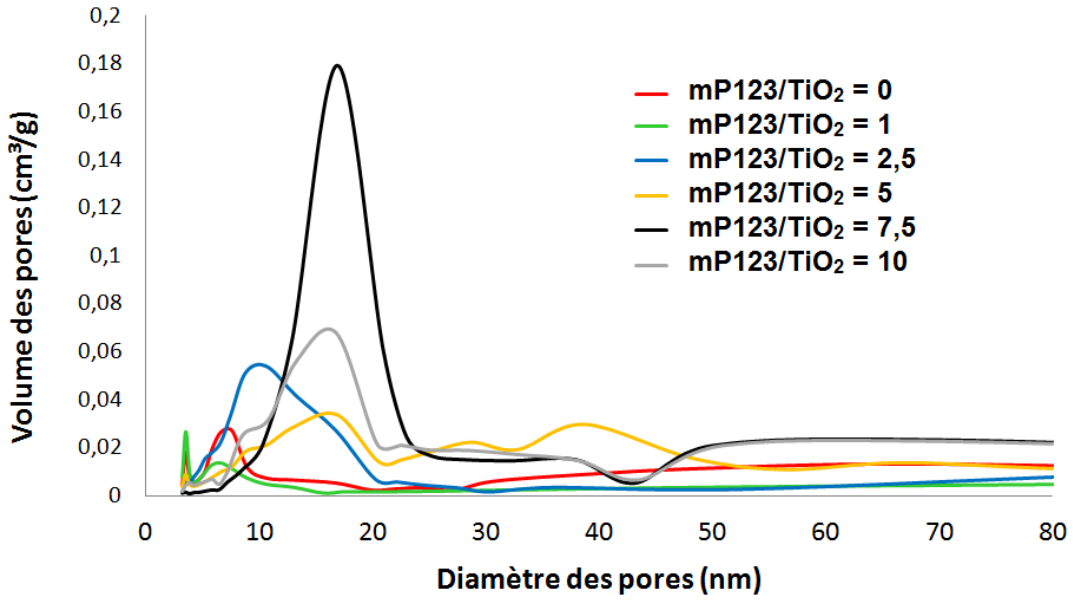


Figure 56 – Isotherme BJH sur la branche de désorption pour les échantillons sol-gel avec différents ratios en P123.

e. Evaluation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules

Les performances photocatalytiques des nanoparticules ont été évaluées par la méthode des poudres en suspension (voir partie matériel et méthode) en suivant la cinétique de dégradation par spectroscopie UV-Visible (figure 57). Les résultats montrent une diminution de l'intensité du pic d'absorption maximal à 257 nm associée à la dégradation photocatalytique du paraquat. Lors de ces tests photocatalytiques, l'absorbance augmente entre 210 et 230 nm car des sous-produits de dégradation sont formés.

Sur la figure 57, après la phase d'adsorption dans le noir de 30 minutes, une faible quantité de paraquat est supposée s'adsorber sur les nanoparticules et le pic du paraquat doit diminuer. Cependant, dans le cas des ratios 5 - 7,5 et 10, le spectre d'absorption augmente à toutes les longueurs d'onde à t = 0 minutes. Ce comportement inhabituel pourrait s'expliquer par le relargage de résidus de combustion de P123 emprisonnés dans les poudres qui n'auraient pas été entièrement éliminés lors de l'étape de cristallisation à 450°C. Pour confirmer cela, des mesures thermogravimétriques ont été réalisées pour savoir si le Pluronic P123 a été totalement converti en CO_2 à 450°C (figure 58).

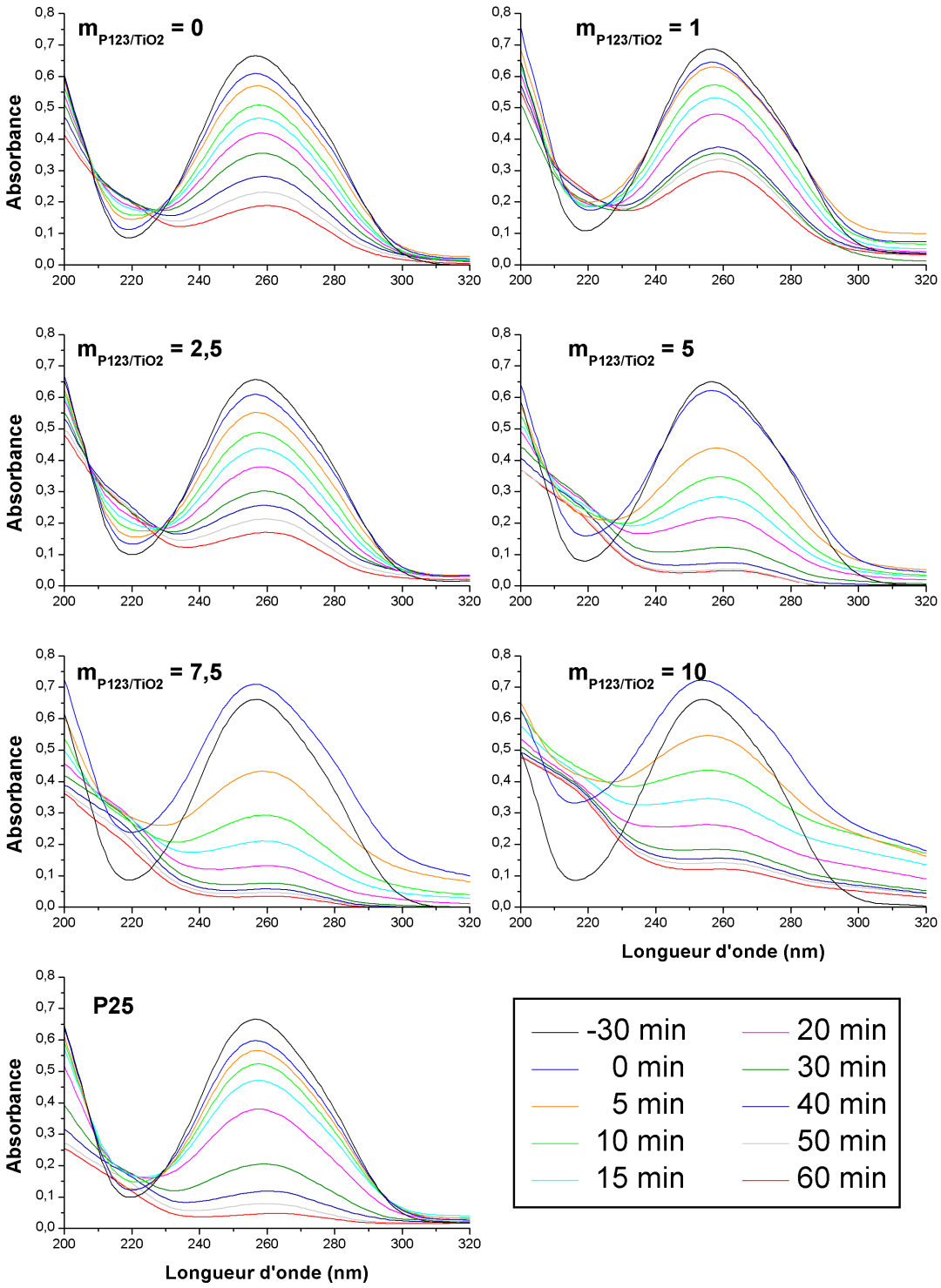


Figure 57 – Dégradation du paraquat suivie par spectroscopie UV-visible (C_0 = 10 ppm).

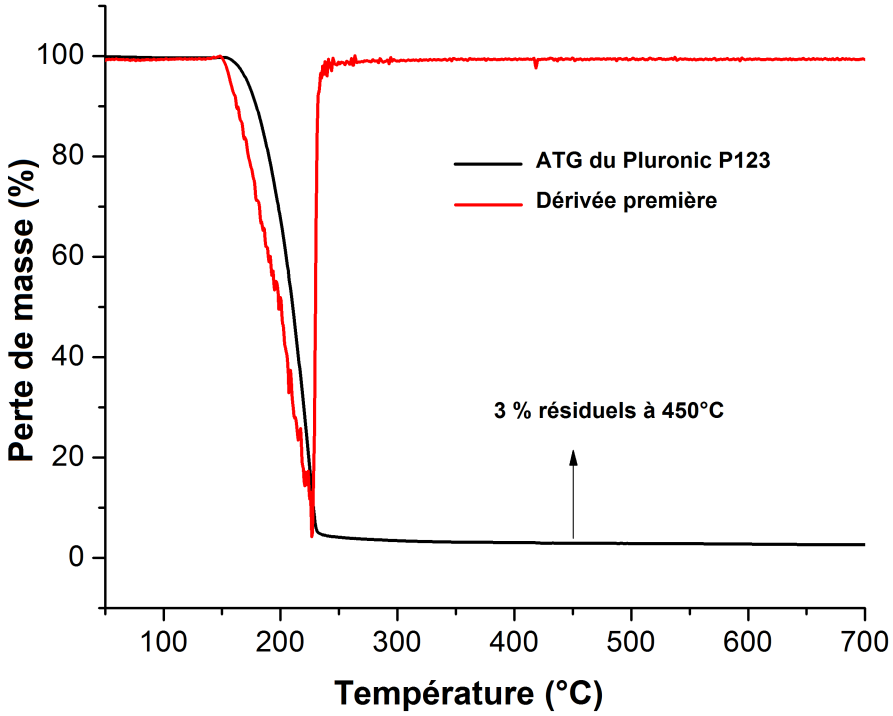


Figure 58 – Mesure thermogravimétrique avec le copolymère bloc Pluronic P123.

De ces mesures thermogravimétriques, il ressort qu'un pourcentage résiduel de 3% en P123 serait encore présent dans les poudres après l'étape de cristallisation à 450°C. Ceci permet d'expliquer cette augmentation du spectre d'absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde avec les poudres préparées en présence de P123.

Afin de comparer l'activité des poudres, nous avons suivi l'évolution de la concentration en paraquat (à 257 nm) en fonction du temps d'illumination (figure 59).

Ces résultats indiquent clairement que les performances photocatalytiques s'améliorent avec l'ajout de P123 à la synthèse sol-gel. De plus, les nanoparticules synthétisées sont très efficaces en comparaison avec le matériau commercial (P25). L'amélioration des performances photocatalytiques pourrait s'expliquer par le changement de morphologie des nanoparticules avec l'ajout de P123 qui permettrait d'exposer des faces cristallines plus réactives ou bien par l'augmentation du volume poreux qui permettrait un meilleur transfert de matière au sein des agrégats de nanoparticules. Bien que les performances photocatalytiques soient élevées

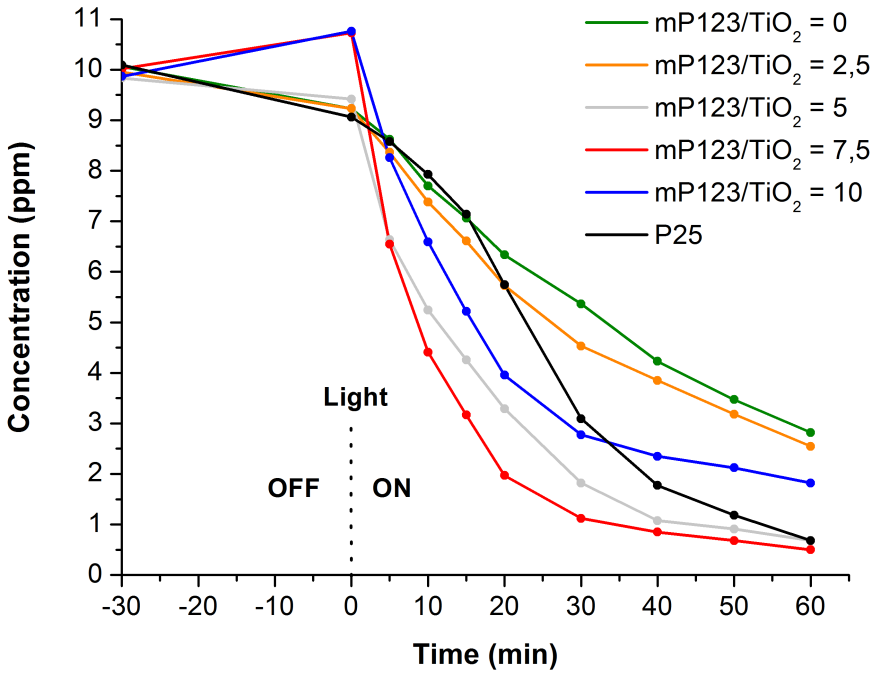


Figure 59 – Dégradation photocatalytique du paraquat mesurée par spectroscopie UV-vis à 257 nm ([Paraquat]$_{t=-30min}$ = 10 ppm, V = 100 ml, [TiO_2] = 1 g/l, simulateur solaire AMETEK).

pour la dégradation du paraquat avec les nanoparticules sol-gel, il est important de prendre en compte la cinétique de minéralisation. Les mesures COT sont peu sensibles à basse concentration, par conséquent la teneur initiale en paraquat a été fixée à 100 ppm pour obtenir des résultats plus fiables.

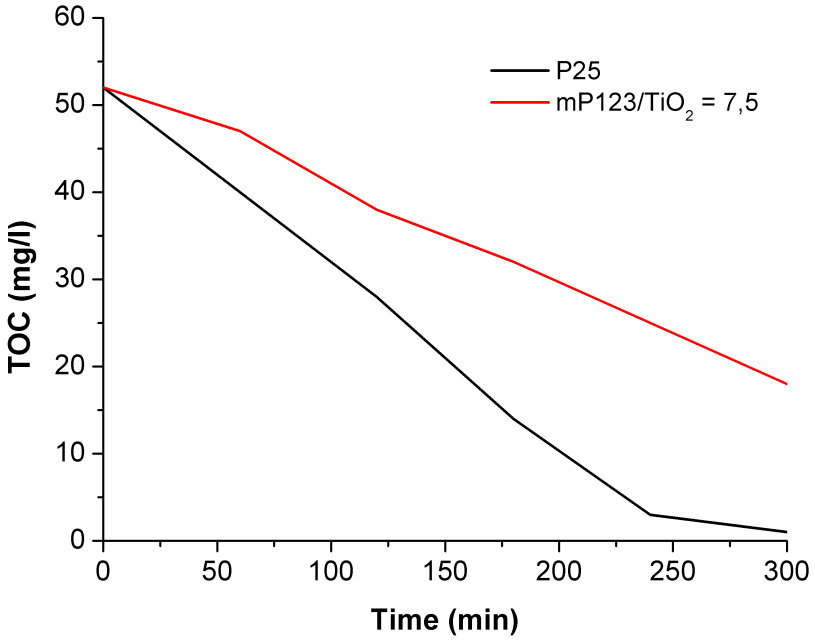


Figure 60 – Dégradation photocatalytique du paraquat mesurée avec un analyseur de carbone organique total avec une concentration initiale de 100 ppm en paraquat.

Les résultats de l'analyseur COT montrent une tendance très différente comparée à celle observée à la figure 59. Les nanoparticules de P25 sont ainsi beaucoup plus efficaces pour la minéralisation du paraquat. Ces résultats indiquent donc qu'il est très important d'effectuer l'étude COT car le suivi de la dégradation d'un polluant à une longueur d'onde ne permet pas d'obtenir des informations sur la dégradation des sous-produits. Ces performances accrues pour le P25 lors de la minéralisation pourraient avoir été prédites en mesurant l'absorbance à 220 nm sur la figure 57. En effet, dans le cas des nanoparticules de P25, l'absorbance après 60 minutes est la plus faible à 220 nm par rapport aux autres nanoparticules.

f. Conclusion

Cette partie a permis d'étudier l'influence d'un copolymère bloc (P123) sur la synthèse de nanoparticules anatase et d'évaluer les propriétés photocatalytiques correspondantes. Le principal effet de ce composé est d'augmenter la porosité dans le matériau final en produisant des mésopores de 5 à 20 nm. La morphologie des nanoparticules est également affectée car l'ajout de concentrations croissantes en P123 dans le milieu sol-gel, induit une modification

de la forme des particules qui tendent à s'allonger. L'analyse de la distribution de taille des particules au TEM a été mise en parallèle avec la mesure de la taille des cristallites par analyse DRX. Les tailles mesurées sont, dans les deux cas, très proches, laissant penser que les nanoparticules seraient monocristallines. Enfin l'évaluation des propriétés photocatalytiques a permis de mettre en évidence une augmentation de l'activité catalytique avec un ratio de synthèse optimal (m_{P123/TiO_2} = 7,5). Le suivi de la concentration en paraquat par spectroscopie d'absorption UV-vis a également permis de mettre en évidence le relargage de composés inconnus en solution. Une hypothèse a alors été formulée stipulant que le polymère P123 n'était pas complètement éliminé lors de l'étape de calcination à 450°C. L'analyse thermogravimétrique du polymère a confirmé cette hypothèse car un résidu contenant 3 % de la masse initiale subsiste à cette température. Enfin, la minéralisation du polluant et de ses sous-produits a été suivie par COT en comparant l'activité des nanoparticules sol-gel (m_{P123/TiO_2} = 7,5) avec celle du matériau de référence (P25 commercial). Cette partie montre que les performances photocatalytiques pour la minéralisation du polluant et ses sous-produits sont supérieures pour les particules de P25 par rapport aux nanoparticules synthétisées.

Bien que cette partie ait permis d'identifier les nanoparticules les plus actives pour la dégradation du paraquat par photocatalyse en suspension, plusieurs questions peuvent être formulées pour des travaux ultérieurs :

— Est ce qu'un bon photocatalyseur serait un mauvais adsorbant ? Quid des propriétés suivantes : tension superficielle, isotherme d'adsorption du paraquat, constante C_{BET}, qualité de la dispersion des nanoparticules ?

— Est ce que l'ajout de P123 modifie l'étape de cristallisation des nanoparticules ? Quid de la durée de vie des paires électron-trou ? Qu'en est-t-il de la mésoporosité des nanoparticules produites ? Est-elle structurée (DRX aux petits angles) ? Comment éliminé efficacement les résidus de combustion du P123 pour évaluer les propriétés des nanoparticules ?

— Pourquoi le P25 est si efficace ?

Chapitre 4: Mousse alvéolaire en SiC et photocatalyse supportée

A. Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'efficacité supérieure des nanoparticules de P25 pour la minéralisation du paraquat. L'utilisation de nanoparticules en suspension est très efficace pour la dégradation de polluants. Cependant, pour pouvoir les séparer, il est indispensable d'employer des méthodes de filtration coûteuses avec le problème de colmatage des membranes. Dans ce chapitre, les nanoparticules de P25 ont été immobilisées sur des mousses alvéolaires en carbure de silicium afin de les intégrer dans un réacteur photocatalytique tubulaire comprenant des lampes UV-C. Ces mousses, préparées par la société SICAT, sont très stables thermiquement et chimiquement. Les travaux réalisés précédemment à l'IC-PEES par N. Kouame ont permis de déterminer les conditions optimales d'utilisation de ces mousses enduites de TiO_2 : diamètre d'alvéole de 4,5 mm pour favoriser le transfert de lumière et une masse de TiO_2 de 16 % pour maximiser l'efficacité photocatalytique [139].

L'objectif de ce chapitre est d'intégrer des mousses en TiO_2/SiC dans un réacteur photocatalytique tubulaire comprenant des lampes UV-C afin d'étudier l'influence du nombre de lampes UV-C, de la température du liquide et de la concentration en paraquat sur l'efficacité photocatalytique. Ensuite, le mécanisme de dégradation du polluant sera étudié en comparant le procédé UV-C de photolyse (PL) ou photocatalyse (PC) puis une partie sera consacrée à l'étude de la stabilité mécanique des mousses.

B. Caractérisation des mousses par MEB

Les dépôts de TiO_2 P25 par dip-coating sur les mousses en carbure de silicium (voir matériel et méthodes) ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Les photos prises sont présentées à la figure 61. La caractérisation MEB a permis de mettre en évidence

la taille des macro-pores de la mousse qui sont dans la gamme de 3 à 5 mm (figure 61.A). La surface du revêtement photocatalytique présente des fissures à l'échelle microscopique (figure 61.B) principalement dues aux contraintes produites lors des étapes de séchage et de calcination à 450°C. Le dépôt présente également deux morphologies : lisse ou rugueuse (figure 61.C). Compte tenu de la présence de microfissures, la stabilité des mousses sera évaluée après vieillissement dans le réacteur. Ceci fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

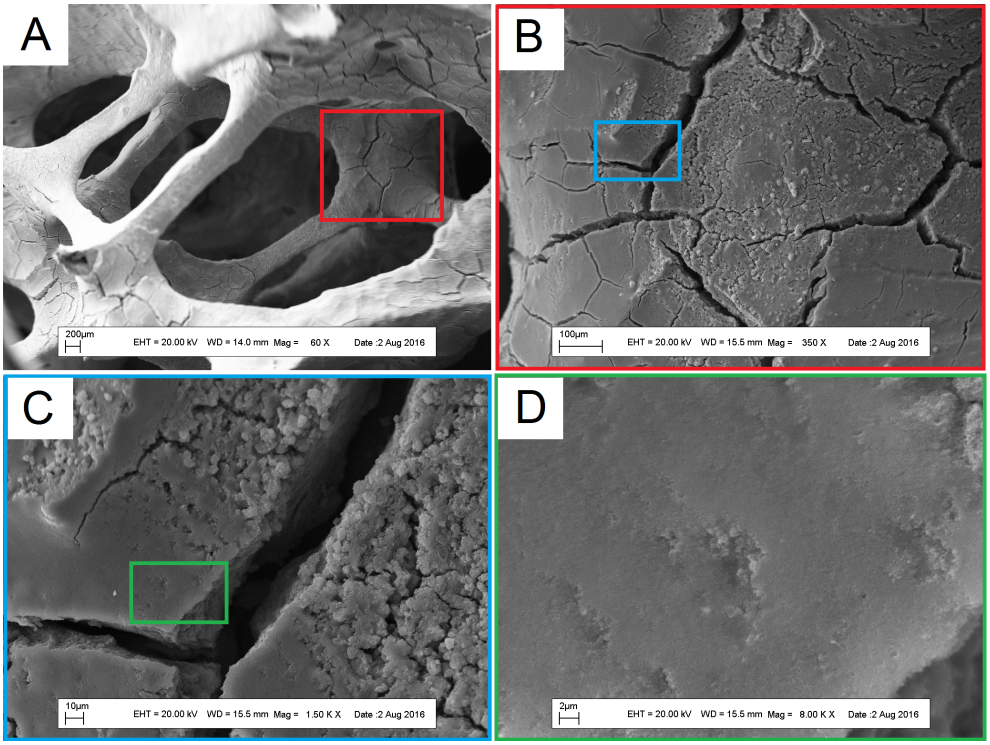


Figure 61 – Images MEB des mousses recouvertes de TiO_2 P25.

C. Photolyse, photocatalyse et minéralisation

Les mousses ont été intégrées dans un réacteur tubulaire (voir matériel et méthodes) afin d'évaluer leur efficacité pour l'élimination du paraquat. Le nombre de lampes UV-C (λ_{max}=254 nm) allumées dans le réacteur est crucial pour optimiser les performances photocatalytiques. Ce paramètre a une influence drastique sur le nombre de paires électron-trou produites et donc la quantité de radicaux oxydants générés.

Les expériences montrent que la cinétique de photodégradation du paraquat dépend fortement du nombre de lampes allumées (figure 62). Après 180 minutes d'illumination, le pourcentage de paraquat dégradé est de 63 % (2 lampes), 91% (4 lampes) ou 100 % (6 lampes). L'intensité émise par une lampe UV-C est dans la gamme 30-40 mW/cm^2 à l'intérieur du tube en quartz.

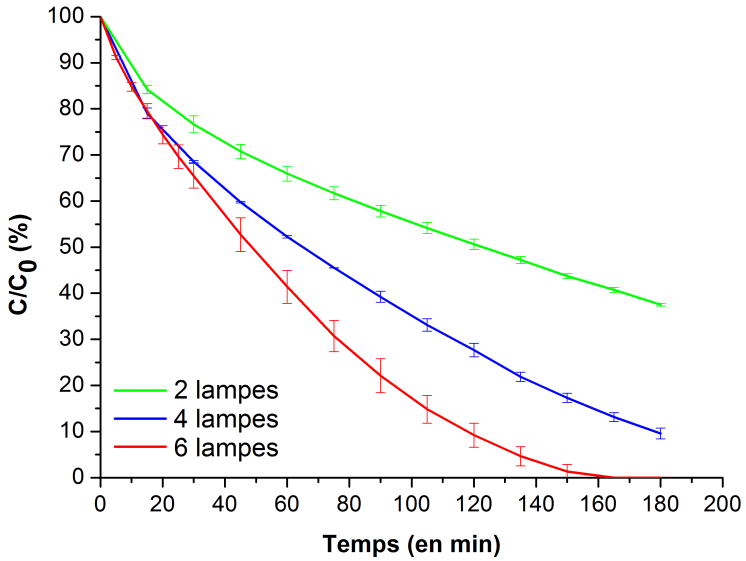


Figure 62 – Cinétique de dégradation photocatalytique du paraquat avec un nombre variable de lampes tubulaires UV-C 8W ([Paraquat]$_{t=0min}$ = 20 ppm, V = 1 l).

A titre de comparaison, la contribution de chaque phénomène a été évaluée : adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur à l'obscurité et dégradation par photolyse UV-C sans les mousses recouvertes de TiO_2. Ces résultats sont présentés à la figure 63.

L'adsorption à l'obscurité atteint rapidement un plateau correspondant à la saturation du photocatalyseur. Cependant, l'équilibre d'adsorption n'est pas complètement atteint après 3 heures car la concentration en paraquat diminue encore. Après 180 minutes, les mousses adsorbent environ 20% de la concentration initiale (4 mg de paraquat sur les 6 mousses).

Par ailleurs, lors des tests par photolyse UV-C, la concentration diminue linéairement, ce qui est caractéristique d'une cinétique d'ordre 0, alors que sous UV-A, aucune dégradation n'est observée. Par conséquent, si l'expérimentateur choisit d'utiliser un système d'éclairage artificiel plutôt que solaire, les lampes UV-C devraient être privilégiées pour bénéficier de la

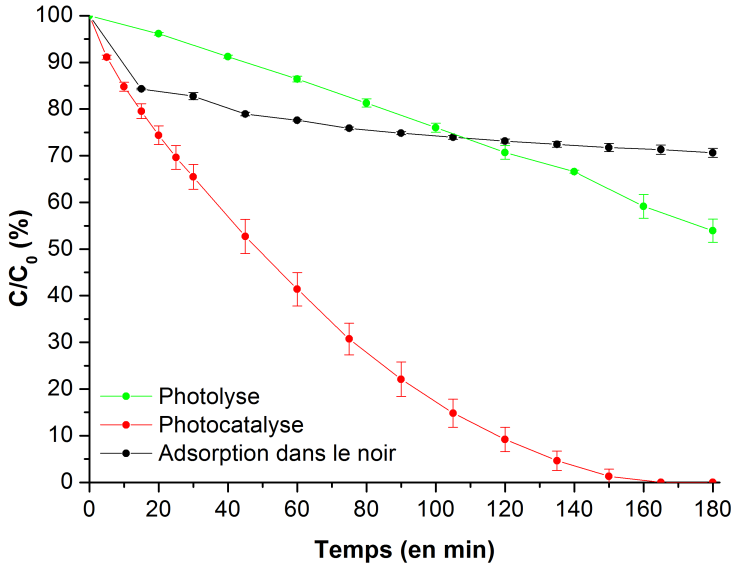


Figure 63 – Suivi de l'élimination du paraquat par spectroscopie UV-visible à 257 nm. Les tests de photolyse et photocatalyse sont réalisés avec 6 lampes UV-C ([Paraquat]$_{t=0min}$ = 20 ppm, V = 1 l).

synergie photocatalyse-photolyse UV-C en plus de l'effet germicide à 254 nm.

Puisque les lampes UV-C ont un effet sur la dégradation du paraquat, il faut s'interroger sur l'efficacité de la photolyse pour la minéralisation du polluant. Des expériences ont ainsi été suivies avec un analyseur de carbone organique total (figure 64).

Bien que le paraquat soit dégradé par photolyse UV-C (254 nm) avec une diminution du pic d'absorption UV-visible à 257 nm, aucune minéralisation n'a été mesurée. En présence des mousses en carbure de silicium recouvertes de TiO_2 P25, la courbe de minéralisation des composés organiques présents en solution a une allure proche de celle de la courbe de dégradation du paraquat suivie par spectroscopie UV à 257 nm. En photocatalyse, la minéralisation complète des molécules organiques est plus longue que pour la dégradation du paraquat car d'autres sous-produits doivent être convertis en CO_2. Ceci permet de cerner l'intérêt principal de la photocatalyse contrairement à un simple traitement par photolyse UV-C : son aptitude à dégrader complètement le polluant et ses sous produits jusqu'à former les ultimes produits d'oxydation, le dioxyde de carbone, l'eau et des sels inorganiques.

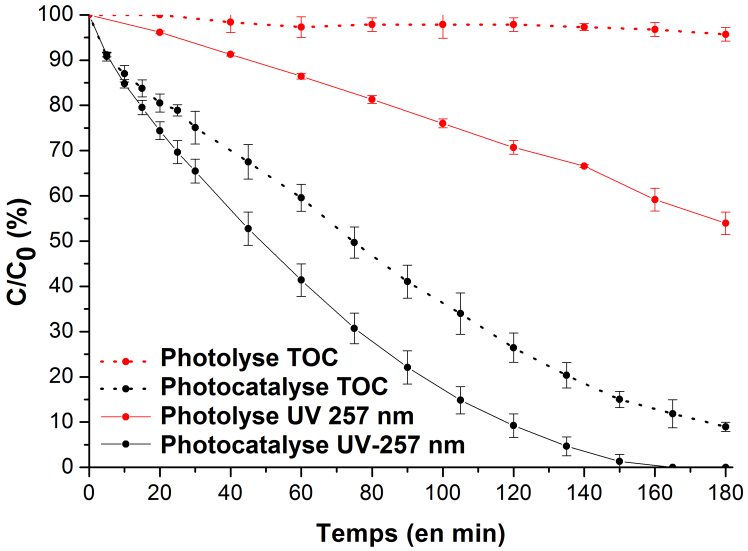


Figure 64 – Suivi de l'élimination du paraquat à 257 nm par spectroscopie UV-visible (UV 257 nm) et avec un analyseur de carbone organique total (TOC). Les tests de photolyse et photocatalyse sont réalisés avec 6 lampes UV-C ([Paraquat]$_{t=0min}$ = 20 ppm, V = 1 l).

D. Influence de la température

L'effet de la température de la solution sur la dégradation photocatalytique du paraquat a été évaluée lors des tests dans la gamme 10-30°C qui correspond à celle des eaux de surface [184, 185]. Les résultats sont repris sur la figure 65.

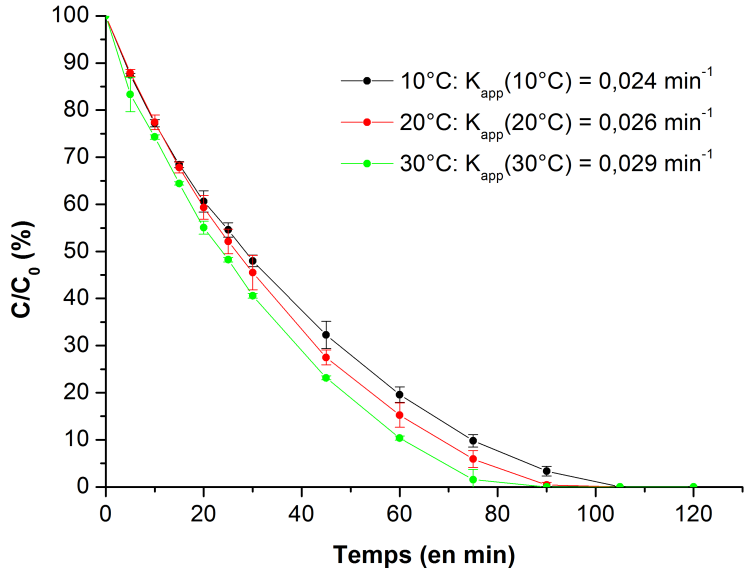


Figure 65 – Influence de la température sur la dégradation photocatalytique du paraquat avec 6 lampes UV-C ([Paraquat]$_{t=0min}$ = 10 ppm, V = 1 l).

L'augmentation de la température du milieu permet d'accélérer légèrement la cinétique de dégradation car le procédé photocatalytique suit la relation d'Arrhénius. Les constantes apparentes de dégradation sont données sur la figure 65 et ont été calculées à partir des relations suivantes en portant $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}.C \tag{4.1}$$

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{app}.t \tag{4.2}$$

A partir des constantes apparentes, l'énergie d'activation de la réaction de dégradation du paraquat a été évaluée grâce à la relation d'Arrhénius :

$$K_{app} = A.\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \tag{4.3}$$

En portant graphiquement la forme logarithmique de la constante apparente en fonction de 1/T°, une droite de pente E_{act}/R est déterminée (figure 66) avec R = 8,31 J/K.mol.

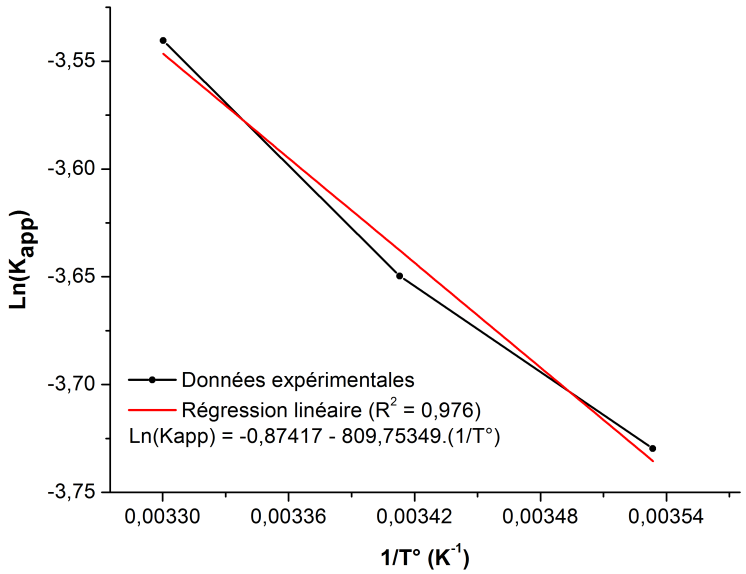


Figure 66 – Détermination graphique de l'énergie d'activation de la réaction de dégradation photocatalytique du paraquat.

L'énergie d'activation calculée pour la réaction de dégradation du paraquat vaut 6,7 kJ/mol dans nos conditions expérimentales. Selon Hermann et al. [186], l'énergie d'activation apparente est généralement de quelques kJ/mol entre 20 et 80°C. Ceci explique pourquoi

l'augmentation de la température n'a qu'une faible influence sur la vitesse de dégradation.

E. Influence de la concentration en paraquat

Cette partie a permis d'évaluer l'influence de la concentration en paraquat sur la vitesse du traitement photocatalytique. Les réactions ont été effectuées avec des concentrations initiales variables comprises entre 5 et 40 ppm. La figure 67 présente les résultats de la dégradation photocatalytique suivie par spectroscopie UV-visible à 257 nm.

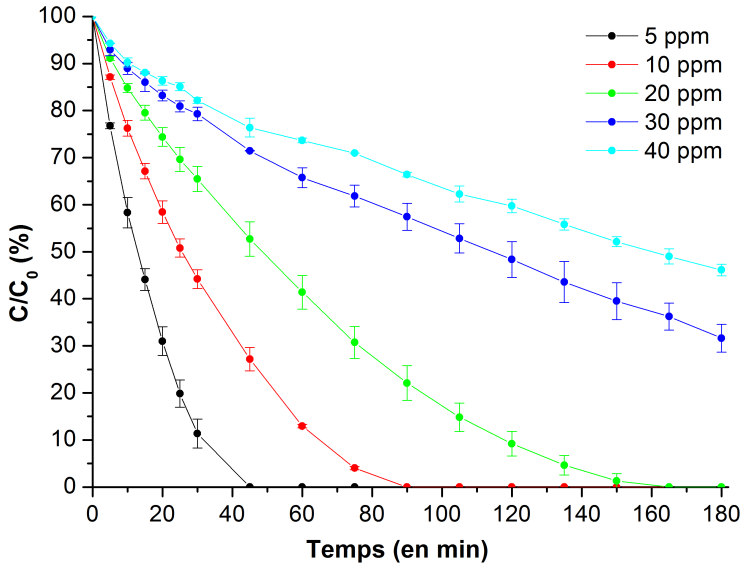


Figure 67 – Influence de la concentration initiale en paraquat sur la cinétique de dégradation avec 6 lampes UV-C et un volume à traiter de 1 litre.

Ces résultats montrent que la vitesse de dégradation augmente lorsque la concentration initiale en paraquat diminue. Selon le développement mathématique présenté dans le chapitre 1 "étude bibliographique" (voir modèle de Langmuir-Hinshelwood), l'équation suivante permet de déterminer la constante cinétique de réaction k_r et la constante d'adsorption K graphiquement en portant $1/K_{app}$ en fonction de C_0 selon

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{k_r.K} + \frac{C_0}{k_r} \tag{4.4}$$

Concentration initiale C_0 (ppm)	**K_{app} (min^{-1})**	Vitesse $r_0 = K_{app}.C_0$ **($mg.L^{-1}.min^{-1}$)**
4,4 ($\approx$ 5)	0,0709	0,31222
9,7 ($\approx$ 10)	0,0271	0,26297
19,5 ($\approx$ 20)	0,0144	0,28207
31,0 ($\approx$ 30)	0,0074	0,23025
39,3 ($\approx$ 40)	0,0060	0,23563

Tableau 4 – Paramètres cinétiques déterminés à partir de la figure 67.

A partir de la figure 67, les constantes cinétiques apparentes ont été mesurées et rassemblées dans le tableau 4. Le graphique (figure 68) a alors pu être réalisé en portant $1/K_{app}$ en fonction de C_0 et une droite de régression linéaire a ensuite été tracée avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0{,}99$. A partir de cette droite, les constantes k_r et K devraient pouvoir être calculées via la pente et l'ordonnée à l'origine.

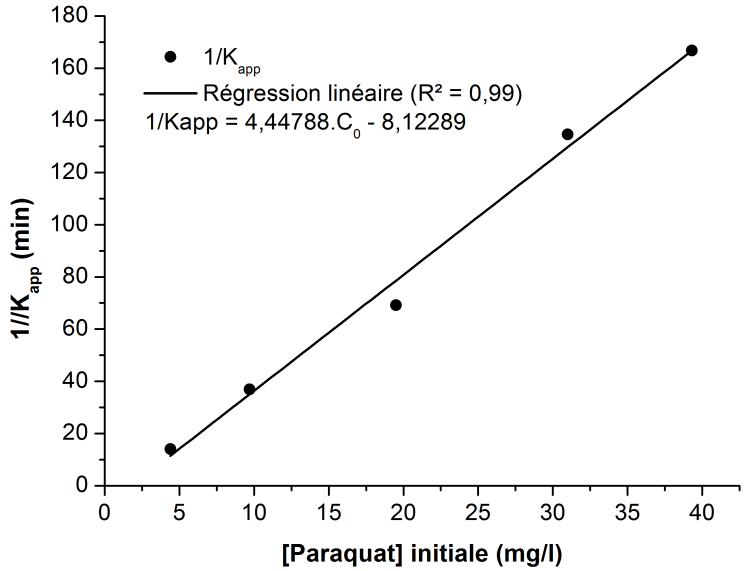


Figure 68 – Plot de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale en paraquat.

Les résultats ne présentent pas la tendance attendue pour déterminer k_r et K car la détermination graphique devrait être effectuée avec une ordonnée à l'origine positive, ce n'est pas le cas sur la figure 68. Par conséquent, la constante d'adsorption K et la constante ci-

nétique de réaction k_r n'ont pas pu être calculées. Ce problème provient certainement d'une surévaluation de la constante cinétique apparente car l'effet de photolyse UV-C ne devrait pas être comptabilisé. Le terme K_{app} tient compte à la fois de la dégradation UV/TiO_2 et de la photolyse UV-C. Si les expériences avaient été réalisées avec des lampes UV-A, les termes $1/K_{app}$ seraient plus élevés car il n'y aurait plus de contribution de la photolyse UV-C et l'ordonnée à l'origine serait probablement positive. La droite de régression linéaire pourrait alors permettre de calculer la constante d'adsorption K et la constante cinétique de réaction k_r.

Par ailleurs, pour évaluer K et k_r plus précisément, il serait adéquat d'effectuer l'étude avec des nanoparticules en suspension pour que les expériences soient réalisées en atteignant au préalable l'équilibre d'adsorption. Le problème du réacteur avec les mousses est qu'il nécessite d'allumer les lampes 10 minutes avant d'injecter le liquide dans le réacteur pour obtenir une intensité lumineuse stable. Avec cette configuration, il n'est pas possible d'initier les dégradations photocatalytiques à l'équilibre d'adsorption. De plus, la recirculation du liquide empêche d'obtenir une système homogène.

F. Mécanisme de dégradation du paraquat

L'objectif de cette partie est d'étudier les différences mécanistiques pour la dégradation de la molécule de paraquat entre les deux traitements 1) photolyse UV-C et 2) photocatalyse UV-C. L'intérêt est d'évaluer les différences de cinétique ainsi que de quantifier et caractériser les sous produits formés durant chaque étape de traitement.

Le mécanisme de dégradation du paraquat a été déterminé dans la littérature en fonction du type de procédé oxydatif : photochimique, photocatalytique, chimique, biologique... Certaines similarités sont observées entre ces procédés, notamment le passage par les formes monoquat, paraquat monopyridone et par l'ion 4-carboxy-1-methyl pyridinium. Le mécanisme de la figure 69 permet de distinguer les principales structures rencontrées.

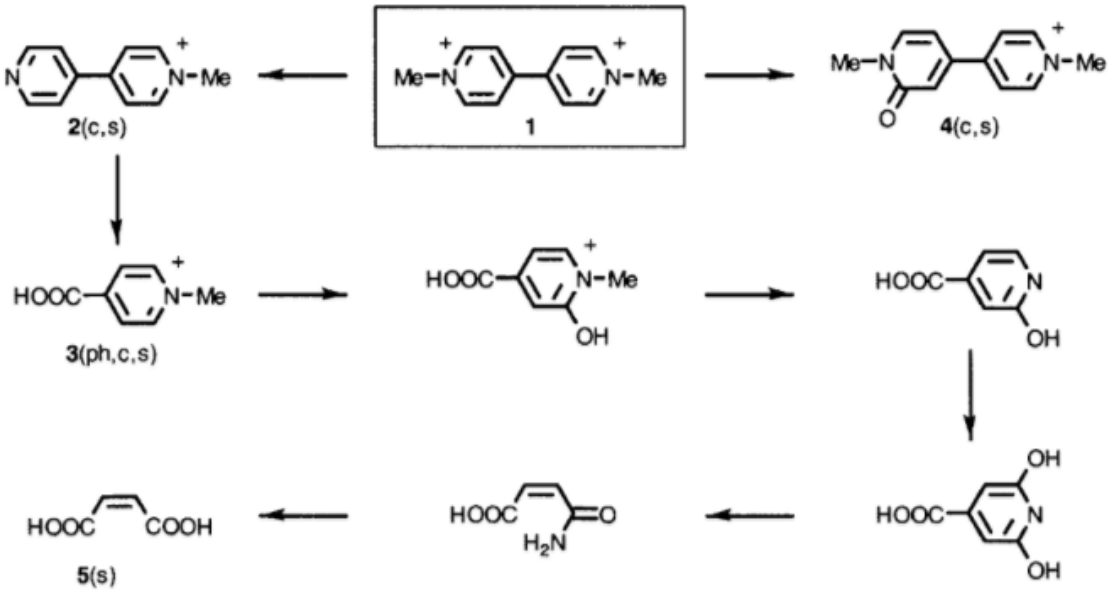


Figure 69 – Mécanisme de dégradation du paraquat par photochimie (ph), chimie (c) ou dans les sols par un procédé biologique (s). Les structures rencontrées sont 1) le paraquat, 2) le monoquat, 3) l'ion 4-carboxy-1-méthyl pyridinium, 4) le paraquat monopyridone et 5) l'acide fumarique [187].

Les principales différences entre les procédés oxydatifs décrits dans la littérature apparaissent au niveau de l'ouverture du cycle pyridine de la forme ionique 4-carboxy-1-methyl pyridinium. Il a été montré que la dégradation biologique mène à la formation d'acides organiques de petite taille comme le montre la figure 69. Par ailleurs, l'étude réalisée par Florencio et al. [188] a évalué les sous produits formés par dégradation photochimique ou photocatalytique mais sous UV-A. Des composés avec un rapport m/z = 156 et 160 ont été identifiés et attribués aux structures présentées dans le tableau 5. L'ouverture du cycle pyridine passerait ainsi par la formation d'un groupement aldéhyde et carboxylique (m/z = 160). Puisque la source lumineuse dans l'étude de Florencio et al est de type UV-A, il faut s'attendre à des différences avec le mécanisme UV-C qui sera étudié dans le cadre de notre étude.

Le tableau 5 a été réalisé afin d'avoir une vue d'ensemble des principaux intermédiaires retrouvés dans la littérature pour la dégradation du paraquat. Ceci permettra de faciliter l'étude LC-MS. Par la suite, les acides organiques de faible taille seront recherchés par chromatographie ionique.

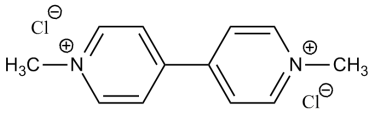
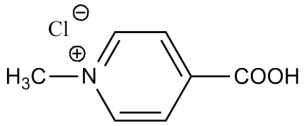
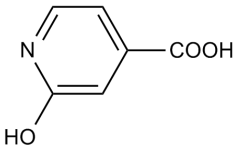
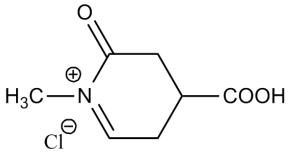
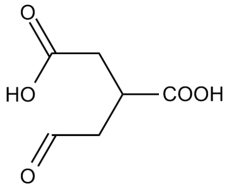
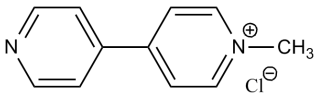
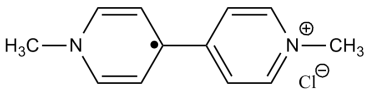
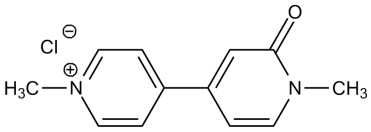
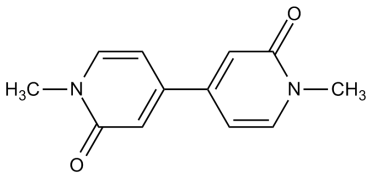
Nom	Structure	m/z	Source
Paraquat		93	[188, 189]
Ion 4-carboxy-1-methyl pyridinium		138	[187, 188, 190]
Acide 2-hydroxyisonicotinique		139	[187]
		156	[188]
		160	[188]
Monoquat		171	[187, 188, 190]
Paraquat réduit		186	[188, 189, 191]
Paraquat monopyridone		201	[187, 188, 190]
Paraquat bipyridone		216	[188]

Tableau 5 – Principales structures chimiques retrouvées dans la littérature suite à la dégradation du paraquat.

Le paraquat est habituellement observé avec un rapport m/z = 93 mais cette molécule a la particularité d'être un excellent accepteur d'électron [191], ce qui modifie sa charge z de 2 à 1 et induit l'apparition d'un pic m/z = 186. Plusieurs structures de résonance permettent de stabiliser cette forme réduite comme l'illustre la figure 70.

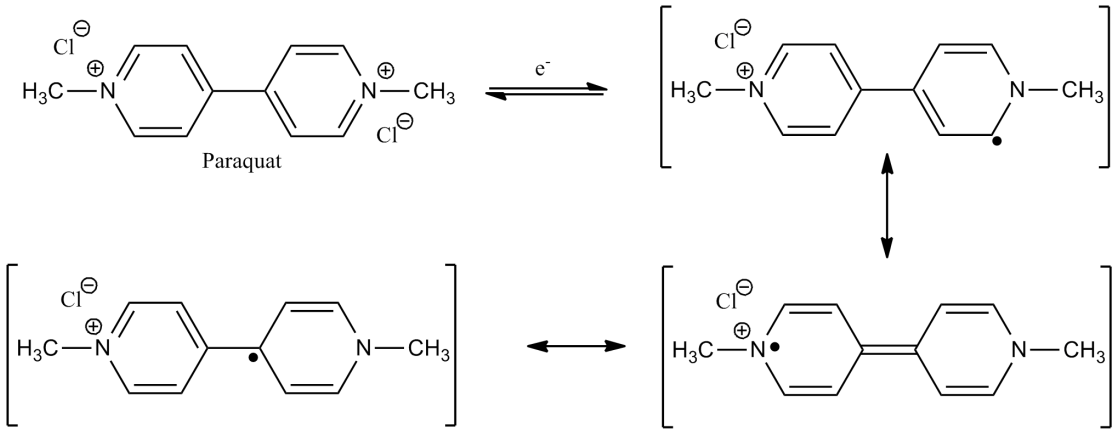


Figure 70 – Structures de résonance lors de la réduction à un électron du paraquat [188,191].

Le paraquat a également tendance à perdre un groupement méthyle assez rapidement pour donner la forme monoquat. Celle-ci sera d'ailleurs observée dans l'échantillon commercial standard lors des analyses LC-MS.

Dans la suite, la procédure pour identifier les sous produits sera présentée dans l'ordre suivant : 1) étude des spectres d'absorption UV-visible obtenus suite aux expériences réalisées dans le réacteur tubulaire sous UV-C avec ou sans les mousses recouvertes de TiO_2, 2) analyse des composés de poids moléculaires élevés par LC-MS et 3) analyse des acides organiques de faibles poids moléculaires par chromatographie ionique.

a. Dégradation suivie par spectroscopie UV-visible

La dégradation du paraquat a été réalisée dans le réacteur tubulaire comprenant 6 mousses enduites de TiO_2 (16 % en masse) avec une concentration initiale en polluant de 10 ppm. Des échantillons ont été prélevés à intervalle régulier (15 minutes) puis analysés par spectroscopie UV-visible dans la région 200-350 nm, où le paraquat et ses sous produits absorbent (figure 71).

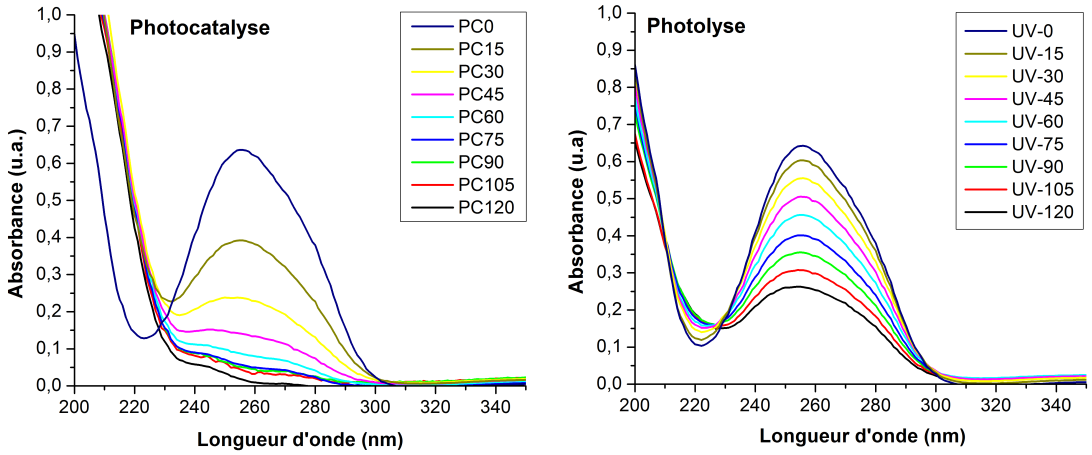


Figure 71 – Spectre d'absorption UV-vis d'une solution de paraquat (concentration initiale = 10 ppm) traitée par photocatalyse UV-C (gauche) et photolyse UV-C (droite).

La dégradation par photocatalyse permet d'éliminer rapidement le pic du paraquat à 257 nm avec le point isobestique à 230 nm qui est caractéristique de la formation de sous produits absorbant intensément entre 200 et 230 nm. Dans le cas de la dégradation par photolyse UV-C, l'élimination du paraquat est beaucoup plus lente et la formation des sous-produits entre 200 et 230 nm ne produit pas la même allure qu'en photocatalyse.

b. Analyse des sous-produits par LC-MS/MS

Dans un premier temps, les analyses ont été réalisées sans la colonne chromatographique en injectant directement les échantillons dans le premier MS par ionisation électrospray. Ceci a permis d'identifier les pics caractéristiques apparaissant au fur et à mesure de la dégradation du paraquat. De nombreux rapports m/z apparaissent sur les spectres de masse ; cependant beaucoup de pics apparaissent également dans un blanc réalisé avec de l'eau distillée. La comparaison entre ce blanc et les échantillons a permis d'identifier les pics de la figure 72.

Le paraquat n'est pas pur : il contient en réalité un mélange de la forme réduite (m/z = 186), non-réduite (m/z = 93) et du monoquat (m/z = 171). Pendant la dégradation, les espèces paraquat monopyridone (m/z = 201) et l'ion 4-carboxy-1-methyl pyridinium (m/z = 138) sont détectées. Après 45 minutes de dégradation, le pic m/z = 138 a l'intensité relative la plus élevée.

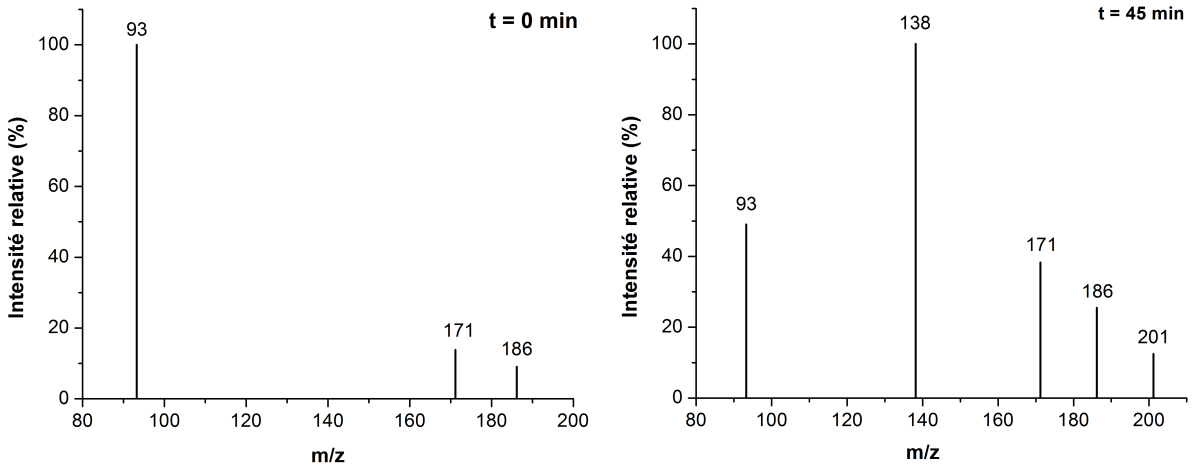


Figure 72 – Spectre de masse avant et après dégradation par photocatalyse avec 6 lampes UV-C et une concentration initiale de 10 ppm en paraquat.

Dans la suite des expériences, la colonne de séparation chromatographique a été ajoutée afin de déterminer les temps de rétention de chaque composé (tableau 6).

m/z	**Temps de rétention (min)**
93	1,77 ± 0,01
138	1,41 ± 0,02
171	1,76 ± 0,01
186	1,74 ± 0,01
201	1,75 ± 0,01

Tableau 6 – Temps de rétention mesuré à la sortie de la colonne chromatographique pour chaque espèce définie par son rapport m/z mesuré.

A partir des temps de rétention, deux tendances se dégagent en fonction de la structure des molécules. Les temps de rétention dans la gamme 1,74 à 1,77 minutes correspondent à des structures très proches du paraquat avec deux cycles pyridines attachés. Lorsque la molécule se fragmente, le temps de rétention dans la colonne est plus court (1,41 min) avec l'apparition de la structure m/z = 138.

Ces expériences avec la colonne de séparation ont également permis de mettre en évidence l'évolution de la concentration pour chaque composé (figure 73). Toutefois, afin de pouvoir déterminer la concentration avec précision, il est nécessaire d'utiliser des molécules de référence. Puisque la majorité des composés sont "exotiques", leur coût est très élevé et il a été choisi de ne pas suivre la concentration réelle mais la concentration relative en divisant l'aire de chaque pic m/z par l'aire du pic le plus intense de chaque composé.

Les résultats des dégradations par photolyse ou photocatalyse UV-C permettent de mettre en évidence la diminution de la concentration en paraquat réduit (m/z = 186) ou non-réduit (m/z = 93), en monoquat (m/z = 171) et en paraquat monopyridone (m/z = 201). Ces composés seraient ainsi présents dans l'échantillon de départ. Toutefois, il est étrange d'observer le paraquat monopyridone dans l'échantillon de départ alors que ce composé était absent (à t = 0 min) lors des mesures par infusion directe (figure 72). Ce phénomène n'a pas été étudié en détail car l'intensité de ce pic est très faible comparé à celle du pic m/z = 138 qui est identifié dans la littérature comme l'un des principaux intermédiaires réactionnels. Toutefois, au vu de l'allure de la courbe de disparition du pic m/z = 201 (figure 73), il semblerait que ce composé n'ait pas pu être détecté lors des infusions directes à t = 0 min ou qu'il se soit formé dans la colonne chromatographique.

Dans l'ensemble, les expériences montrent une tendance similaire pour la dégradation des composés m/z = 93, 171, 186 et 201 mais la cinétique de dégradation est plus lente par photolyse par rapport à la photocatalyse. La différence est plus marquée pour le composé m/z = 138 car dans l'intervalle de temps étudié, il est dégradé par photocatalyse alors que par photolyse, sa concentration ne fait qu'augmenter. Afin d'étudier plus en détail les sous produits de dégradation, des analyses par chromatographie ionique ont été réalisées pour détecter la présence d'acides organiques de faible poids moléculaires.

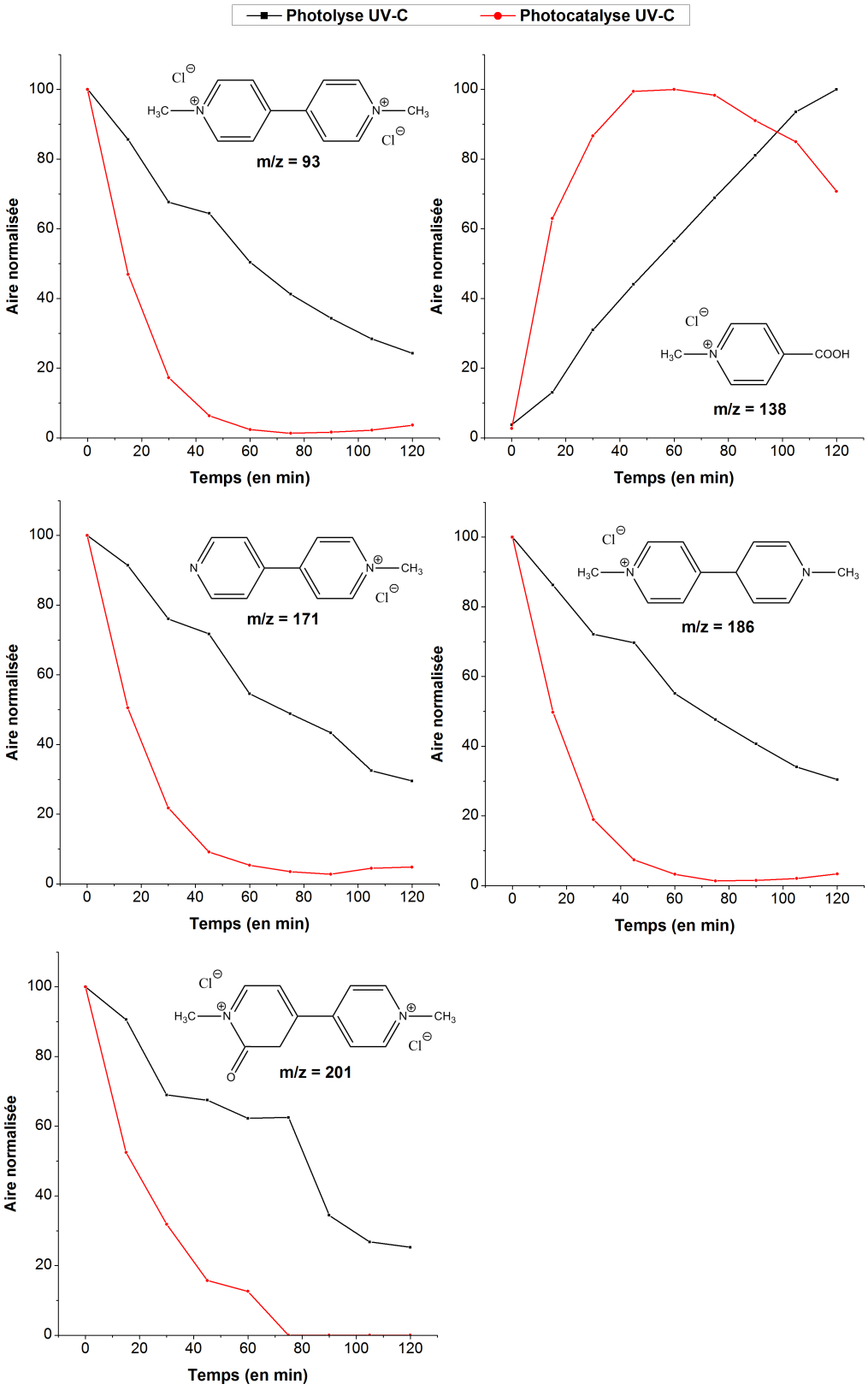


Figure 73 – Evolution de la concentration relative de chaque composé lors du traitement par photolyse ou photocatalyse UV-C.

c. Analyse des sous-produits par chromatographie ionique

La concentration en acides organiques de faible poids moléculaire a été suivie par chromatographie ionique. Chaque pic a été identifié par la méthode des ajouts dosés afin de valider la nature de l'espèce. Des courbes de calibration ont ensuite été réalisées afin de suivre précisément la concentration de chaque composé. Les résultats sont présentés figure 74.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que la photolyse UV-C ne permet pas de dégrader les acides organiques de faible poids moléculaire car ces composés s'accumulent dans la solution au fil du temps. Au contraire, le traitement par photocatalyse minéralise la matière organique car les acides sont transformés progressivement en CO_2. Parmi ces molécules, le succinate est l'un des produits majoritaires en photocatalyse car sa concentration est très élevée par rapport aux autres molécules. Toutefois, ce composé n'est pas décomposé rapidement par photocatalyse. Il faut également remarqué une différence pour le maléate qui n'apparait que lors des dégradations par photolyse UV-C.

A partir des résultats obtenus lors des analyses LC-MS et par chromatographie ionique, nous avons tenté de présenter un schéma de dégradation UV-C du paraquat par photolyse ou photocatalyse (figure 75).

G. Stabilité mécanique des mousses

L'avantage des mousses alvéolaires en carbure de silicium est de permettre d'immobiliser de grandes quantités de TiO_2. Il est très important d'étudier la stabilité mécanique des mousses afin de montrer si ce matériau photocatalytique peut être utilisé à plus grande échelle.

Les informations concernant les mousses sont présentées dans le tableau 7. Lors de la préparation des dépôts de TiO_2 par dip-coating, les mousses ont été pesées sans TiO_2 (m_{SiC}), puis avec le photocatalyseur traité à 450°C pour augmenter son adhérence (masse initiale m_{in}). Ceci a permis de déterminer le pourcentage initial de TiO_2. A la fin des travaux de

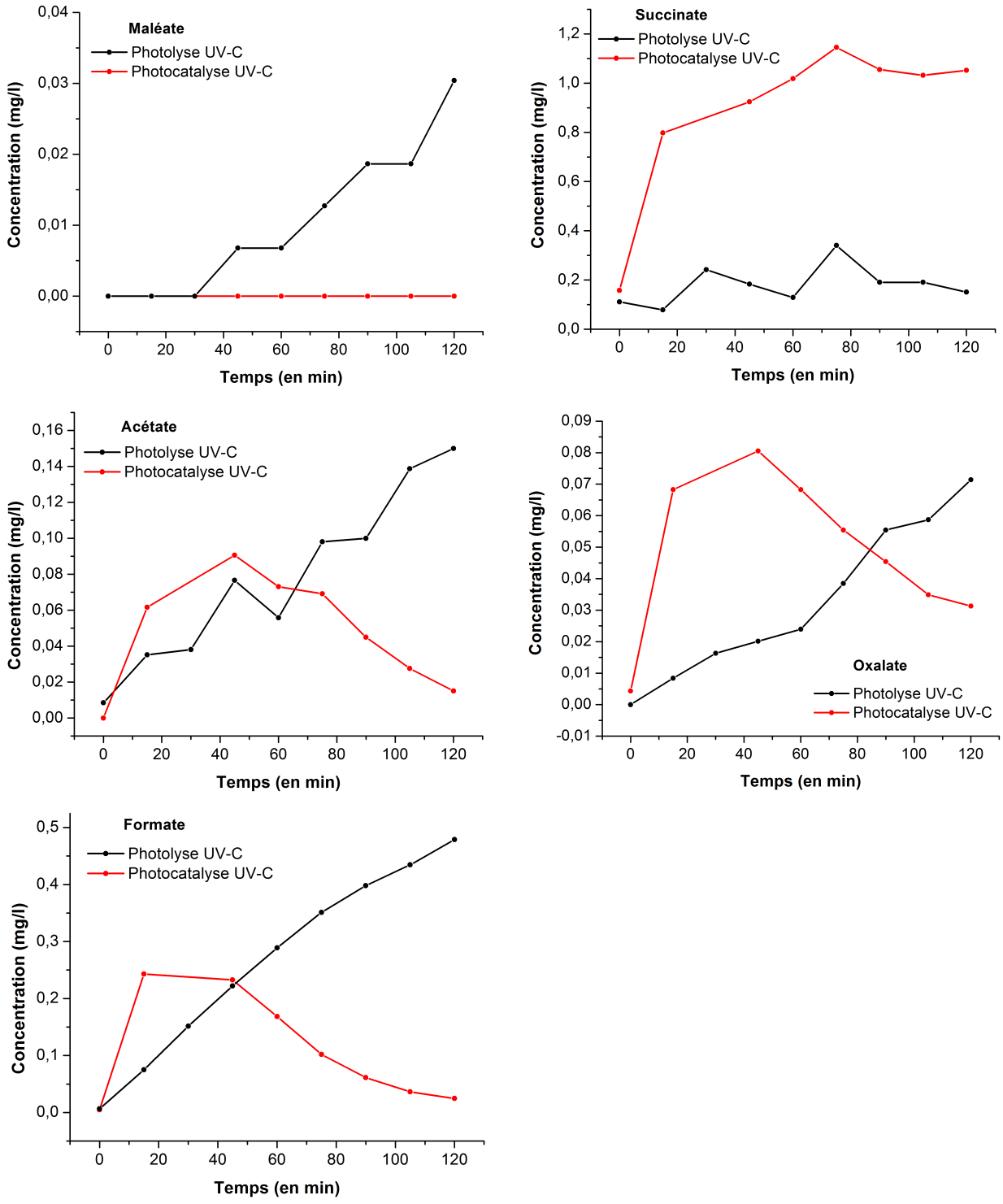


Figure 74 – Evolution de la concentration en succinate, maléate, acétate, oxalate et formate suivie par chromatographie ionique.

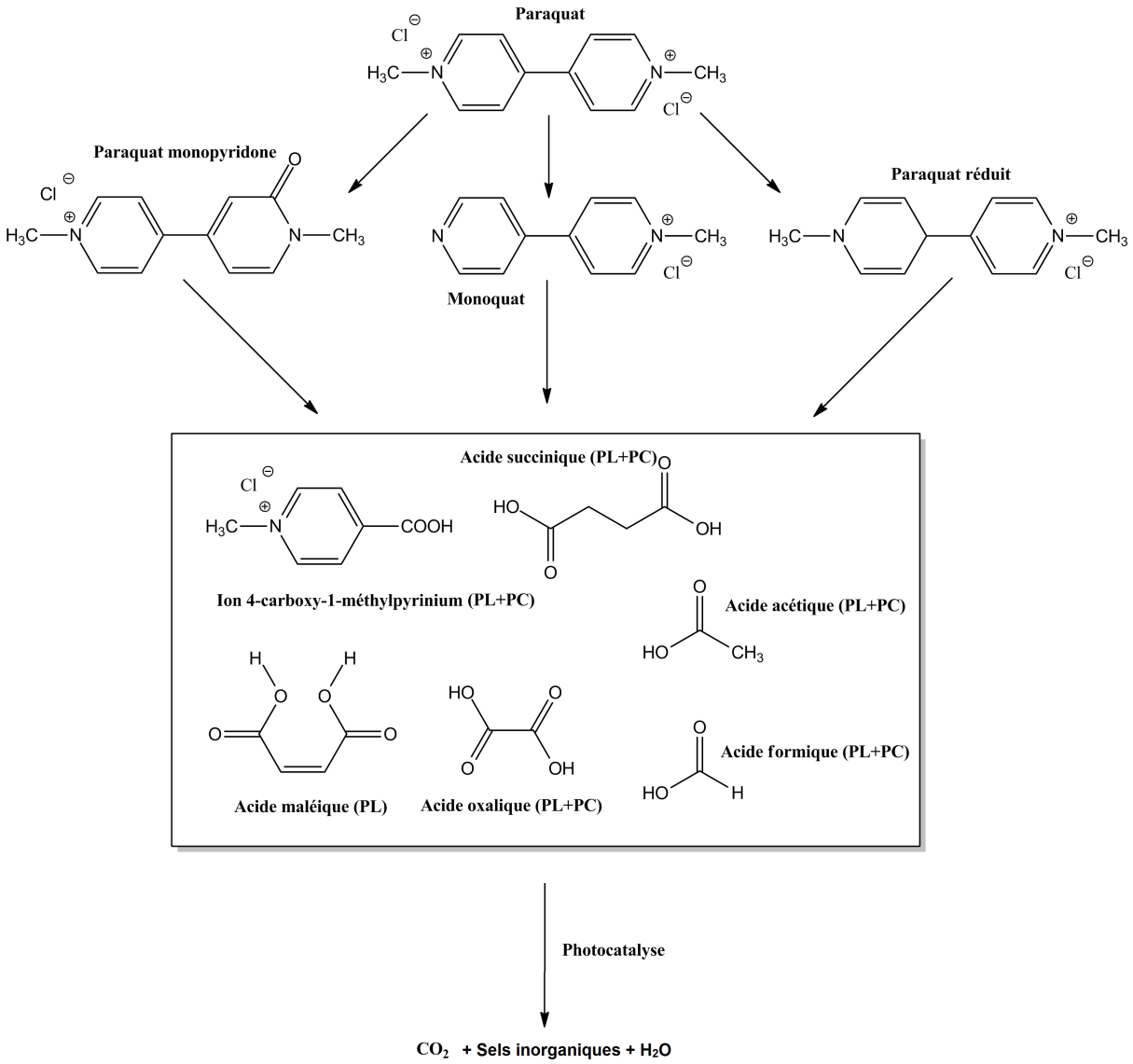


Figure 75 – Schéma de dégradation du paraquat proposé pour le procédé de photolyse (PL) ou de photocatalyse (PC). Les termes PC et PL désignent les espèces observées dans l'un ou l'autre procédé.

thèse (environ 12 mois d'utilisation), les mousses ont été pesées à nouveau (masse finale m_{fin}) afin d'évaluer la perte de masse calculée avec la relation :

$$perte(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i}.100 \tag{4.5}$$

Mousse n°	m_{SiC}	m_{in}	% TiO_2	m_{fin}	Perte (%)
1	8.91	10.95	18.66	10.57	3.54
2	10.09	12.15	16.94	11.88	2.25
3	9.91	11.93	16.92	11.82	0.93
4	10.75	12.65	14.99	12.31	2.69
5	10.98	13.13	16.40	12.95	1,40
6	11.11	13.28	16.32	11.43	13.98

Tableau 7 – Tableau récapitulatif de l'état des mousses avec : 1) la masse initiale du carbure de silicium m_{SiC}, 2) la masse initiale après "dip-coating" par du TiO_2 P25, 3) pourcentage de TiO_2 sur les mousses après "dip-coating", 4) masse finale des mousses après tous les tests photocatalytiques m_{fin} et la perte de masse calculée en pourcent.

Le pourcentage initial de TiO_2 déposé sur les mousses atteint en moyenne 16,7 % en masse. Cette valeur est idéale car elle correspond au pourcentage optimal de TiO_2 à déposer sur les mousses pour maximiser leur efficacité photocatalytique [139].

Après utilisation dans le réacteur photocatalytique, deux types de pertes de masse ont été observées : perte du revêtement ou perte suite à la brisure locale des mousses lors de leur manipulation. Les mousses sont très fragiles, ce qui les rend délicates à manipuler, que ce soit pour l'étape du "dip-coating" ou lorsqu'elles sont insérées ou extraites du réacteur. Des débris peuvent ainsi être perdus notamment dans le cas de la mousse n°6 avec une perte de masse de 14 % (tableau 7). Par ailleurs, lorsque le réacteur est mis en fonctionnement, du TiO_2 est relargué de temps à autre. Il est donc nécessaire d'optimiser d'une part, la méthode de fabrication des mousses pour améliorer leur rigidité et d'autre part, d'optimiser la méthode de dépôt du photocatalyseur afin d'obtenir une adhérence élevée. Bien que des pertes aient été observées au cours des 12 mois d'utilisation des mousses, à l'échelle de quelques expériences,

les pertes de masse restent négligeables et les résultats peuvent être exploités. Le principal problème du vieillissement des mousses est que la répétabilité des résultats après plusieurs mois d'utilisation n'est pas parfaite car la quantité de TiO_2 varie.

H. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les propriétés photocatalytiques des mousses alvéolaires en carbure de silicium recouvertes de dioxyde de titane (nanoparticules de P25). Ces mousses ont été intégrées dans un réacteur tubulaire comprenant des lampes UV-C pour activer le procédé photocatalytique. Des paramètres opératoires comme l'intensité lumineuse (nombre de lampes UV-C allumées), la température du liquide et la concentration en polluant ont été évalués pour comprendre leur importance sur le procédé photocatalytique. Les résultats montrent qu'il est avantageux de maximiser l'intensité lumineuse pour améliorer l'efficacité du procédé, alors que l'effet de la température est plus modéré. La concentration en polluant est inversement proportionnelle à la constante apparente réactionnelle. Ainsi, la cinétique de dégradation augmente à mesure que la concentration en paraquat diminue. Une perspective intéressante serait de travailler à très basse concentration (μg/l à ng/l) afin d'évaluer l'efficacité du procédé dans des conditions plus proches de la réalité.

La source lumineuse UV-C permet de dégrader le paraquat en sous-produits sans aller jusqu'à la minéralisation alors qu'avec le dioxyde de titane, le polluant est entièrement converti en CO_2. L'étude du mécanisme par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse ou par chromatographie ionique révèle que les sous-produits formés sont très similaires pour les deux procédés : photolyse ou photocatalyse. La principale différence provient de la capacité du TiO_2 à produire des radicaux $OH^{\cdot}$ qui mènent à la minéralisation complète du polluant. Toutefois, il est intéressant d'observer que le traitement par photolyse UV-C permet de produire des acides organiques de faible poids moléculaire qui devraient être facilement biodégradables. Le traitement par photolyse pourrait ainsi être couplé avec un réacteur biologique capable de dégrader les acides organiques.

Finalement, la stabilité des mousses a été étudiée et les résultats montrent qu'il est nécessaire d'optimiser la méthode de déposition ainsi que la robustesse des mousses. La conception de mousses imprimées en 3D pourrait ainsi se révéler prometteuse pour obtenir un contrôle adéquat de la morphologie et permettre un meilleur contrôle de la surface des alvéoles.

Chapitre 5: Nanotubes de TiO_2

Ce chapitre présente la synthèse électrochimique et l'étude de nanotubes de TiO_2 produits à la surface d'une électrode en titane. Dans un premier temps, les propriétés morphologiques des nanotubes et leur activité photocatalytique correspondante ont été évaluées puis les paramètres opératoires pour le dimensionnement de la cellule d'anodisation ont été analysés. Dans la suite, une méthode de synthèse coulométrique a été développée afin de produire des nanotubes de morphologie contrôlée et faciliter la production d'électrodes de plus grande taille. Les propriétés photoélectrocatalytiques des nanotubes de TiO_2 sont finalement évaluées pour la dégradation du paraquat.

A. Synthèse multi-étapes des nanotubes de TiO_2

La synthèse de nanotubes de TiO_2 a été précédemment étudiée à l'ICPEES par les docteurs T. Cottineau et P. Gross. Le protocole de synthèse a été optimisé à partir des recherches de Pierre Alexandre Gross [146]. Dans un premier temps, des électrodes en titane ont été préparées à partir de feuilles en titane très fines (125 μm d'épaisseur) fournies par MaTeck (Germany) découpées en rectangles de 2 x 1,5 cm^2. Ensuite, une soudure à point a été réalisée au dos de chaque électrode avec une tige en titane pour pouvoir prendre le contact électrique lors des synthèses par anodisation. Les échantillons sont ensuite nettoyés par décapage dans une solution d'eau régale ($HCl : HNO_3$; 3 :1) pendant 5 minutes puis rincés à l'eau. Enfin, une étape de dégraissage a été réalisée sous ultrasons dans des solutions d'acétone, d'éthanol et d'eau (5 min pour chaque solution), avant de sécher les échantillons et de les stocker dans des sachets en PET.

Pour la synthèse électrochimique des nanotubes de TiO_2, l'électrode de titane a été anodisée dans une solution contenant 50 ml d'éthylène glycol (solvant) avec 0,17 g (0,3 % en masse) de NH_4F (Aldrich) et 1 ml d'eau distillée (2 % en volume). L'anodisation a été réalisée dans un bécher en téflon avec une cathode en platine de même dimension que l'électrode de titane et une distance inter-électrode de 2 cm. Puisque la température de l'électrolyte affecte la

morphologie des nanotubes, l'électrolyte de synthèse est thermostaté à 20°C. Un générateur de courant continu B&K précision 9184 a été employé pour appliquer 60 Volts durant toute la durée de l'anodisation (rampe de 6,66 V/ms). Le générateur est connecté à un ordinateur afin d'enregistrer l'intensité du courant électrique "I" en fonction du temps "t". Le dispositif d'anodisation est présenté figure 76.

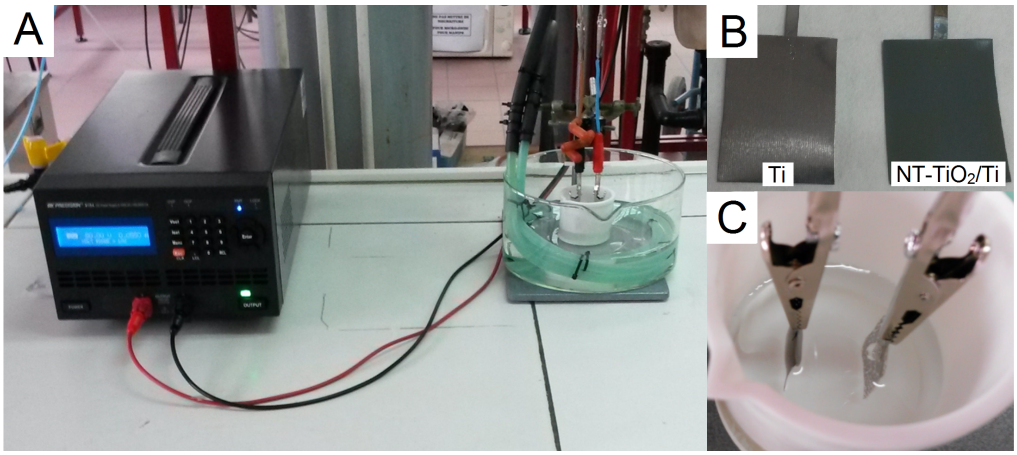


Figure 76 – A) Dispositif électrochimique pour la synthèse des nanotubes de TiO_2/Ti, B) électrode avant/après synthèse et C) photo de l'intérieur du bécher en téflon avec les électrodes de Ti et Pt.

La synthèse par anodisation comprend plusieurs étapes de traitement permettant d'obtenir des nanotubes de TiO_2 organisés, adhérents et cristallisés sous la forme anatase (voir figure 77).

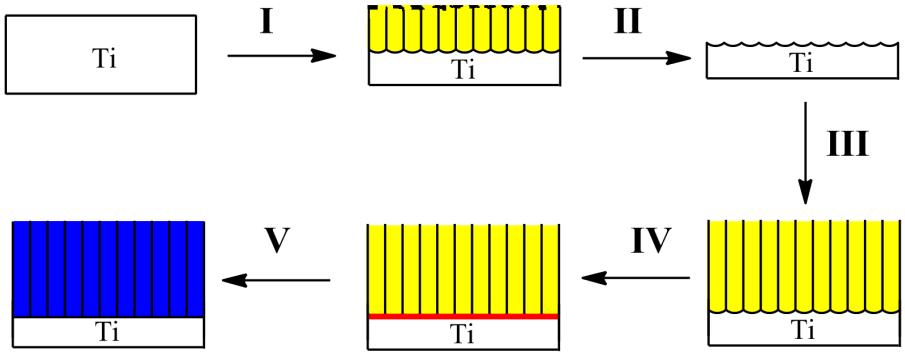


Figure 77 – Schéma de la synthèse multi-étapes des nanotubes par anodisation : (I) pré-anodisation, (II) décrochage des nanotubes, (III) anodisation, (IV) traitement pour augmenter l'adhérence et (V) cristallisation à 450°C.

I La pré-anodisation permet de faire croître une première couche de tubes très désordonnée (30 minutes de synthèse à 60 volts dans un électrolyte fraîchement préparé contenant

le mélange NH_4F-H_2O-éthylène glycol). Lors de cette étape, la croissance des pores est initiée comme en témoigne la figure 78.A avec la couche poreuse non homogène sur le haut des nanotubes. Le but de cette première étape est de produire un motif quasi-hexagonal à la surface du titane qui sera utile pour faire croître une autre couche de nanotubes plus organisés.

II Le décrochage des nanotubes est réalisé en deux étapes, d'abord aux ultrasons dans de l'eau distillée pendant 5 minutes pour fragiliser la base des tubes et ensuite avec un adhésif pour arracher tous les nanotubes de la surface du titane. Il est important que les nanotubes soient soumis aux ultrasons dans de l'eau car ce solvant diminue l'adhérence des nanotubes. Après cette étape, un motif hexagonal nanostructuré est formé à la surface du titane (figure 78.B) et favorisera la croissance d'une seconde couche de nanotubes très organisés par anodisation.

III L'anodisation permet de faire croître des nanotubes très organisés à partir du motif hexagonal formé précédemment. Elle est effectuée dans la solution utilisée pour l'étape de préanodisation, toujours à 60 V. Cette anodisation permet de contrôler la longueur des nanotubes en ajustant le temps t d'anodisation. Trois caractéristiques morphologiques peuvent se distinguer sur les nanotubes à la figure 78 : 1) en C. la couche nanoporeuse en haut des nanotubes, 2) en D. la longueur des nanotubes et 3) en E. la base des nanotubes. La couche nanoporeuse observée au sommet des nanotubes est en réalité un résidu provenant du motif hexagonal laissé à la surface du titane après l'étape de décrochage des tubes juste après l'étape de préanodisation. L'image de la base des nanotubes permet de voir différents motifs : pentagones, hexagones, heptagones... Ce degré d'organisation peut être amélioré vers la formation d'un motif hexagonal régulier en utilisant des temps de préanodisation très longs.

IV Amélioration de l'adhérence : l'adhérence des nanotubes est délicate à contrôler car elle dépend des phénomènes à l'interface métal/oxyde. Il existe à notre connaissance deux stratégies dans la littérature pour améliorer l'adhérence des tubes : 1) tremper les nanotubes dans un solvant de faible polarité (cyclohexane, éther de pétrole) après l'étape d'anodisation [192] ou 2) effectuer une post-anodisation dans un milieu non-fluoré pour former une

fine couche d'oxyde à la base des tubes [193] . Cette dernière stratégie a été retenue car elle ne nécessite pas d'utiliser des solvants organiques volatiles toxiques et inflammables. Cette post-anodisation a ainsi été réalisée à 60 volts dans une solution d'éthylène glycol contenant 5 % en masse de H_3PO_4. La couche barrière d'oxyde n'a toutefois pas pu être observée directement mais un changement de morphologie a été détecté sur le bas des nanotubes (figure 78.F). L'augmentation de l'adhérence provient ainsi d'une surface de contact plus élevée à l'interface métal-oxyde.

V Cristallisation à 450°C pendant 2 heures avec une rampe de chauffe de 5°C/min pour obtenir la phase cristalline anatase.

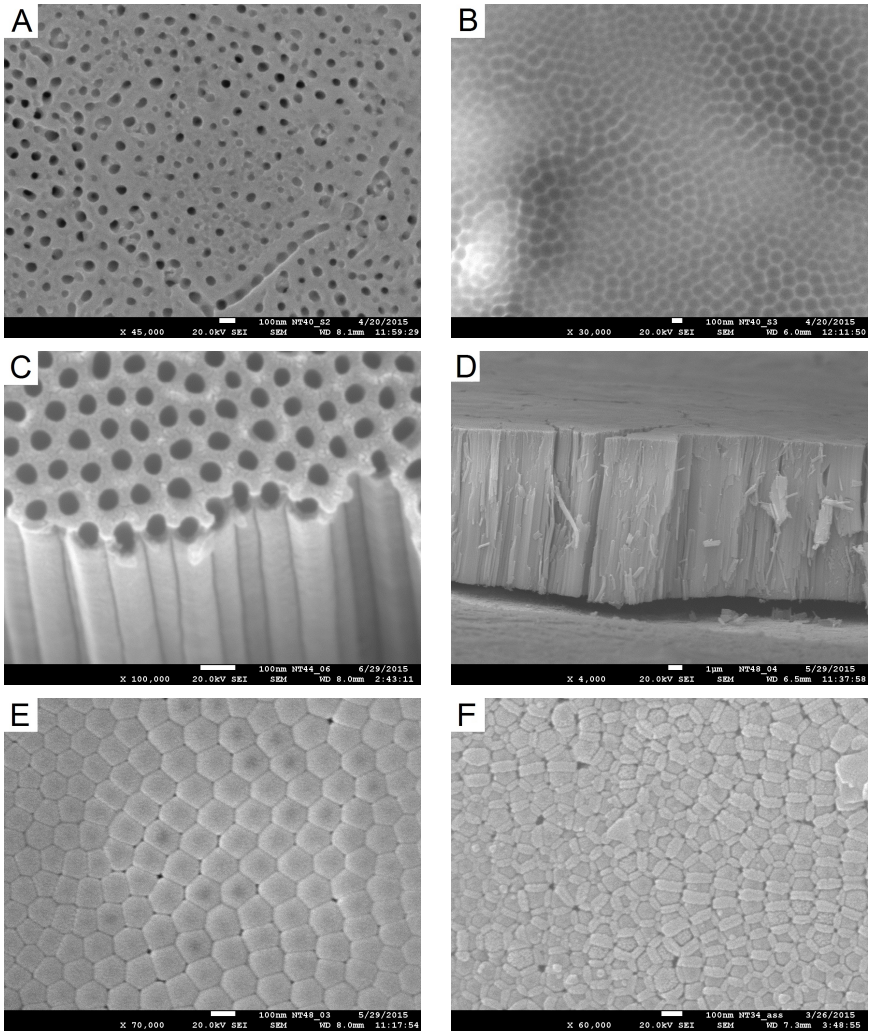


Figure 78 – Images FEG-SEM des nanotubes après chaque étape de synthèse : A. préanodisation, B. décrochage des nanotubes, anodisation vue du haut (C) et de coté (D) ou d'en bas (E) et F. post-anodisation vue du bas.

Les densités de courant mesurées au cours de l'étape d'anodisation sont présentées à la figure 79 pour des électrodes produites avec des temps de synthèse variables. Il est très important de remarquer que les courbes ne se superposent pas, probablement à cause de légères variations de 1) température, 2) composition de l'électrolyte et 3) la taille des électrodes provenant de l'étape du découpage. Ces variations montrent que pour un temps de synthèse identique, il serait impossible d'obtenir une charge totale identique d'anodisation Q (= I.t) caractérisée par l'aire sous la courbe.

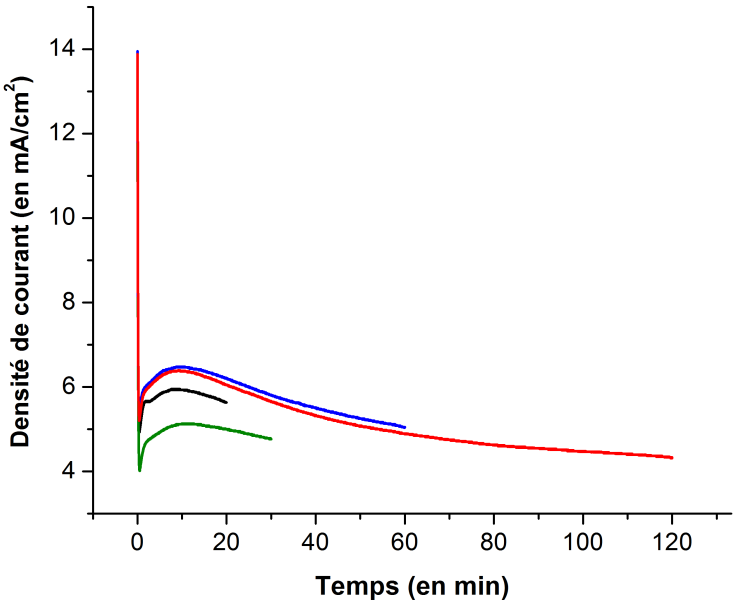


Figure 79 – Evolution de la densité de courant en fonction du temps d'anodisation pour des électrodes synthétisées avec un temps t de 20, 30, 60 et 120 min.

Afin d'améliorer l'adhérence des nanotubes sur le substrat en titane, une étape de post-traitement est nécessaire. Ici, après l'anodisation en milieu fluoré, une post anodisation est directement effectuée dans un électrolyte non-fluoré à 60 volts. Lors de cette étape, les ions fluorures résiduels présents dans les nanotubes sont convertis en ions TiF_6^{2-} puis la couche d'oxyde atteint une épaisseur maximale et cesse de croître. La densité de courant mesurée lors de ce post-traitement décroît exponentiellement (figure 80) ce qui est caractéristique de l'anodisation d'un métal en milieu non-corrosif. Lorsque la densité de courant atteint zéro, l'épaisseur de la couche d'oxyde est maximale et le traitement peut être interrompu. Les fluctuations observées (figure 80) proviennent de l'imprécision du générateur pour mesurer de faibles densités de courant.

Le problème d'adhérence rencontré avec les nanotubes produits sans l'étape de post-anodisation est illustré à la figure 81. Le revêtement a tendance à s'écailler et la surface se dénude rapidement d'une grande quantité de nanotubes, laissant apparaître le substrat en titane.

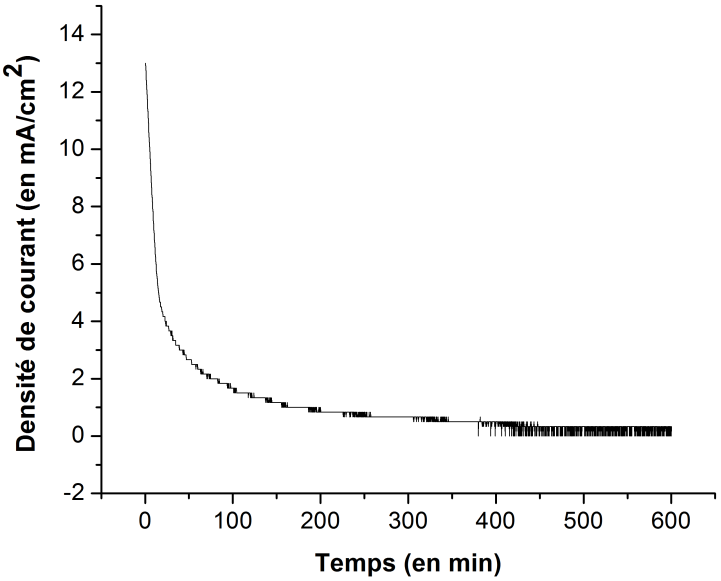


Figure 80 – Evolution de la densité de courant en fonction du temps pour l'étape de post-anodisation pendant 30 minutes à 60 V dans de l'éthylène glycol avec 5 % en masse de H_3PO_4.

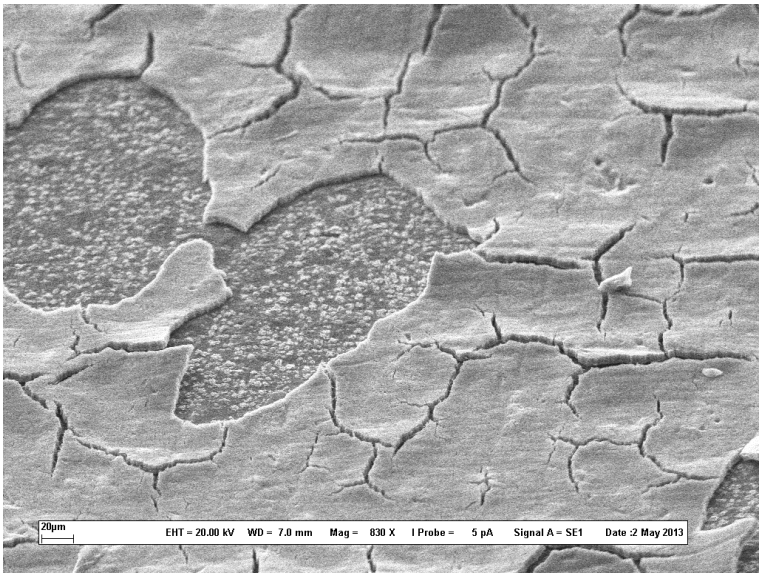


Figure 81 – Image MEB de nanotubes peu adhérents à la surface du titane.

B. Caractérisation des nanotubes

a. Caractérisation par DRX

Suite à la synthèse par anodisation, les échantillons ont été cristallisés à 450°C pour obtenir la phase cristalline anatase comme en témoigne l'analyse par diffraction des rayons X (figure 82). Sur le diffractogramme des nanotubes de TiO_2, les pics du substrat en titane apparaissent très nettement. En comparaison avec les particules anatases commerciales (Aldrich), la figure 82 montre que certains pics de l'anatase sont très intenses pour les nanotubes de TiO_2. Ceci provient de l'orientation préférentielle des nanotubes qui provoque la sur-expression de certaines faces cristallines. Les angles 2θ les plus intenses observés pour la phase anatase apparaissent aux valeurs de 25,18° et 37,7°. Le pic à 37,7° correspondrait ainsi à une superposition entre un pic de l'anatase et du titane.

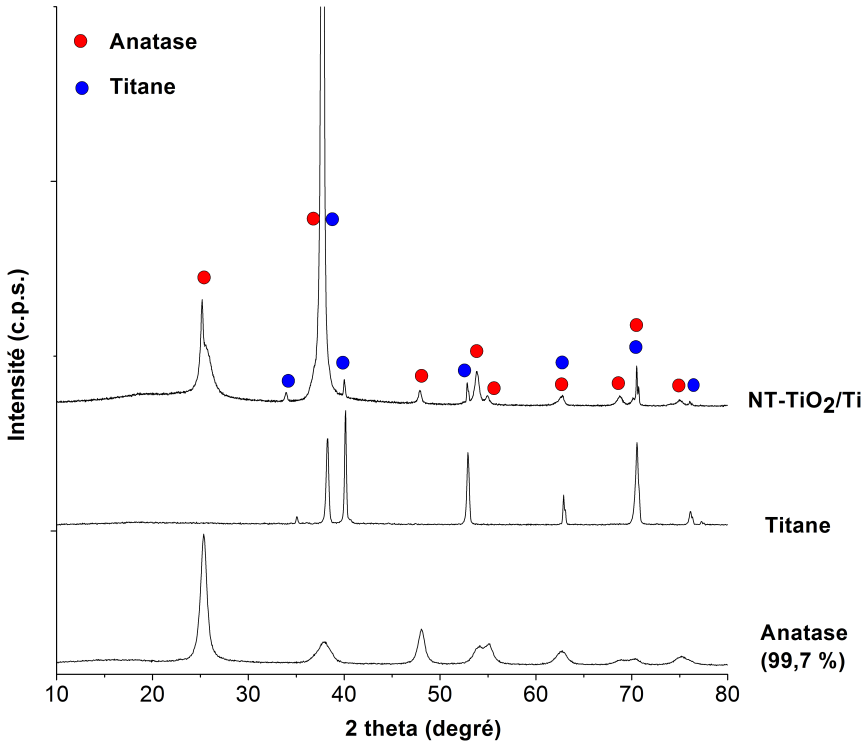


Figure 82 – Diffractogramme obtenu 1) sur un échantillon de nanotubes de TiO_2 sur titane, 2) sur du titane pur et 3) sur des particules de TiO_2 anatase d'une pureté de 99,7% (Aldrich).

b. Caractérisation par MEB

Parmi les paramètres opératoires permettant de modifier la morphologie des nanotubes, le temps d'anodisation affecte grandement la quantité de TiO_2 formée sur les électrodes. Au cours de l'anodisation, l'augmentation du temps de synthèse provoque un allongement des tubes car les ions F^- creusent davantage l'intérieur de ceux-ci. La figure 83 présente l'évolution de la longueur des nanotubes en fonction du temps de synthèse. Une tendance linéaire est observée entre 0 et 80 minutes puis au-delà, la vitesse de croissance est ralentie. Cela est probablement dû à la limitation par diffusion des ions fluorures.

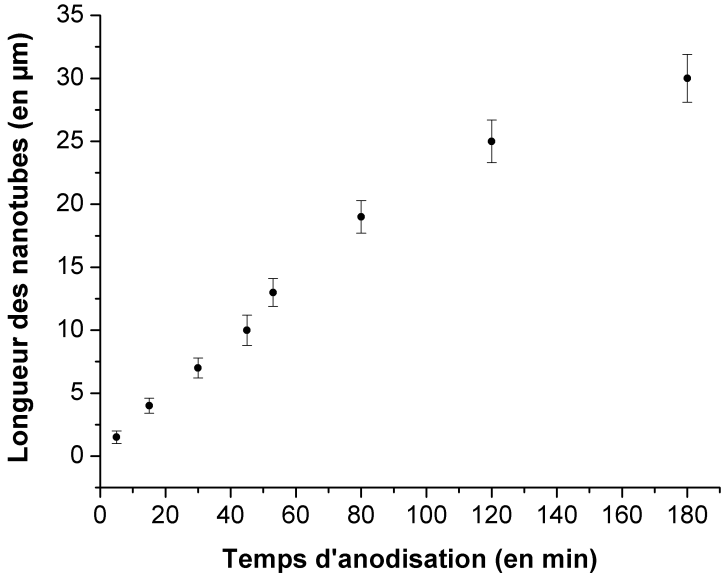


Figure 83 – Evolution de la longueur des nanotubes en fonction du temps d'anodisation. Les barres d'erreurs représentent l'erreur sur la mesure en microscopie électronique.

A mesure que la longueur L augmente, la dissolution des parois provoque leur amincissement et une augmentation du diamètre interne, comme le montrent les images MEB prises au niveau de la couche poreuse (figure 84).

Lorsque les nanotubes sont très courts (1,5 μm), les pores sont très petits et mal dessinés (figure 84.A). Plusieurs trous sont d'ailleurs observés dans un même pore : il s'agit de l'entrée de différents nanotubes. Cette couche poreuse à motif quasi-hexagonal correspond en réalité au motif formé à la surface du titane après le décrochage des nanotubes suite à la préanodisa-

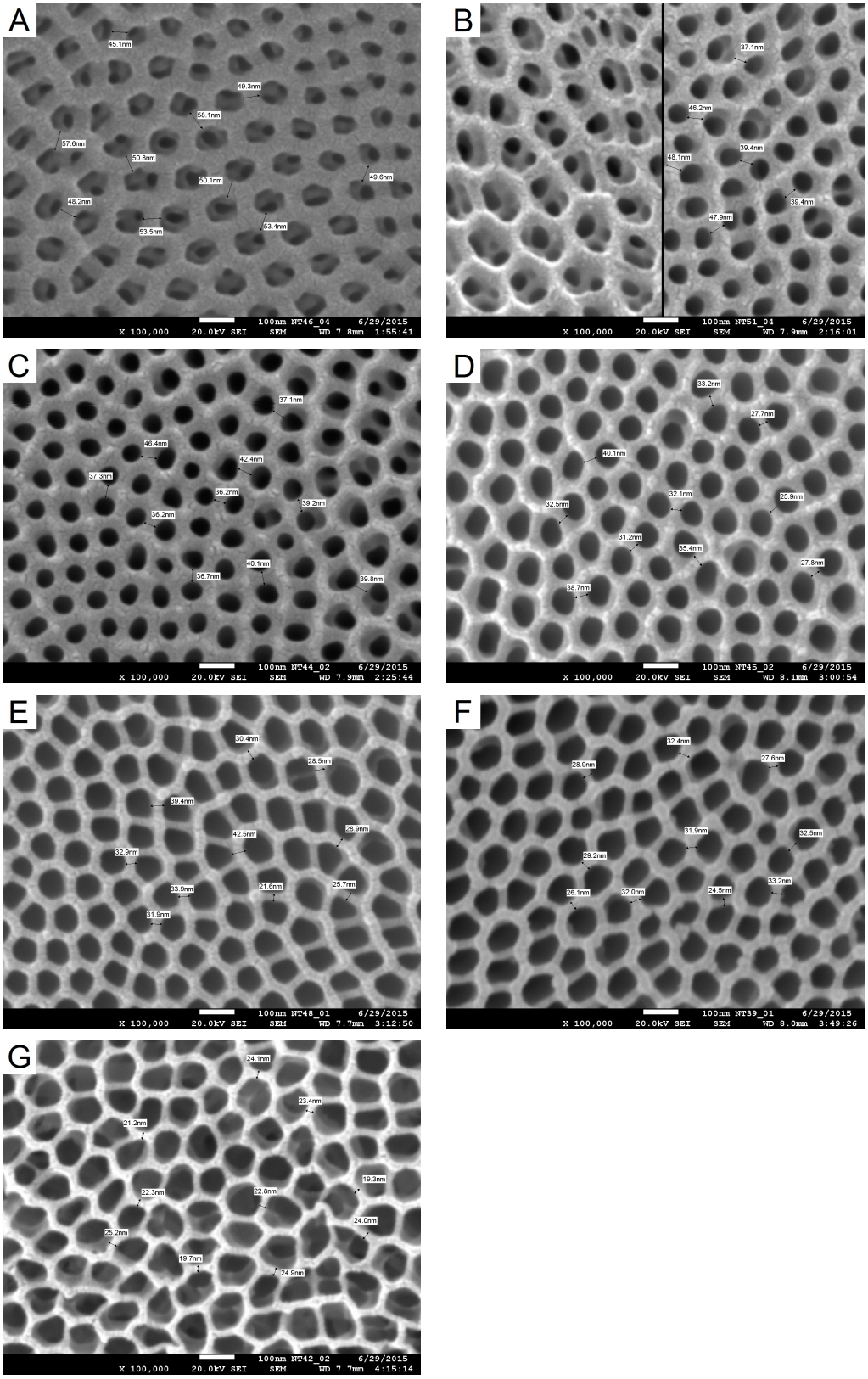


Figure 84 – Changement de morphologie de la couche poreuse en fonction de la longueur des nanotubes : A. L = 1,5 μm, B. L = 4 μm, C. L = 7 μm, D. L = 10 μm, E. L = 13 μm, F. L = 19 μm et G. L = 25μm.

tion. A mesure que le temps de synthèse augmente, les pores s'ouvrent et le diamètre interne des nanotubes se distingue de mieux en mieux (figure 84 B et C). La couche nanoporeuse disparait par endroit (figure 84 B) et elle n'est plus observée lorsque les nanotubes ont une longueur supérieure à 10 μm car les ions F^- ont fini de la dissoudre. Enfin, pour des longueurs élevées (> 20 μm), les tubes tendent à se coller ensemble ou à s'effondrer localement car leurs parois deviennent trop fines pour maintenir leur stabilité mécanique (figure 85). Dans le cas des nanotubes de 30 μm, il devient impossible de mesurer précisément le diamètre interne car la surface de l'échantillon devient très ondulée et les nanotubes sont très agglomérés.

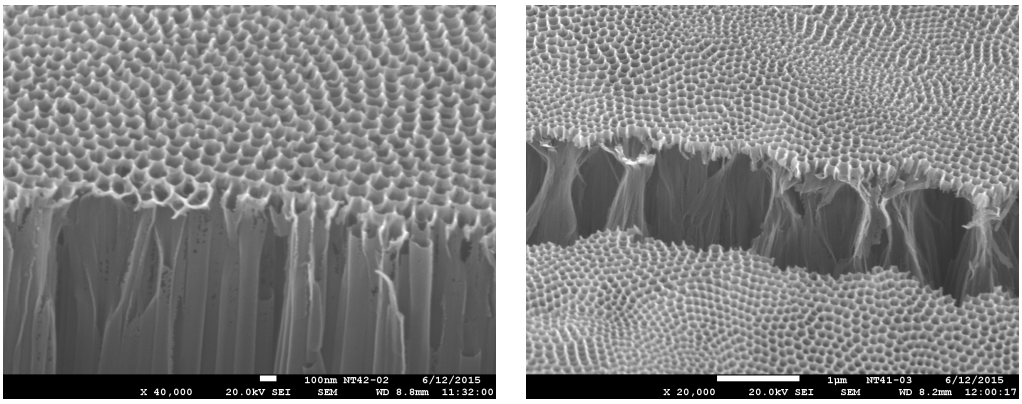


Figure 85 – Effondrement des parois pour des tubes longs : 25 μm (gauche) et 30 μm (droite).

Trois critères morphologiques vont ainsi être affectés : la longueur L, le diamètre interne D et l'épaisseur des parois W (figure 86).

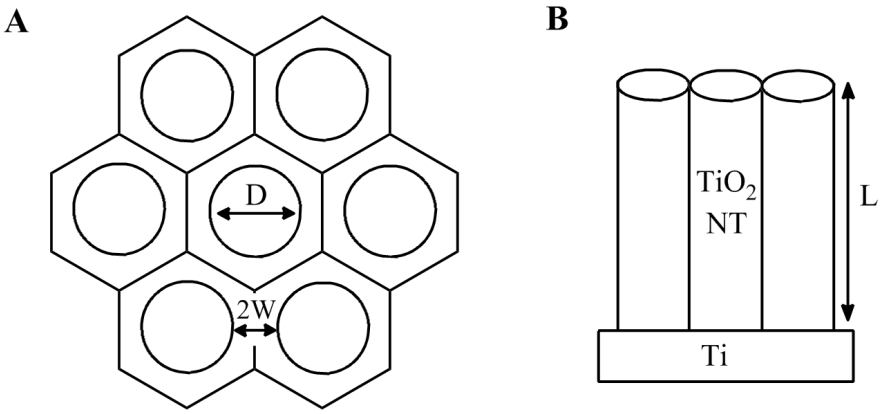


Figure 86 – Paramètres morphologiques caractéristiques de la morphologie des nanotubes : D le diamètre interne, W l'épaisseur de paroi et L la longueur.

A titre de comparaison, le volume de TiO_2 est calculé pour chaque morphologie de tube. Puisque la longueur de tube la plus courte synthétisée est L = 1,5 μm, celle-ci sera fixée dans le calcul. L'hypothèse selon laquelle le diamètre interne est identique en haut et en bas des tubes sera formulée bien que ceux-ci possèdent une forme conique et que les tubes longs devraient avoir une morphologie similaire sur une longueur de 1,5 μm. Le volume de TiO_2 V_{TiO_2} est calculable avec la relation :

$$V_{TiO_2} = \pi.L.r_{ext}^2 - \pi.L.r_{int}^2 \tag{5.1}$$

avec le rayon interne r_{int} et externe r_{ext} des nanotubes. D'après les images MEB de la figure 84, le diamètre externe moyen est presque constant et vaut en moyenne 104 nm (= $2r_{ext}$ = 2W + D), le volume total de TiO_2 s'exprime comme :

$$V = \pi.L(52^2 - (D/2)^2) \tag{5.2}$$

Le tableau 8 présente un récapitulatif de l'évolution des différents paramètres morphologiques des nanotubes (diamètre interne D et épaisseur des parois W) en fonction de leur longueur L et de leur temps d'anodisation t. Pour rappel, le volume de TiO_2 est calculé pour L = 1,5 μm. Ces résultats montrent qu'augmenter le temps de synthèse permet de : 1) accroître la longueur des nanotubes, 2) augmenter leur diamètre interne et 3) amincir l'épaisseur des parois. Tout ceci affecte drastiquement le volume de TiO_2 dans le haut des tubes qui diminue lorsque le temps de synthèse augmente.

t (en min)	**L (en μm)**	**D (en nm)**	**W (en nm)**	**V_{TiO_2} (en nm^3)**
5	1,5	49	27,7	$9{,}9.10^6$
15	4	57	23,4	$8{,}9.10^6$
30	7	64	19,5	$7{,}9.10^6$
45	10	72	16,2	$6{,}6.10^6$
50	13	78	13,4	$5{,}5.10^6$
80	19	81	12,9	$5{,}0.10^6$
120	25	85	10,3	$4{,}2.10^6$
180	30	N.D.	N.D.	N.D.

Tableau 8 – Evolution des paramètres morphologiques des nanotubes en fonction du temps de synthèse.

C. Influence du temps d'anodisation sur l'activité photocatalytique

Les propriétés photocatalytiques des nanotubes ont été étudiées dans une cellule en quartz de 3 ml avec 10 ppm de paraquat et un agitateur magnétique. Avant chaque expérience, les électrodes sont laissées dans la solution pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption puis sont placées devant une source UV-A (315–400 nm) de 13 W/m^2 allumée pendant une période de 10 minutes au préalable afin d'obtenir une intensité lumineuse stable. Les électrodes ont été prédécoupées pour que la surface illuminée soit d'environ 2×0.8 cm^2. La surface illuminée a été mesurée précisément grâce au logiciel ImageJ. La concentration en paraquat a été suivie directement par spectroscopie UV-visible.

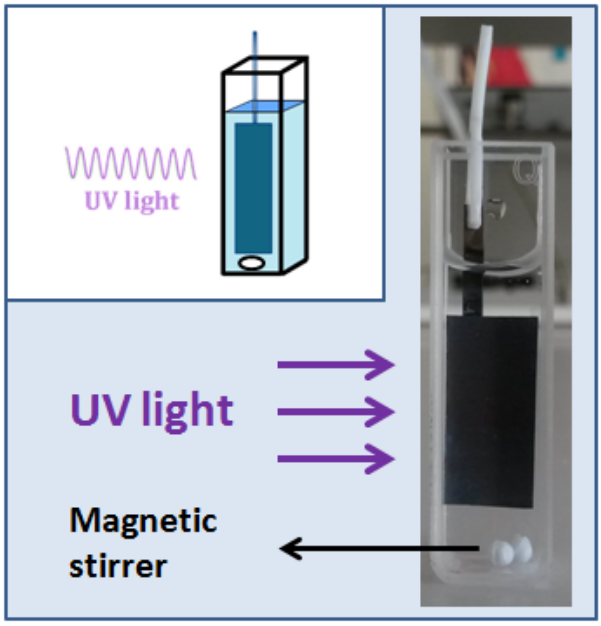


Figure 87 – Dispositif utilisé pour la dégradation photocatalytique du paraquat avec les électrodes de NT-TiO_2/Ti.

Les résultats des tests photocatalytiques montrent que la concentration diminue plus rapidement sur des nanotubes courts (4,5 et 7 μm).

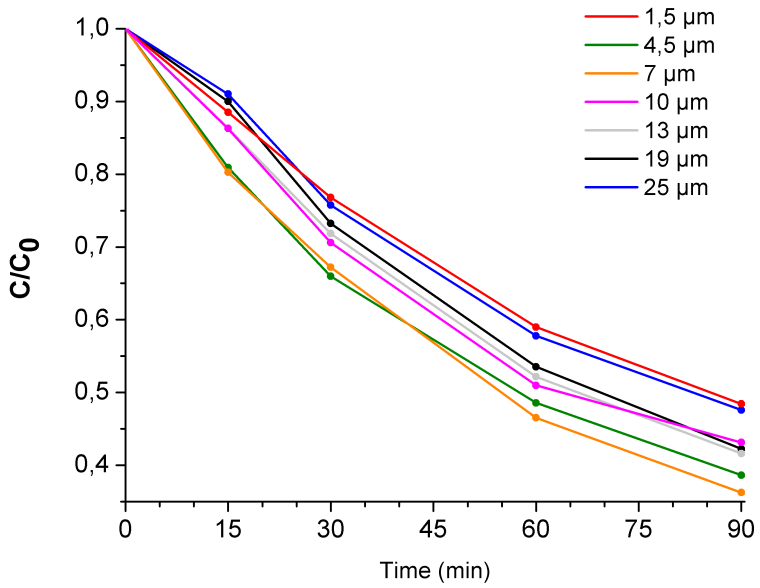


Figure 88 – Dégradation photocatalytique du paraquat dans la cellule en quartz avec les nanotubes de TiO_2 de différentes longueurs.

Dans l'optique de mettre en évidence l'influence de la longueur des nanotubes sur l'activité photocatalytique, les résultats ont été normalisés en divisant la constante cinétique apparente (cinétique d'ordre 1) par la surface illuminée de chaque électrode.

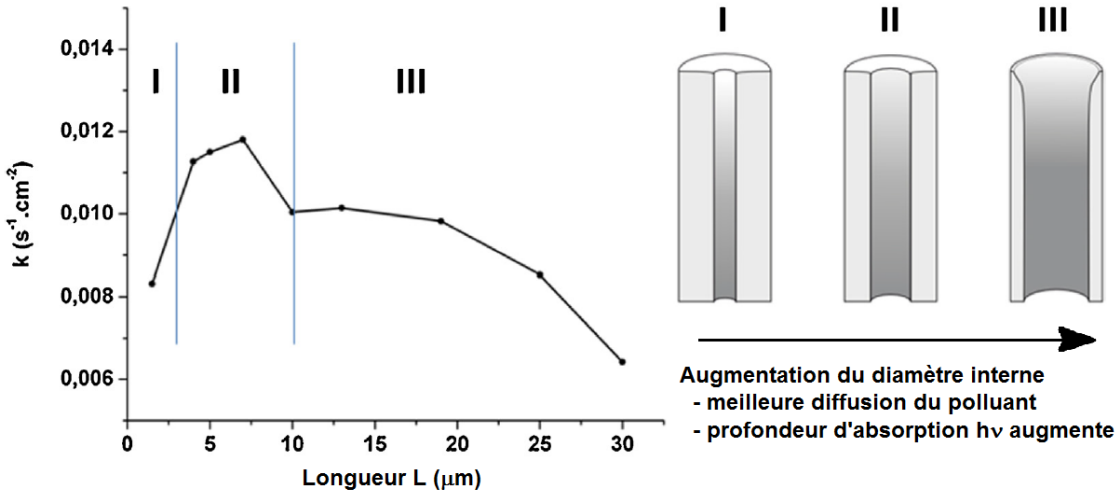


Figure 89 – Evolution de la constante cinétique apparente de dégradation du paraquat par unité de surface d'échantillon illuminé en fonction de la longueur des nanotubes.

Trois comportements différents sont alors observés en fonction de la morphologie des nanotubes. Deux effets sont probablement à l'origine de cette tendance : l'absorption de la

lumière et la diffusion du polluant. Pour les tubes de 1,5 μm, le diamètre interne est très petit, ce qui rend la pénétration/diffusion du polluant peu efficace. A mesure que la longueur augmente, le diamètre interne s'ouvre et facilite la diffusion du polluant. Toutefois, lorsque le diamètre interne s'élargit, le volume de TiO_2 dans la partie haute des nanotubes diminue rapidement. Si on compare le volume de TiO_2 dans les premiers 1,5 μm de longueur (haut des tubes), il passe de 7,9. 10^6 nm^3 (L = 7 μm) à 4,2 10^6 nm^3 (L = 25 μm). Ainsi, la lumière doit pénétrer plus loin pour être absorbée et produire les paires électron-trou, rendant la longueur de diffusion du polluant plus grande. La morphologie optimale des tubes devrait ainsi correspondre à un compromis entre ces deux effets comme le montre la figure 89. La couche poreuse présente sur le haut des tubes pourrait jouer un rôle et augmente localement la quantité de TiO_2 conférant aux tubes de 4-7 μm, des propriétés optimales.

Ces résultats montrent qu'il est préférable de travailler avec des nanotubes courts ($<$ 10 μm), ce qui est plutôt avantageux car ceux-ci sont plus adhérents sur le substrat en titane et requièrent moins d'énergie électrique pour leur synthèse car le temps d'anodisation est plus court.

D. Optimisation de la cellule électrochimique

Dans l'optique de pouvoir dégrader des polluants contenus dans des volumes d'eau (ou d'effluent) importants, il est impératif de synthétiser des électrodes d'aire géométrique élevée. Plusieurs difficultés techniques se posent alors, notamment de déterminer les paramètres expérimentaux qui affectent la conception d'une cellule d'anodisation plus grande (volume d'électrolyte, type de contre électrode, distance inter-électrodes). Dans la suite, ces problèmes seront évalués afin de favoriser le développement de cette technologie à plus grande échelle.

a. Choix de la contre électrode : Pt vs C

La synthèse d'électrodes en titane de grande taille requiert l'utilisation de cathodes de grandes dimensions. A l'échelle du laboratoire, le platine est très pratique car il possède une excellente stabilité électrochimique. Cependant, ce matériau est très coûteux et entraverait

le développement de cette technologie à grande échelle. Ici, le platine est comparé avec du carbone graphite dans la cellule électrochimique décrite précédemment.

Les courbes intensité-temps mesurées lors des synthèses à 60 volts sont présentées figure 90 avec un électrolyte fraîchement préparé pour chaque préanodisation. Les électrodes ont été préanodisées pendant 1800 secondes (30 minutes) puis la couche de nanotubes a été décrochée par traitement sonochimique/adhésif. Enfin, une couche de nanotubes très ordonnés a été produite avec un temps de synthèse fixé à 900 secondes (15 minutes).

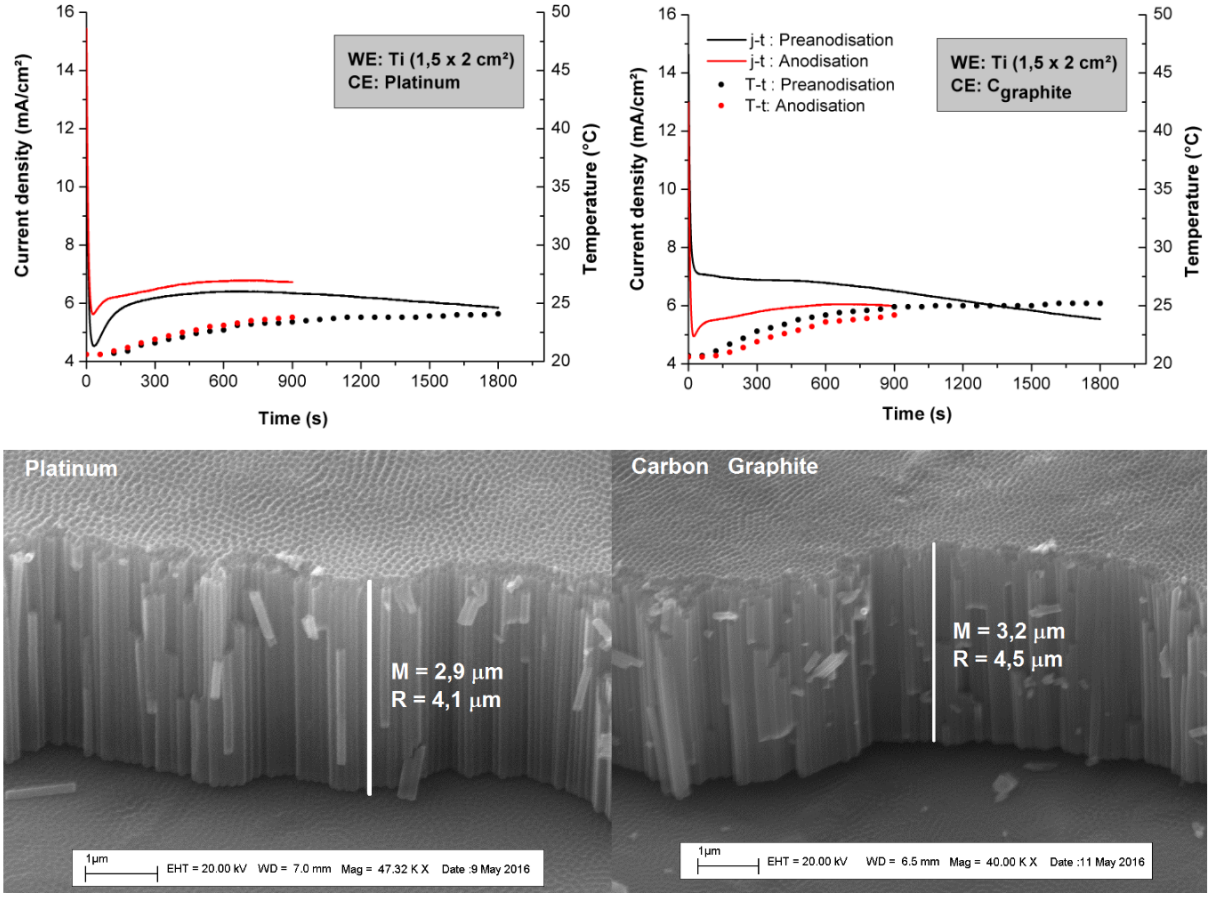


Figure 90 – Influence de la contre électrode vue par anodisation ou imagerie MEB : platine (à gauche) carbone graphite (à droite).

Bien qu'il y ait de légères différences au niveau du comportement électrochimique, la morphologie des nanotubes reste très similaire (figure 90). Ainsi, l'utilisation d'une contre électrode carbonée ne provoque pas de réelle différence morphologique pour la synthèse des nanotubes. Ces résultats sont très positifs car ils indiquent qu'il sera possible de développer

une cellule d'anodisation plus grande à moindre coût grâce aux cathodes en carbone graphite

b. Paramètres pour le dimensionnement de la cellule d'anodisation

L'objectif de cette partie est de réaliser une cellule électrochimique permettant de synthétiser des nanotubes sur des électrodes de plus grande taille. La différence de taille entre les électrodes précédentes (1,5x2 cm^2) et celles qui seront synthétisées dans cette partie (6x4 cm^2) est illustrée figure 91.

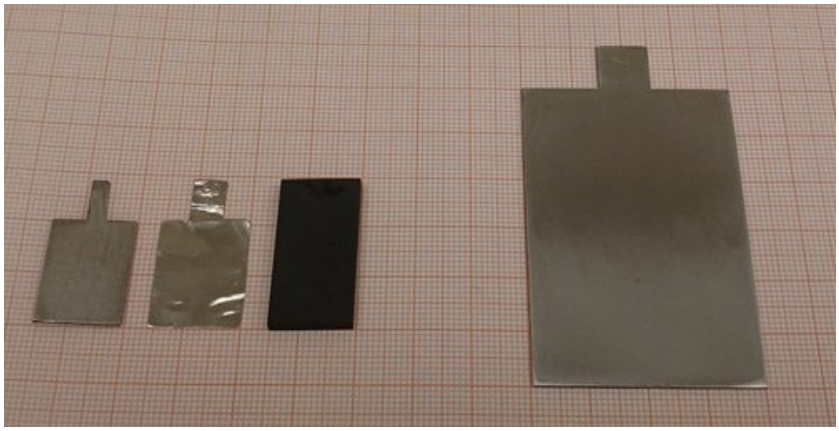


Figure 91 – Photos des électrodes utilisées avant/après changement d'échelle avec de gauche à droite : titane (1,5 x 2cm^2), platine (CE), carbone graphite (CE) et titane (6 x 4 cm^2).

Pour mieux cerner les paramètres à considérer lors du dimensionnement, le dispositif de synthèse a été représenté schématiquement (figure 92). Les paramètres étudiés sont la distance inter-électrode "d" ainsi que de l'épaisseur des parois de la cellule en téflon "W". Le choix du téflon n'est cependant pas indispensable car d'autres plastiques sont résistants aux ions fluorures (polypropylène, polyéthylène...).

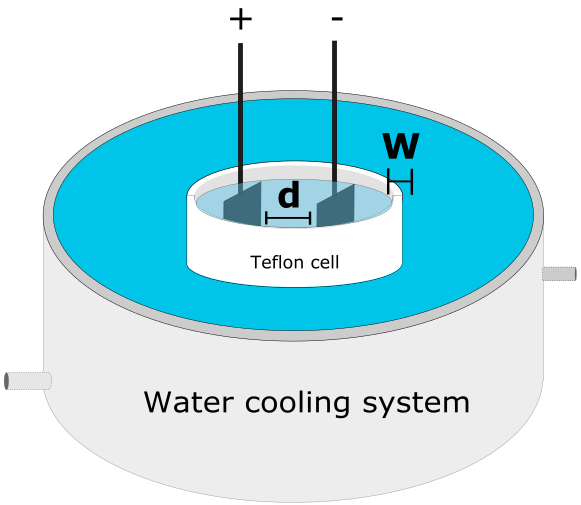


Figure 92 – Schéma du dispositif de synthèse utilisé pour la conception d'électrodes de 6 x 4 cm^2.

Pour dimensionner la cellule, un volume minimal d'électrolyte (environ 150 ml) est requis afin d'immerger les électrodes (6 x 4 cm^2). Ainsi, le premier dispositif qui a été étudié possède un ratio surface d'électrode sur volume de liquide $S_{Ti}/V_{liq} = 24/150 = 0{,}16$ cm^2/ml. Les expériences réalisées avec ce dispositif sont présentées figure 93. La température de l'électrolyte augmente plus rapidement que dans le cas de la synthèse des électrodes de 1,5 x 2 cm^2 probablement car le ratio est plus élevé. Le phénomène à l'origine de l'élévation de la température sera discuté en détail plus loin.

Tout d'abord, pour évaluer l'influence du système de refroidissement, deux cellules différentes ont été conçues avec des parois épaisses (W = 10 mm) ou fines (W = 2 mm). Sur la figure 93, on remarque que la température de l'électrolyte augmente beaucoup moins (10°C de différence après 30 minutes de préanodisation entre W = 2 et 10 mm) lorsque les parois de la cellule sont fines (W = 2 mm). Ceci sera à prendre en compte lors de la conception de la cellule électrochimique. De plus, il est intéressant de remarquer que la température de l'électrolyte et le courant d'anodisation sont directement liés. Lorsque la température augmente, la dissolution par les fluorures est plus rapide et la couche d'oxyde peut alors croître plus rapidement par anodisation, provoquant une augmentation de la densité de courant.

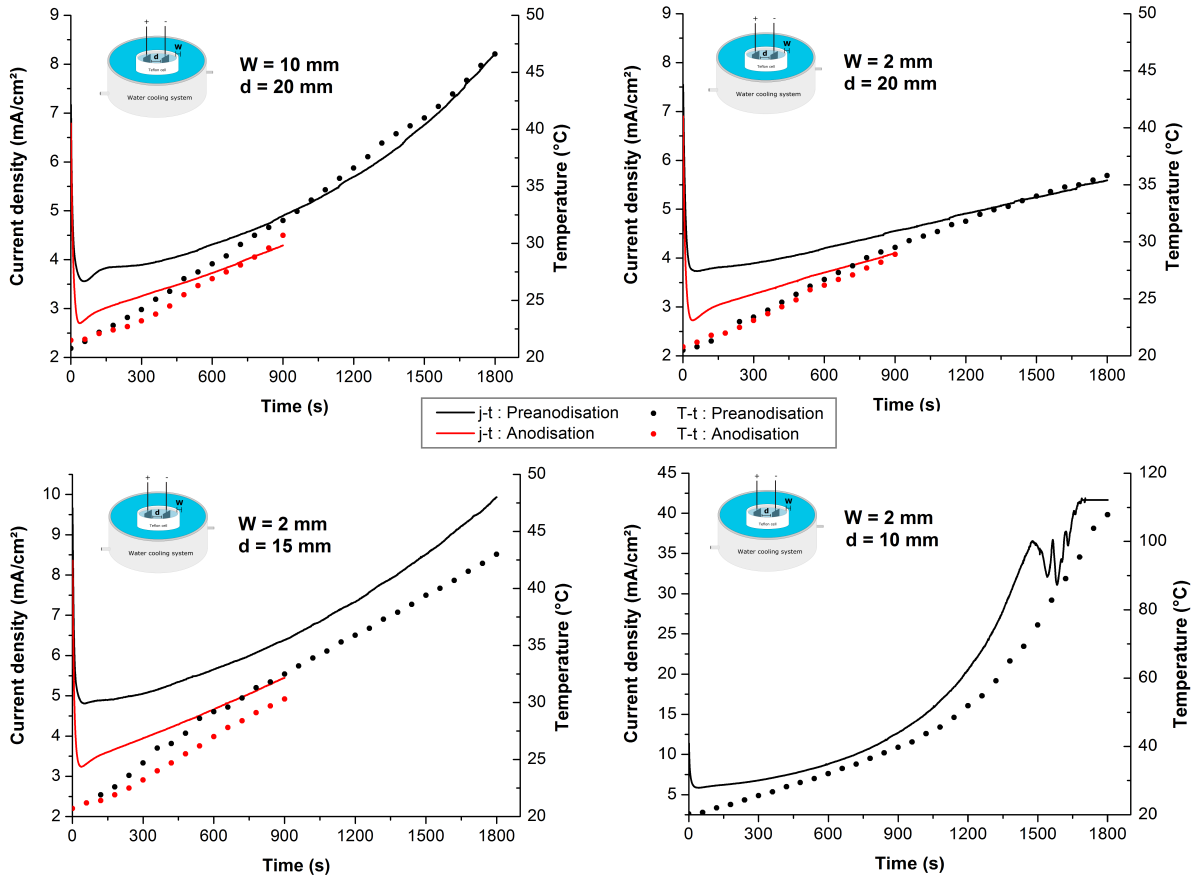


Figure 93 – Evolution de la température et de la densité de courant en fonction du temps dans la cellule contenant 150 ml d'électrolyte fluoré en faisant varier les paramètres de synthèse : distance inter-électrode d et épaisseur des parois de la cellule en téflon W.

L'autre paramètre important est la distance inter-électrodes. Lorsqu'elle diminue, les expériences montrent que la température de l'électrolyte augmente plus rapidement avec notamment un effet néfaste sur la qualité du film de nanotubes pour une distance courte (d = 10 mm). Il a été observé qu'une température trop élevée ($> 70°C$) provoque une détérioration de la surface de l'électrode qui devient "brûlée" (figure 94). De larges fragments de nanotubes se décrochent de la surface de l'électrode et sont libérés dans l'électrolyte, visible à l'œil nu. Ceci provoque les perturbations du courant électrique observées (figure 93 pour W = 2 mm et d = 10 mm). L'électrode devient alors inutilisable pour l'étape d'anodisation suivante.



Figure 94 – Photo d'une électrode "brûlée" après avoir été pré-anodisée dans la cellule électrochimique de 150 ml avec une distance inter-électrode de 10 mm et une épaisseur de paroi en téflon W = 2 mm. Ce phénomène a été observé lorsque la température de l'électrolyte dépasse 70°C.

La surchauffe de l'électrolyte a été étudiée par imagerie thermique, ce qui a permis de révéler une augmentation importante de la température au voisinage de l'anode lors de la croissance des nanotubes. Puisque le système n'est pas agité, le profil thermique correspond à la diffusion de la chaleur dans l'électrolyte. Les images montrent que la température augmente progressivement dans le milieu jusqu'à entourer la cathode en carbone graphite.

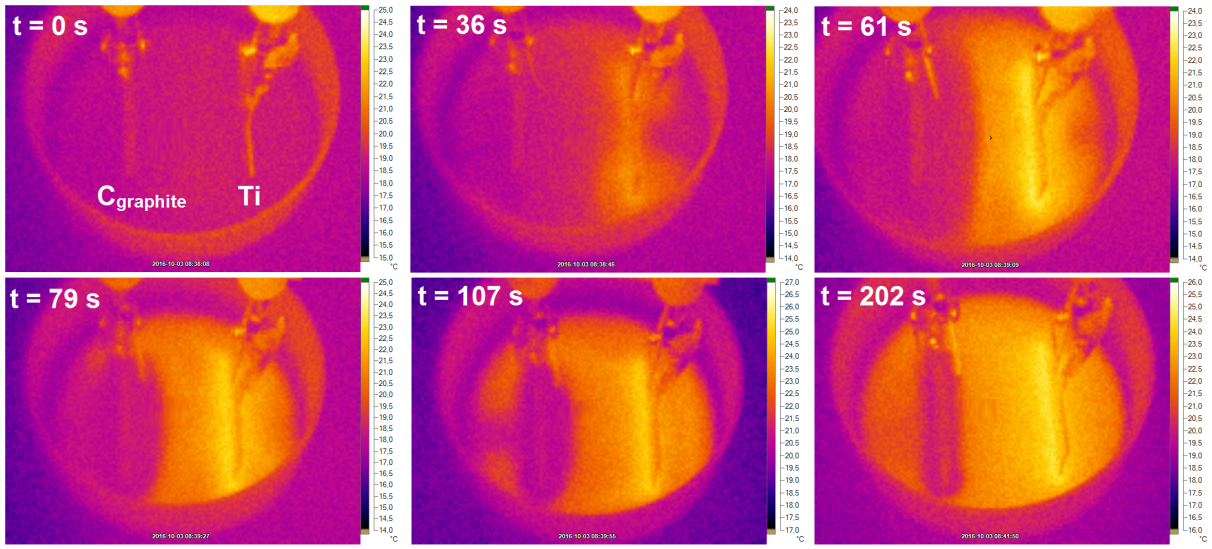


Figure 95 – Evolution de la température de la surface de l'électrolyte dans les premiers instants de l'anodisation mesuré avec une caméra thermique Fluke (modèle Ti9).

Au cours de l'anodisation, il a été démontré que la couche d'oxyde (très résistante) dissipe une quantité importante d'énergie électrique par effet Joule [194]. Ceci provoque une augmentation rapide de la température au voisinage de l'anode. Dans ce cas, la puissance dissipée P s'exprime avec l'intensité du courant I, la résistance de la couche d'oxyde R et la

différence de potentiel U selon la relation suivante :

$$P = U.I = R.I^2 \tag{5.3}$$

Comme nous l'avons observé précédemment, la température et la densité de courant sont étroitement liées. En gardant en tête que les synthèses sont réalisées sans agitation magnétique, la chaleur diffuse lentement dans l'électrolyte. Ainsi, en diminuant l'espace inter-électrodes, la température augmente plus vite entre les deux électrodes car la chaleur s'accumule. La densité de courant I va alors augmenter et agir sur la puissance électrique dissipée P selon une loi dépendant du carré de l'intensité qui va provoquer la surchauffe du milieu (d = 10 mm).

Toutes ces observations ont permis de concevoir une cellule électrochimique dans laquelle la température du milieu est parfaitement contrôlée grâce à l'ajustement des paramètres suivants :

1. Effectuer les synthèses sous agitation magnétique avec un barreau aimanté en téflon pour homogénéiser la température de l'électrolyte,
2. Travailler avec un volume d'électrolyte plus élevé (420 ml) permettant d'obtenir un rapport $S_{Ti}/V_{liq} = 24/420 = 0{,}06$ cm^2/ml équivalent à celui de la petite cellule d'anodisation utilisée précédemment pour la préparation des électrodes de 1,5 x 2 cm^2. L'augmentation du volume d'électrolyte permet aussi d'augmenter l'inertie thermique du milieu,
3. Augmenter la distance inter-électrodes à 3 cm pour faciliter le brassage de l'électrolyte dans la zone inter-électrodes.

Jusqu'à ce stade, chaque synthèse nécessitait l'utilisation d'un électrolyte fraîchement préparé pour pouvoir comparer les synthèses entre elles. Cependant, avec la nouvelle configuration, le volume d'électrolyte est beaucoup plus élevé et il est donc nécessaire d'étudier la réutilisation de celui-ci afin de diminuer le coût des synthèses. Une nouvelle méthode d'anodisation basée sur la charge électrique totale a ainsi été développée.

E. Synthèse coulométrique

a. Introduction

Dans le but d'obtenir une quantité de TiO_2 précise sur les électrodes, il est préférable d'effectuer les synthèses électrochimiques en fonction de la charge électrique (en Coulombs C) plutôt qu'avec le temps d'anodisation. En effet, le temps ne donne pas des mesures reproductibles car il ne s'agit pas d'une mesure directe de la quantité de TiO_2 produite. Pour rappel, la formation électrochimique du TiO_2 fait intervenir la réaction :

$$Ti + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{5.4}$$

La loi de Faraday permet de relier la charge électrique totale Q du procédé au nombre de moles produites ainsi qu'au nombre d'électrons échangés lors d'une réaction via la constante de Faraday :

$$Q = n_{e^-}.F.n_{mole} \tag{5.5}$$

Ainsi, le courant mesuré I reflète directement la quantité de TiO_2 produite. La charge électrique Q (=I.t) pourra donc être employée afin d'obtenir des nanotubes de même longueur quel que soit l'âge de l'électrolyte ou la taille de l'électrode.

Pour effectuer les synthèses en fonction de la charge totale d'anodisation, un logiciel Labview a été spécialement conçu pour contrôler le générateur B&K precision 9184. En pratique, les synthèses sont toujours réalisées à 60 volts mais le temps d'anodisation "t" est maintenant contrôlé par le logiciel labview qui mesure le courant électrique en fonction du temps et intègre l'aire sous la courbe pour obtenir la charge électrique totale Q.

$$Q = \int_{t=0}^{t} I.dt \tag{5.6}$$

Lorsque la charge désirée est atteinte, le générateur est éteint par le logiciel. Dans la suite de ce travail, la charge électrique de synthèse sera exprimée pour chaque électrode en C/cm^2.

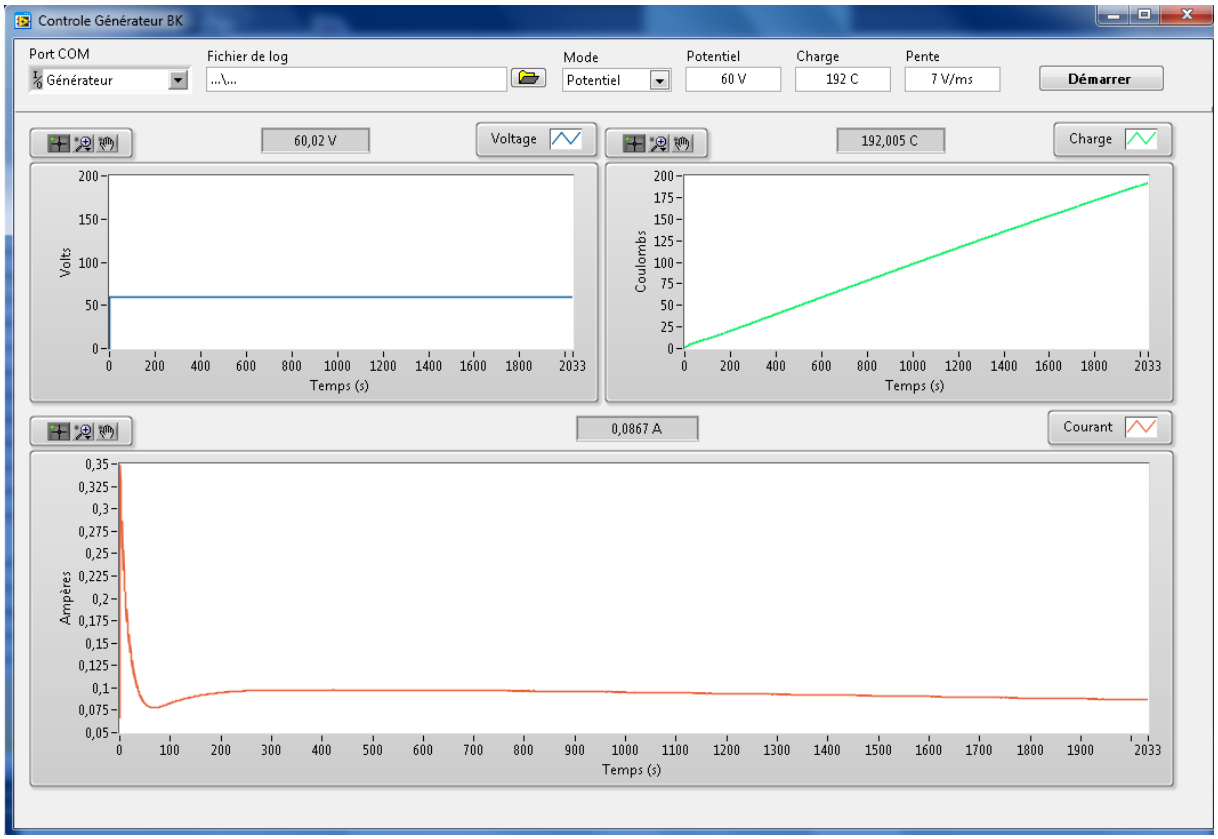


Figure 96 – Interface du logiciel Labview développé pour contrôler la charge d'anodisation.

Pour chaque anodisation, les deux cotés de l'électrode en titane sont exposés à l'électrolyte. Ainsi, pour anodiser une électrode de 6x4 cm^2 avec 3 C/cm^2, il faudra imposer une consigne de 144 C au logiciel Labview. L'interface du logiciel est présentée figure 96.

b. Changement d'échelle

La synthèse coulométrique a tout d'abord été étudiée pour comparer la synthèse coulométrique de petites (1,5 x 2 cm^2) ou de grandes électrodes (6 x 4 cm^2) avec des charges de 2, 4 ou 6 C/cm^2. Les morphologies MEB obtenues sont présentées figure 97.

Dans l'ensemble, les morphologies sont très semblables. Cependant, des différences apparaissent lorsque la charge totale d'anodisation augmente comme en témoigne le tableau 9. Des différences de 1 μm ont été mesurées pour les synthèses réalisées à 6 C/cm^2 entre les grandes et petites électrodes. Toutefois, aucune explication n'a pu être attribuée à ce phénomène.

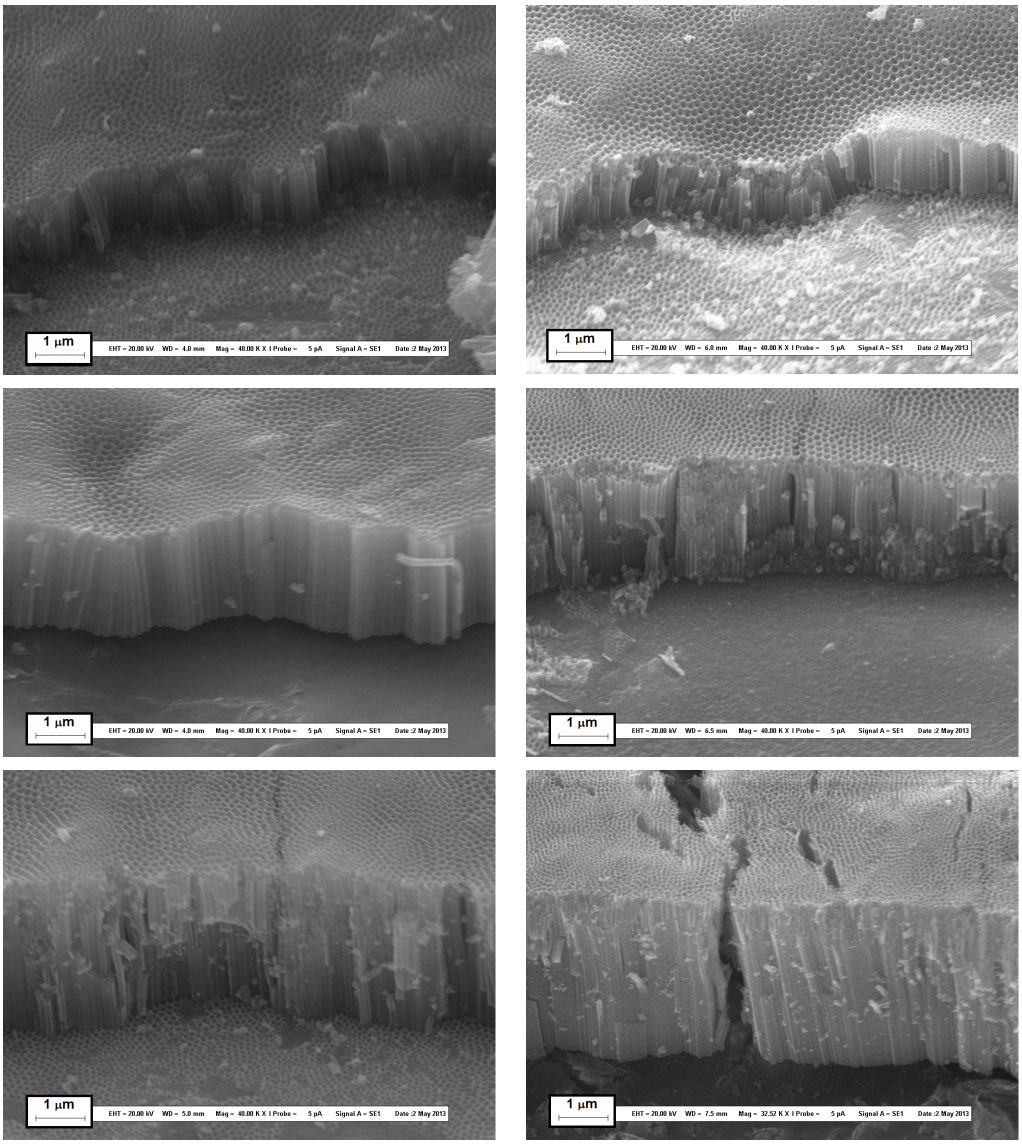


Figure 97 – Morphologie MEB d'électrodes de 3 cm^2 (colonne de gauche) ou de 24 cm^2 (colonne de droite) avec des charges d'anodisation de 2 C/cm^2 (ligne du haut), 4 C/cm^2 (ligne du milieu) et 6 C/cm^2 (ligne du bas).

Échantillon	Longueur (μm)	écart-type (μm)
P-2 C/cm^2	1,5	0,1
G-2 C/cm^2	1,6	0,1
P-4 C/cm^2	2,9	0,2
G-4 C/cm^2	3,2	0,2
P-6 C/cm^2	4,1	0,1
G-6 C/cm^2	5,6	0,2

Tableau 9 – Evolution de la longueur des nanotubes en fonction de la charge d'anodisation et de la taille des électrodes. Les termes P et G désignent les petites (3 cm^2) et grandes électrodes (24 cm^2).

c. Réutilisation de l'électrolyte

Cette partie a pour objectif d'employer la méthode coulométrique pour évaluer sa faisabilité pour la réutilisation de l'électrolyte de synthèse. Ce sujet est d'ailleurs très peu étudié dans la littérature et le seul article à notre connaissance qui en discute est celui de Sopha et al [128] qui a démontré que la réutilisation provoque une augmentation du temps de synthèse. Toutefois, à notre connaissance, aucun article n'explique comment produire des nanotubes de même longueur avec un électrolyte vieillissant. Dans cette partie, cette problématique est résolue grâce à la méthode de synthèse coulométrique.

Les synthèses ont été réalisées en fixant la charge de préanodisation et d'anodisation à 3 C/cm^2 (144 C par électrode de 6 x 4 cm^2). Sept électrodes ont été produites consécutivement dans le même électrolyte. Le profil densité de courant/température pour la synthèse de la première électrode est présenté figure 98. Les mesures prouvent que la cellule d'anodisation conçue selon notre méthode permet d'effectuer des synthèses avec une faible élévation de température (5°C). Dans ce cas-ci, la longueur des nanotubes est de 2,6 μm.

Lors de la réutilisation de l'électrolyte, le décrochage des nanotubes après l'étape de préanodisation (3 C/cm^2) est de plus en plus difficile. Selon Gulati et al. [195], l'utilisation d'un électrolyte vieilli pour effectuer les synthèses permet d'obtenir une adhérence plus élevée car la couche d'oxyde est plus épaisse à la base des nanotubes.

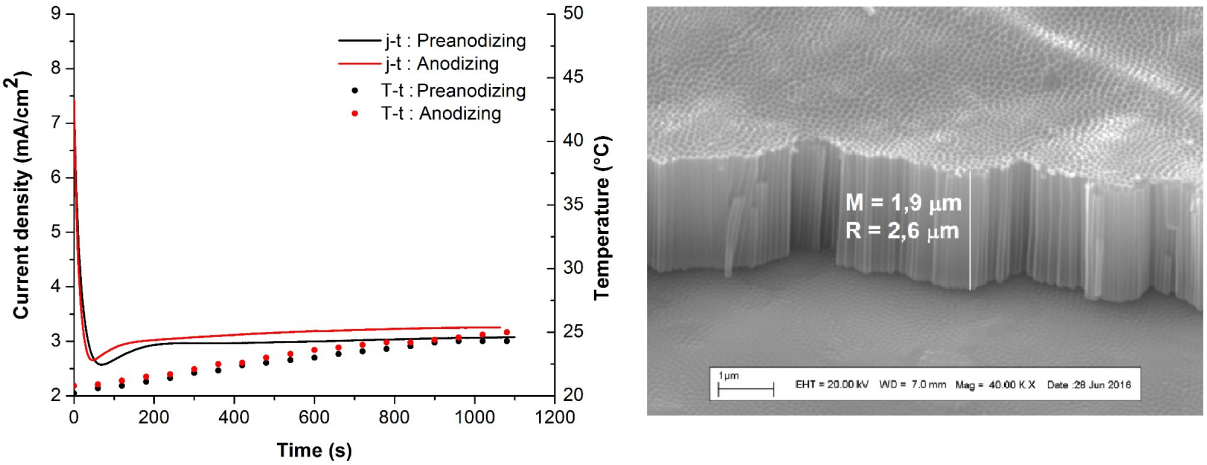


Figure 98 – Evolution de la température et de la densité de courant pour une électrode synthétisée avec 3 C/cm^2 pour les étapes de préanodisation et d'anodisation. La morphologie MEB correspondante est reprise à droite.

Dans le cadre de nos expériences, le traitement sonochimique (eau distillée 5 minutes) pour décrocher les nanotubes de l'étape de préanodisation permettait de fragiliser suffisamment les nanotubes pour pouvoir les décrocher avec un adhésif. A présent que l'effet du vieillissement de l'électrolyte se manifeste, il est nécessaire de trouver une astuce. La méthode qui a été choisie consiste à effectuer une préanodisation plus longue, avec une charge totale plus élevée car les nanotubes longs sont moins adhérents. En effet, lorsque les nanotubes sont longs, il existe davantage de contraintes à la base de ceux-ci et leur décrochage est facilité. Ainsi, en utilisant des charges de préanodisation de 6 ou 12 C/cm^2, les nanotubes se décrochent de plus en plus rapidement après 5 minutes aux ultrasons dans de l'eau distillée (figure 99).

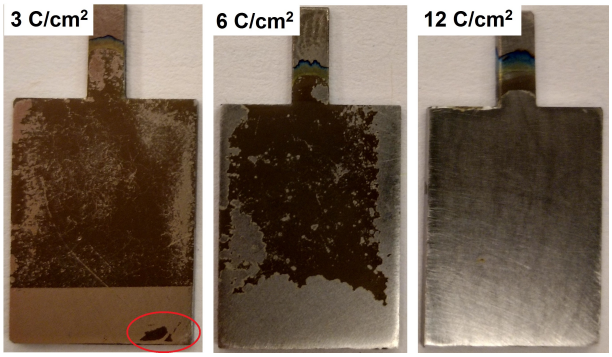


Figure 99 – Influence de la charge de préanodisation sur l'adhérence du film de nanotubes à l'étape de décrochement aux ultrasons pendant 5 minutes dans de l'eau distillée. La zone entourée en rouge représente des nanotubes qui ne se décrochent pas, bien qu'un adhésif ait été appliqué sur la surface.

Au final, en effectuant une préanodisation plus longue, il n'est plus nécessaire d'employer un adhésif pour décrocher les nanotubes, ce qui est très avantageux pour produire de grandes électrodes. La charge de préanodisation retenue pour la suite est de 12 C/cm^2. Il faut toutefois mentionner l'inconvénient de cette méthode : un temps de synthèse plus long et par conséquent, un vieillissement plus rapide de l'électrolyte.

L'étude du vieillissement de l'électrolyte a ainsi pu être poursuivie et les courbes électrochimiques obtenues lors de l'étape d'anodisation sont présentées figure 100. Le temps de synthèse augmente très fortement comme cela a été observé dans la littérature [128]. Ceci permet d'illustrer l'intérêt d'effectuer les synthèses en mode coulométrique car la charge représente une mesure plus fiable. Les images MEB en sont d'ailleurs une preuve évidente car les longueurs des nanotubes synthétisés (figure 101) sur ces sept électrodes sont très similaires (environ 2,7 μm).

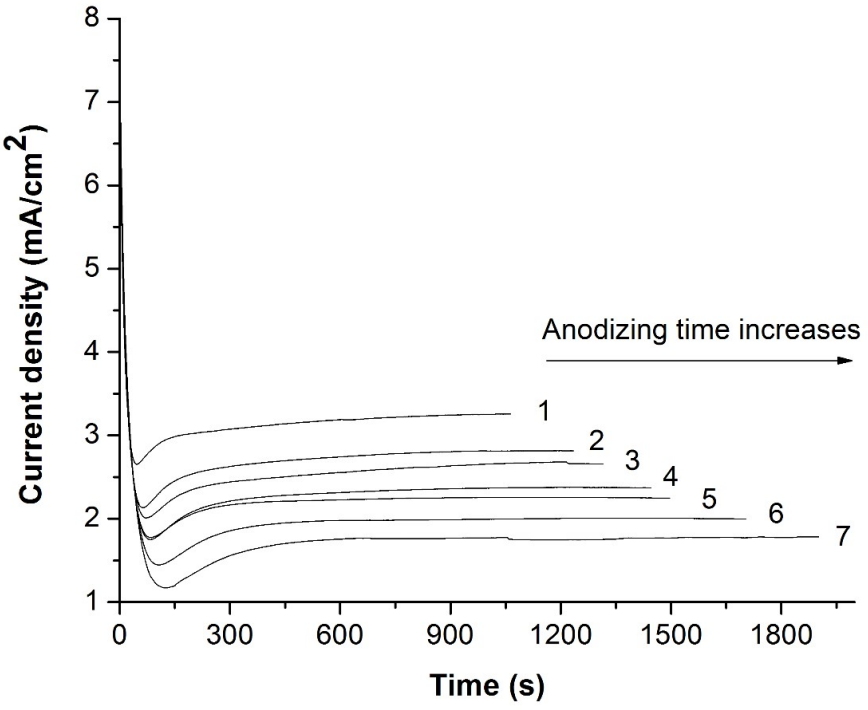
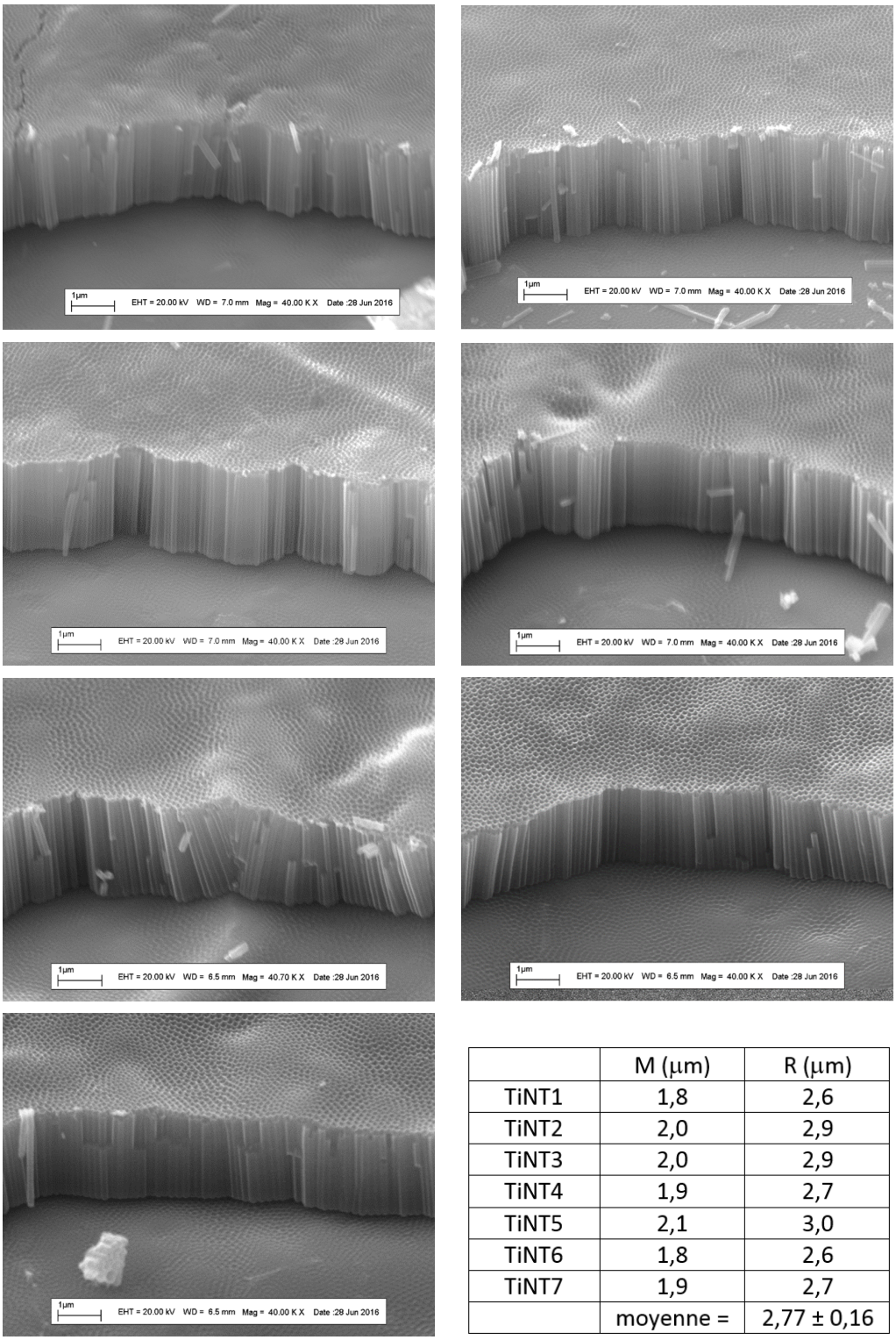


Figure 100 – Influence de la réutilisation de l'électrolyte sur le temps de synthèse lorsque 7 électrodes sont produites les unes à la suite des autres dans le même liquide. La charge d'anodisation a été fixée à 3 C/cm^2 avec au préalable 12 C/cm^2 de préanodisation.



	M (µm)	R (µm)
TiNT1	1,8	2,6
TiNT2	2,0	2,9
TiNT3	2,0	2,9
TiNT4	1,9	2,7
TiNT5	2,1	3,0
TiNT6	1,8	2,6
TiNT7	1,9	2,7
	moyenne =	2,77 ± 0,16

Figure 101 – Morphologie MEB des électrodes synthétisées dans le même électrolyte.

F. Etude voltampérométrique des électrodes

Dans ce chapitre, les nanotubes de TiO_2 ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique pour identifier les réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode. Ces expériences ont été réalisées avec une cellule à trois électrodes à l'obscurité et sous illumination, pour mesurer la densité de photocourant ce qui a permis d'étudier l'influence de la source lumineuse ainsi que de la longueur des nanotubes sur la densité de photocourant. Par la suite, les anodes recouvertes de nanotubes de TiO_2 ont été intégrées dans un dispositif à deux électrodes pour étudier la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat avec l'influence de la différence de potentiel appliquée et de la conductivité de l'électrolyte.

a. Comportement à l'obscurité

L'étude voltampérométrique des nanotubes de TiO_2 a été réalisée à différentes vitesses de balayage afin de mettre en évidence les phénomènes électrochimiques (A, B, C, D et E sur la figure 102) qui se déroulent à la surface de l'électrode.

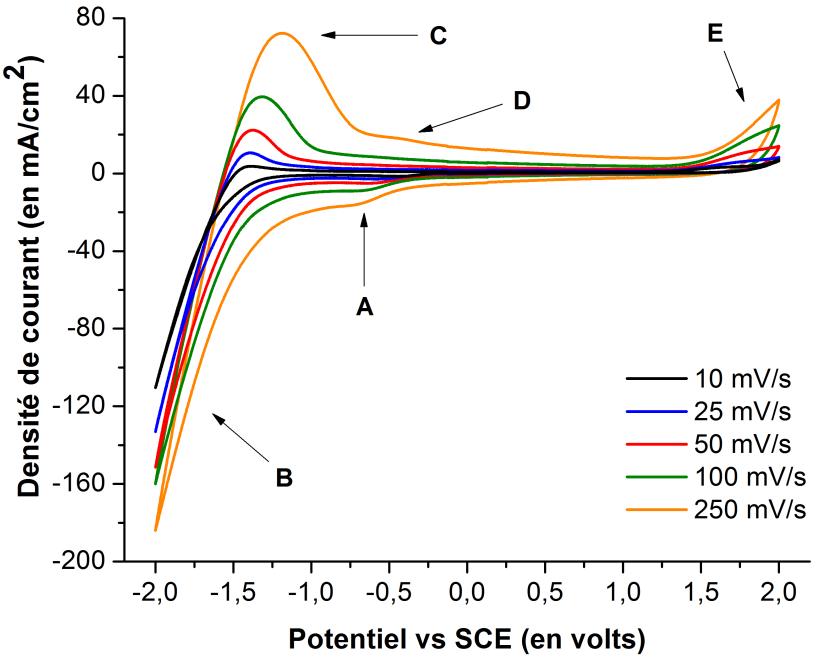


Figure 102 – Etude voltampérométrique à différentes vitesses de balayage pour une électrode de nanotubes de TiO_2 produite avec une charge totale d'anodisation de 4 C/cm^2. Conditions : 5ème cycle, $[Na_2SO_4]$ = 0,1 M.

Pendant les mesures voltampérométriques, deux phénomènes ont été observés à l'œil nu : le noircissement de l'électrode en TiO_2 pour des potentiels inférieurs à -0,5 V vs SCE (pic A) et le dégagement d'hydrogène, principalement sur les bords de l'électrode (courbe B).

Le noircissement des nanotubes de TiO_2 (pic A) a déjà été observé précédemment dans la littérature et est associé à la réduction d'atomes de Ti^{4+} en Ti^{3+} [196–198]. Le TiO_2 noir a ainsi été produit par de nombreuses méthodes [199, 200] : hydrogénation, réduction chimique (imidazole, zinc ou $NaBH_4$) ou électro-réduction. Dans les mesures voltampérométriques de la figure 102, ce phénomène se distingue à l'œil nu lorsque le potentiel de l'électrode est inférieur à -0,5 V vs SCE avec une noirceur très intense à -2 volts. Le dioxyde de titane est alors dopé sous la forme TiO_{2-x}. Ensuite lorsque le potentiel est balayé vers des valeurs positives (pic D), la couleur des nanotubes redevient verte/bleue (couleur initiale après calcination à 450°C). Les pics A et D correspondraient ainsi à la réduction (pic A) du Ti^{4+} en Ti^{3+} ou à la réaction inverse (pic D).

Lors du balayage vers les potentiels positifs, le pic C a été observé et est attribué à un phénomène d'adsorption par les ions Na^+ contenus dans l'électrolyte selon l'étude de Pop et al. [201]. L'intensité du pic dépend de la nature et de la concentration en cation, de la surface active du film en TiO_2 ainsi que de la présence d'espèces compétitrices pour les sites d'adsorption comme l'éthanol [201]. Enfin, le pic E correspond à l'oxydation électrochimique de l'eau avec formation de dioxygène. Dans la suite des expériences, l'influence de l'illumination sera discutée.

b. Comportement sous illumination

Trois sources de rayonnement UV ont été utilisées :

— un simulateur solaire (model SSS0AAA emission tech) équipé d'une lampe au Xe de 300 W et calibré à 1000 W/m^2 avec une cellule solaire de référence. Le faisceau lumineux passe au travers d'un filtre AM 1,5 qui permet de simuler le spectre solaire terrestre quand le soleil est au zénith avec un angle de 48.2° par rapport au sol.

— un dispositif comprenant trois tubes UV-C avec un pic d'émission à 254 nm (lampe au mercure, Phillips G8T5). La consommation électrique de chaque tube UV-C est de 8 watts.

— un dispositif comprenant trois tubes UV-A avec un pic d'émission à 365 nm (lampe de type blacklight Hitachi F8T5). La consommation électrique de chaque tube UV-C est de 8 watts.

Les caractéristiques spectrales de ces sources lumineuses sont reprises dans le tableau suivant :

Source UV	**200 à 280 nm**	**315 à 400 nm**	**400 à 1050 nm**
Simulateur solaire	0,9 W/m^2	29,3 W/m^2	957,2 W/m^2
Lampes UV-A	0,1 W/m^2	31,5 W/m^2	24,2 W/m^2
Lampes UV-C	37,5 W/m^2	0,7 W/m^2	15,3 W/m^2

Tableau 10 – Irradiance des lampes mesurée avec un photodétecteur (DO9721 - Delta OHM) à 1 cm de distance pour les tubes UV. Pour le simulateur solaire, la distance de travail a été déterminée de façon à obtenir une irradiance totale de 1000 W/m^2 calibrée grâce à une cellule solaire précalibrée au laboratoire de l'INRS-EMT.

Les mesures de voltampérométrie cyclique à l'obscurité et sous illumination sont présentées à la figure 103 avec l'électrode de travail en nanotubes de TiO_2/Ti cristallisée à 450°C (phase anatase) avec les sources lumineuses décrites au tableau 10.

Tout d'abord, à l'obscurité, un courant très faible est observé entre 0,25 et 2 V vs SCE mais lorsque la lampe est allumée, un courant anodique apparait dans cette gamme de potentiel. La différence entre le courant sous illumination et à l'obscurité s'appelle photocourant. L'apparition d'un photocourant anodique est caractéristique d'un semiconducteur dopé n et lorsqu'il atteint la région du plateau de saturation (0,25 V vs SCE), la séparation des paires électron-trou est maximale car les électrons photogénérés sont tous collectés vers la contre électrode [202].

L'intérêt de ces mesures est de mettre en évidence la source lumineuse qui maximise les valeurs de photocourant à saturation. Sur la figure 103, on voit que les densités de photocourant mesurées à 1 volt diminuent avec la tendance suivante : 612 $\mu A/cm^2$ (UV-C) >

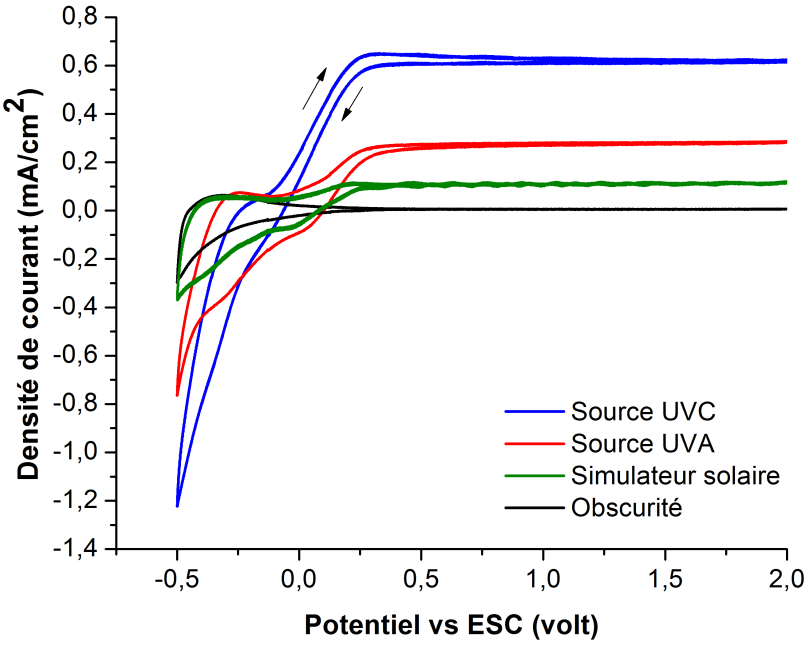


Figure 103 – Etude voltampérométrique d'une électrode avec des nanotubes de TiO_2 synthétisés avec une charge d'anodisation de 4 C/cm^2 (L = 3,2 μm) dans un électrolyte Na_2SO_4 0,1 M.

280 μA/cm^2 (UV-A) > 108 μA/cm^2 (simulateur solaire). Il en ressort que la source UV-C permet d'obtenir une densité de photocourant environ six fois plus élevée que celle obtenue avec le simulateur solaire et environ deux fois plus élevée que sous UV-A. Les valeurs de photocourant sous illumination solaire obtenues avec les nanotubes de 3,2 μm de longueur (figure 103) sont d'ailleurs très proches de celles retrouvées dans la littérature (environ 100 μA/cm^2) pour des nanotubes de TiO_2 cristallisé à 450°C avec une longueur de 7 μm [203] .

En comparant les valeurs de photocourant à saturation avec l'intensité lumineuse émise par chaque lampe, il semble que les photons dans la région UV-C à 254 nm soient mieux absorbés et convertis en photocourant. En effet, l'irradiance dans la région UV 200-400 nm est presque équivalente pour chaque lampe : 29,9 W/m^2 pour le simulateur solaire, 31,6 W/m^2 pour les lampes UV-A et 38,2 W/m^2 pour les lampes UV-C.

Bien que l'irradiance totale dans la région UV soit proche 30-38 W/m^2, les différences entre les valeurs de photocourant sont très marquées avec un facteur 6 entre la source UV-C

et le simulateur solaire ou un facteur 2 entre la source UV-C et UV-A. Il aurait été intéressant de pouvoir calculer les rendements IPCE précisément pour chaque longueur d'onde afin de mieux comprendre ce phénomène. Cependant, ceci nécessite un équipement plus sophistiqué pour effectuer les mesures photoélectrochimiques, notamment un monochromateur pour pouvoir obtenir le spectre d'action : photocourant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Pour la suite des expériences, nous avons choisi d'éviter de travailler avec les UV-C ou avec le simulateur solaire. Bien que la densité de photocourant à saturation obtenue avec les lampes UV-C soit supérieure à celle mesurée avec la source UV-A ou solaire, ce type de rayonnement (UV-C) est nocif pour l'expérimentateur. En ce qui concerne le simulateur solaire, il entraîne une élévation rapide de la température de l'électrolyte provoquant l'évaporation du solvant et modifiant la concentration du paraquat au cours du temps. Par conséquent, il a été choisi de travailler avec des lampes UV-A dans la suite des expériences. Ceci permettra également de s'affranchir des effets de dégradation par photolyse UV-C.

i. Influence de la longueur des nanotubes

La longueur des nanotubes est un paramètre essentiel pour optimiser les performances photoélectrocatalytiques des électrodes car elle détermine la quantité de TiO_2 immobilisée à la surface du substrat en titane. De plus, le vieillissement de l'électrolyte de synthèse dépendra de ce paramètre et il sera avantageux de pouvoir minimiser la production de TiF_6^{2-} et la consommation des molécules d'eau ou d'ions fluorures.

Trois longueurs de nanotubes différentes ont été préparées au chapitre précédent sur des électrodes de 6x4 cm^2 avec des charges d'anodisation de 2 C/cm^2 (L = 1,6 μm), 4 C/cm^2 (L = 3,2 μm) ou 6 C/cm^2 (L = 5,6 μm). Le comportement électrochimique de ces électrodes cristallisées à 450°C (anatase) a été évalué par des mesures de voltampérométrie cyclique (figure 104).

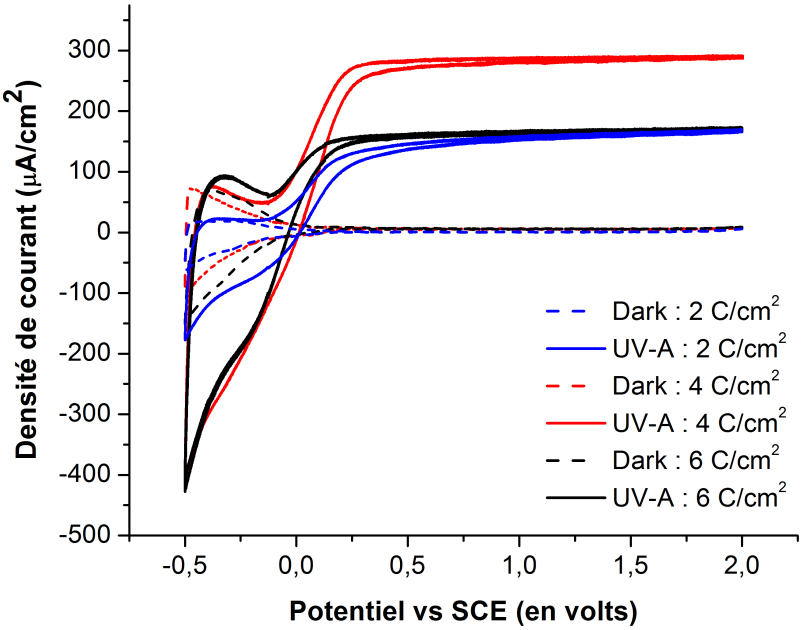


Figure 104 – Etude voltampérométrique d'électrodes en nanotubes de TiO_2/Ti synthétisés avec une charge d'anodisation de 2 C/cm^2 (L = 1,6 μm), 4 C/cm^2 (L = 3,2 μm) ou 6 C/cm^2 (L = 5,6 μm) dans un électrolyte Na_2SO_4 0,1 M.

Les densités de photocourant mesurées sont très affectées par la longueur des nanotubes avec un optimum pour une charge de synthèse de 4 C/cm^2. De légères différences sont observées entre les charges de 2 et 6 C/cm^2 notamment entre -0,25 et 0,25 V vs SCE avec une densité de photocourant supérieure pour l'électrode de 6 C/cm^2. Les performances optimales pour l'électrode de 4 C/cm^2 ont également été observées à l'ICPEES par Pierre Alexandre Gross lors de sa thèse de doctorat [146]. Il a déterminé une longueur optimale des nanotubes de 3,7 μm, ce qui est très proche de la valeur trouvée dans notre étude. Par la suite, afin d'étudier la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat, nous avons choisi l'électrode synthétisée avec une charge d'anodisation de 4 C/cm^2.

G. Dégradation photoélectrocatalytique du paraquat

La dégradation photoélectrocatalytique du paraquat a été étudiée avec une configuration à deux électrodes composée d'une anode en NT-TiO_2/Ti (6x4 cm^2) et d'une cathode sous forme de grille en platine (5x5 cm^2). Le volume de solution était de 200 ml et la concentration en paraquat a été fixée à 10 ppm. Les dégradations photoélectrocatalytiques ont permis d'évaluer

deux paramètres : la différence de potentiel appliquée et la conductivité de l'électrolyte.

a. Influence de la différence de potentiel

La différence de potentiel appliquée entre la photoanode et la cathode est le paramètre qui distingue la photocatalyse de la photoélectrocatalyse et l'objectif de cette partie est de déterminer la différence de potentiel minimale à appliquer pour obtenir une efficacité optimale de traitement avec les nanotubes de TiO_2.

Des expériences ont alors été réalisées pour évaluer l'influence de ce paramètre sur la dégradation du paraquat avec une solution contenant Na_2SO_4 à 0,1 mole par litre avec une source lumineuse UV-A (3 lampes tubulaires). Les résultats sont présentés à la figure 105. La concentration du paraquat a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible à 257 nm. Toutes les expériences ont été effectuées en duplicata. Puisque le courant ne circule pas à l'obscurité dans la région 0,25 à 2 volts sur l'électrode en TiO_2, à l'exception de la réaction de dégagement de O_2 vers 2 volts, la dégradation du paraquat n'a pas été étudiée par dégradation électrochimique.

Comme nous l'avons observé précédemment (chapitre sur la synthèse sol-gel), les UV-A ne dégradent pas le paraquat en l'absence de TiO_2 (photolyse). En présence des nanotubes de TiO_2, la dégradation photocatalytique permet d'éliminer environ 20 % de paraquat. L'intérêt de la photoélectrocatalyse par rapport à la photocatalyse est visible sur la figure 105 car une faible tension électrique suffit à améliorer les performances du procédé. En effet, avec seulement une différence de potentiel de 0,5 volt, l'abattement du paraquat est multiplié par un facteur 3 par rapport au procédé photocatalytique. Très peu de différences sont observées au-delà de 0,5 volt, probablement parce que la région plateau du photocourant est atteinte. Dans la suite des expériences, le potentiel de dégradation de 1 volt a été choisi car il permet d'obtenir un gain légèrement supérieur (10%) pour l'abattement du polluant par rapport à 0,5 V.

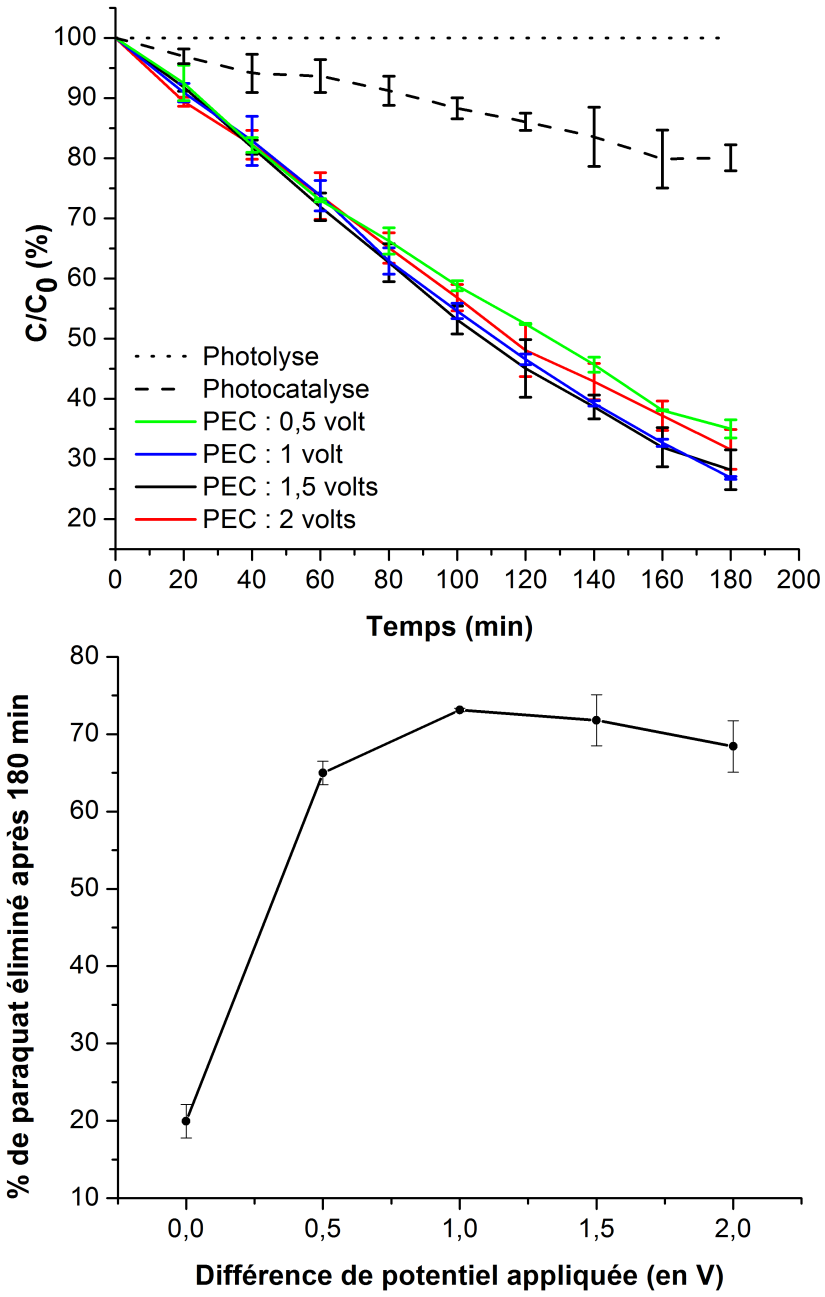


Figure 105 – Influence de la différence de potentiel sur la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat.

b. Influence de la conductivité de l'électrolyte

La conductivité est un paramètre essentiel pour le traitement des eaux par des technologies électrochimiques. En effet, si la conductivité est trop basse, la résistance de la solution et les pertes électriques seront élevées. Il convient donc d'étudier ce paramètre afin de pouvoir définir la classe d'effluent, en terme de conductivité, qui conviendrait pour un traitement photoélectrocatalytique. La figure 106 présente l'influence de la concentration en Na_2SO_4 et de la conductivité correspondante sur la cinétique de dégradation du paraquat par photo(électro)catalyse.

Les résultats de la figure 106 montrent que le gain obtenu par photoélectrocatalyse à 1 volt peut devenir beaucoup plus faible lorsque la concentration en Na_2SO_4 diminue entre 0,005 et 0,001 mol/l. Ceci est à mettre en parallèle avec les valeurs de conductivité de ces solutions présentées au tableau 11.

[Na_2SO_4]	**Conductivité (μS/cm)**
H_2O distillée	0,6
0,001 M	240
eau du robinet	245
0,005 M	1 005
0,01 M	2 150
0,1 M	16 500

Tableau 11 – Conductivité électrique mesurée dans les électrolytes avec un conductimètre Mettler Toledo Sevengo.

La conductivité de l'électrolyte affecte grandement les résultats de la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat. Lorsque la conductivité descend en-dessous de 2150 μS/cm, la cinétique est ralentie. Ce paramètre a d'ailleurs une influence considérable lorsqu'il atteint une valeur proche de celle de l'eau du robinet (eau potable : 245 μS/cm) car le gain sur l'abattement du paraquat provenant de la différence de potentiel est fortement réduit. Ainsi, la conductivité de l'électrolyte est un paramètre crucial. Dans le cas d'une eau réelle, il est

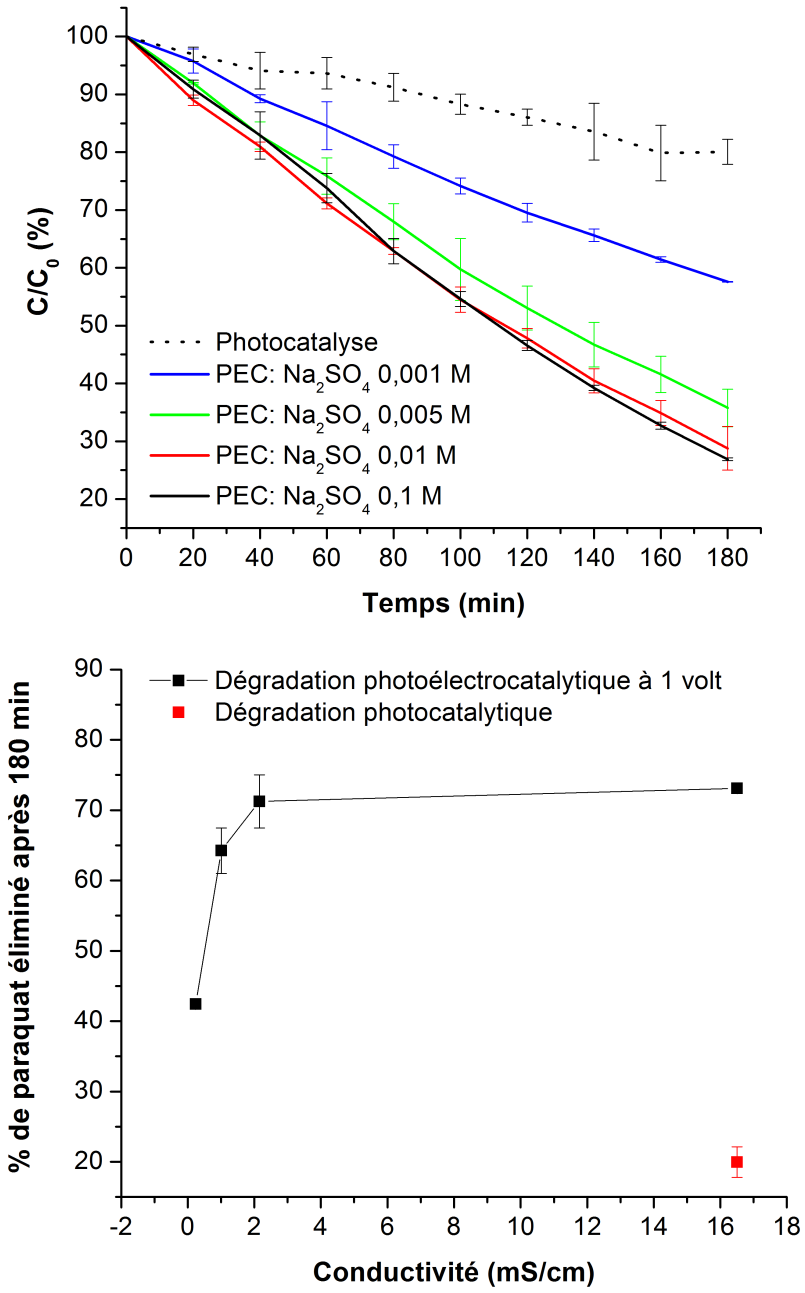


Figure 106 – Influence de la conductivité de l'électrolyte étudiée à différentes concentrations en Na_2SO_4 pour la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat.

impératif qu'elle soit suffisamment élevée pour garantir une efficacité optimale de traitement. La conductivité devrait ainsi être supérieure à 1 005 μS/cm.

H. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les propriétés morphologiques des nanotubes de TiO_2, notamment au travers de l'influence du temps d'anodisation. L'augmentation de ce paramètre provoque un allongement des nanotubes ainsi qu'un élargissement du diamètre interne et un amincissement des parois des nanotubes. Nous avons démontré par des mesures photocatalytiques que les nanotubes courts (4 à 7 μm) présentent des performances optimales pour dégrader le paraquat. Ceci a été attribué au volume de TiO_2 plus élevé dans la partie haute des nanotubes, ainsi qu'à l'augmentation du diamètre interne qui permettrait d'améliorer la diffusion du polluant. Il a également été observé que les nanotubes courts sont plus adhérents sur le substrat en titane.

Les paramètres de dimensionnement ont été étudiés afin de fabriquer des électrodes de plus grande taille recouvertes de nanotubes de TiO_2. La surchauffe de l'électrolyte a été mise en évidence car des pertes électriques apparaissent à l'interface oxyde/métal lors de la croissance des nanotubes et se matérialisent par effet Joule. Ainsi, afin de conserver une température stable lors de la synthèse par anodisation, il est préférable d'utiliser une agitation magnétique pour homogénéiser la température de l'électrolyte, d'augmenter le volume d'électrolyte pour accroître l'inertie thermique et enfin, d'augmenter la distance inter-électrodes afin de favoriser un brassage efficace de la solution lors de la synthèse.

Une méthode de synthèse coulométrique a ensuite été développée afin de produire des électrodes avec une morphologie reproductible. Ceci a notamment favorisé l'étude de la réutilisation de l'électrolyte. Sept électrodes ont ainsi été produites avec une longueur de nanotubes identiques.

Finalement, les propriétés photoélectrochimiques des nanotubes ont été évaluées par voltampérométrie cyclique. Ceci a permis de mettre en évidence le fait que les sources artificielles de rayonnement UV produisent un photocourant 2 (UV-A) à 6 fois (UV-C) supérieure que sous illumination solaire. La longueur optimale des nanotubes a également été déterminée : 3,2 μm. Ces nanotubes ont ensuite permis d'évaluer l'influence de la différence de potentiel ainsi que celle de la conductivité de l'électrolyte. Une faible différence de potentiel permet d'obtenir un gain important sur l'abattement du paraquat, environ 50% d'amélioration par photoélectrocatalyse. Par ailleurs, l'étude de la conductivité de l'électrolyte montre que l'effluent choisi pour envisager un traitement photoélectrocatalytique devrait avoir une conductivité supérieure à 1000 μS/cm afin de ne pas trop nuire aux performances épuratoires.

Chapitre 6: Conclusions et perspectives

Ce travail de recherche a permis d'étudier trois systèmes différents pour la dégradation photo(électro)catalytique du paraquat : 1) des nanoparticules en suspension synthétisées par voie sol-gel, 2) des mousses alvéolaires en carbure de silicium recouvertes de nanoparticules de TiO_2 P25 intégrées dans un réacteur tubulaire photocatalytique et 3) des nanotubes de TiO_2 préparés par anodisation et utilisés en photoélectrocatalyse. Les principaux résultats obtenus sont résumés ici. Différentes perspectives seront ensuite proposées pour de futurs travaux.

Etude de nanoparticules produites par voie sol-gel

La méthode sol-gel développée précédemment à l'ICPEES pendant la thèse de N. Kouame a été optimisée en incorporant un copolymère bloc (pluronic P123). Ceci a permis de modifier les propriétés du matériau synthétisé, notamment la morphologie des nanoparticules et la porosité des agrégats. L'ajout de P123 à la synthèse permet d'améliorer les propriétés photocatalytiques des nanoparticules. Il a également été observé que le pluronic P123 n'était pas complètement éliminé après l'étape de cristallisation à 450°C et que par conséquent, la pureté du matériau produit n'était pas de 100%. Bien que les performances photocatalytiques soient accrues pour la dégradation du paraquat par rapport aux nanoparticules de P25, la cinétique du minéralisation reste inférieure à celle de ce matériau commercial. Par conséquent, pour enduire les mousses en SiC, on a préféré utiliser les particules de P25 pour l'étape du "dip-coating".

Etude du réacteur photocatalytique avec les mousses TiO_2/SiC

Dans le but d'évaluer les performances des mousses TiO_2/SiC, un réacteur pilote a été conçu sur base des travaux antérieurs de N. Kouame mais cette fois-ci, en utilisant des lampes UV-C afin d'étudier leur effet sur la dégradation du paraquat par photolyse. Les expériences ont révélé que la photolyse, à elle seule, permet de dégrader le polluant. Toutefois, la minéralisation du polluant et de ses sous-produits n'a pas été observée lors du traitement par photolyse. A l'inverse, le traitement par photocatalyse UV-C + TiO_2/SiC permet de minéraliser efficace-

ment le paraquat et ses sous-produits. Le réacteur pilote a été étudié avec plusieurs configurations lumineuses et les résultats montrent l'importance d'optimiser le système d'éclairage pour maximiser l'efficacité photocatalytique. Par la suite, d'autres paramètres opératoires comme la température ou la concentration en paraquat ont pu être corrélés aux modèles d'Arrhénius et de Langmuir-Hinshelwood. Plusieurs intermédiaires de dégradation du paraquat ont été identifiés par des techniques chromatographiques puis la stabilité mécanique des mousses a été évaluée après 12 mois d'utilisation. Puisque les analyses MEB ont révélé des microfissures dans le dépôt de TiO_2 et que la perte de masse de certaines mousses est importante après vieillissement dans le réacteur, il serait important d'optimiser la méthode de dépôt du photocatalyseur ainsi que d'améliorer la rigidité des mousses.

Etude de nanotubes de TiO_2 pour la photoélectrocatalyse

La méthode de synthèse des nanotubes de TiO_2/Ti par anodisation a été optimisée afin de produire des électrodes de grande taille. Le passage de synthèses d'électrodes de 3 à 24 cm^2 a permis de mettre en évidence des problèmes de surchauffe de l'électrolyte. L'utilisation d'une caméra thermique a d'ailleurs permis de révéler que la température augmente très fortement au voisinage de l'anode. Cela serait dû à l'effet Joule produit lors du passage des ions (F^- et O^2-) au travers de la couche d'oxyde. La compréhension de ce phénomène et l'ajustement de paramètres, comme la distance inter-électrodes ainsi que le ratio surface d'électrode sur volume d'électrolyte, a permis de réaliser des électrodes de 24 cm^2 avec un contrôle précis de la température. Une méthode de synthèse coulométrique a alors pu être développée afin de réutiliser l'électrolyte et de préparer des électrodes recouvertes de nanotubes de longueur contrôlée. Par la suite, les propriétés photoélectrochimiques des nanotubes ont été évaluées via des mesures de photocourant par voltampérométrie cyclique. Les résultats montrent que la longueur optimale est de 3,2 μm dans notre étude. Enfin, la dégradation photoélectrocatalytique du paraquat a été optimisée et les résultats révèlent qu'une faible différence de potentiel (0,5 à 1 volt) suffit à maximiser les performances épuratoires. De plus, il a été démontré qu'une conductivité trop faible de l'effluent peut nuire aux performances épuratoires du procédé photoélectrocatalytique.

Perspectives

Ce travail a permis de montrer que l'utilisation de lampes UV-C permet de dégrader la molécule de paraquat. Il serait donc intéressant d'évaluer l'effet de ce type de rayonnement sur d'autres composés récalcitrants. En considérant que ces lampes contiennent du mercure, il serait judicieux de les remplacer par d'autres qui n'en contiennent pas comme des LEDs qui possèdent d'ailleurs un rendement d'émission plus élevé.

La fragilité des mousses et du dépôt suggère d'optimiser la méthode de fabrication/déposition. L'impression 3D pourrait permettre de régler ce problème en ajustant précisément la morphologie des mousses. De plus, ceci permettrait de réaliser des mousses métalliques et envisager la méthode de dépôt électrophorétique pour immobiliser le photocatalyseur nanoparticulaire. La morphologie des mousses pourrait également être précisément ajustée afin de permettre de maximiser la surface illuminée et intégrer les lampes au sein des mousses avec une géométrie sur mesure. Enfin, les mousses pourraient être imprimées en titane pour former des nanotubes par la méthode d'anodisation développée.

Les nanotubes de TiO_2 supportés sur titane sont étudiés dans de nombreuses applications et par conséquent, il est indispensable d'optimiser leur méthode de synthèse. Dans le futur, il serait intéressant de récupérer les ions TiF_6^{2-} dans l'électrolyte de synthèse pour mieux contrôler le vieillissement de celui-ci. L'utilisation de résines échangeuses d'ions ou d'adsorbants pourrait être efficace afin d'ajuster la teneur en TiF_6^{2-}

L'intégration du procédé photo(électro)catalytique dans une filière de traitement d'une eau réelle serait très pertinent en particulier via une étude technico-économique afin de justifier l'utilisation d'un tel procédé par rapport à d'autres méthodes existantes comme l'ozonation ou UV/H_2O_2. Dans le cas d'une eau réelle, la turbidité devrait nuire à la pénétration de la lumière et diminuer l'efficacité photo(électro)catalytique. Toutefois, il n'est peut être pas nécessaire de minéraliser complètement la matière organique si un procédé biologique est utiliser en aval car le procédé photo(électro)catalytique pourrait augmenter la biodégradabi-

lité de l'effluent et favoriser l'élimination des polluants récalcitrants.

La question de la toxicité de nanomatériaux à base de TiO_2 est actuellement soulevée par le comité pour l'évaluation du risque de l'agence chimique européenne qui suspecte le dioxyde de titane d'être un agent cancérigène probable par inhalation [204]. Dans le cas du traitement des eaux potables, la libération de TiO_2 dans les canalisations pourrait avoir un effet sur la santé humaine par ingestion et le principe de précaution devrait ainsi être appliqué pour éviter tout problème sanitaire/écologique. L'utilisation de nanotubes de TiO_2 très adhérents sur le substrat en titane permettrait toutefois de minimiser les problèmes associés au relargage du TiO_2 car la quantité de photocatalyseur est très faible en photoélectrocatalyse.

Bibliographie

[1] Organisation mondiale de la santé. Eau : Aide-mémoire N° 391, 2016.

[2] http ://www.reseau31.fr/services-usagers/infos-pratiques/cycle-de-leau/.

[3] Ministère du développement durable ; de l'environnement et de la lutte contre le changement Climatique. Désinfection des eaux usées traitées.

[4] H. G. Gorchev and G. Ozolins. WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, 38(3) :104–108, 2011.

[5] United Nations. The 12 initial POPs under the Stockholm Convention, 2008.

[6] United Nations. The new POPs under the Stockholm Convention, 2008.

[7] P. Fénichel. Perturbateurs endocriniens environnementaux et cancers hormonodépendants. De nouveaux facteurs de risque ? *Médecine & Longévité*, 3(2) :75–84, 2011.

[8] R. Morelle. Shocking' levels of PCB chemicals in UK killer whale Lulu, 2017.

[9] Têtes chercheuses RC2C.

[10] G. Barbier. Rapport sur les perturbateurs endocriniens, le temps de la précaution, 2011.

[11] Endocrine system : http ://catalog.flatworldknowledge.com.

[12] K.J. Fernie, J.L. Shutt, J. Letcher, R.J. Ritchie, and I. Bird. Environmentally relevant concentrations of DE-71 and HBCD alter eggshell thickness and reproductive success of American kestrels. *Environmental science & technology*, 43 :2124–2130, 2009.

[13] K. Satomi, S. B. Dieldrich, K. Yoshinao, I. Taisen, and L. J. Guillette. Gene expression patterns in juvenile American alligators (Alligator mississippiensis) exposed to environmental contaminants. *Aquatic Toxicology*, 88(2) :95–101, 2008.

[14] J. A. McLachlan, R. Newbold, M. Burow, and S. F. Li. From malformations to molecular mechanisms in the male : three decades of research on endocrine disrupters. *APMIS*, 109(S103) :S1—-S11, 2001.

[15] C. Gros. Le distilbène conséquences à la troisème génération. Master's thesis, Université Joseph Fourier, 2012.

[16] C. P. Huang, C. Dong, and Z. Tang. Advanced chemical oxidation : Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5-7) :361–377, 1993.

[17] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1) :51–59, 1999.

[18] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, and M. Rodriguez. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36(4) :1034–1042, 2002.

[19] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, and D. Mantzavinos. Advanced oxidation processes for water treatment : Advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(6) :769–776, 2008.

[20] W.R. Haag and C.C.D. Yao. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals With Several Drinking-Water Contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26(5) :1005–1013, 1992.

[21] A. Matilainen and M. Sillanpää. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80(4) :351–365, 2010.

[22] M.I. Litter. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2 :325–366, 2005.

[23] P. Schulte, A. Bayer, F. Kuhn, Th. Luy, and M. Volkmer. H2O2/O3 , H2O2/UV And H2O2/Fe2+ Processes For The Oxidation Of Hazardous Wastes. *Ozone : Science & Engineering*, 17(2) :119–134, 1995.

[24] L. Guzzella, D. Feretti, and S. Monarca. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply. *Water Research*, 36(17) :4307–4318, 2002.

[25] A. Babuponnusami and K. Muthukumar. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1) :557–572, 2014.

[26] P. Cañizares, F.J. Fernández, R. Natividad, and M.A. Rodrigo. Electrochemical Advanced Oxidation Processes : An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the mexican chemical society*, 58(3) :256–275, 2014.

[27] K. Tae Hun, K. Sang Don, K. Hyun Young, L. Seung Joo, L. Myunjoo, and Y. Seungho. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228 :237–242, 2012.

[28] N.N. Mahamuni and Y.G. Adewuyi. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment : A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6) :990–1003, 2010.

[29] M. Magureanu, N.B. Mandache, and V.I. Parvulescu. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81 :124–136, 2015.

[30] C. Sarangapani, Y. Dixit, V. Milosavljevic, P. Bourke, C. Sullivan, and P. J. Cullen. Optimization of atmospheric air plasma for degradation of organic dyes in wastewater. *Water Science and Technology*, 75(1) :207–219, 2017.

[31] M. Schiavello. *Photocatalysis and Environment : Trends and Applications*. Nato Science Series C. Springer Netherlands, 1988.

[32] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, and Detlef W Bahnemannt. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. pages 69–96, 1995.

[33] D.F. Ollis and H. Al-Ekabi. *Photocatalytic purification and treatment of water and air : proceedings of the 1st International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992*. Trace metals in the environment. Elsevier, 1993.

[34] T. Kiyoshi, Y. Akihiko, and S. Adarsh. *Wide Bandgap Semiconductors : Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*. Springer Science & Business Media, 2007.

[35] C.G. Zoski. *Handbook of electrochemistry*. 2007.

[36] A.J. Bard, M. Stratmann, and S. Licht. *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Wiley, 2002.

[37] N. Nuraje, R. Asmatulu, and G. Mul. *Green Photo-active Nanomaterials : Sustainable Energy and Environment Remediation*. RSC Green Chemistry. 2015.

[38] N. Serpone, a. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, and V. K. Ryabchuk. On the genesis of heterogeneous photocatalysis : a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11(7) :1121, 2012.

[39] Ken-ichi Ishibashi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto. Generation and Deactivation Processes of Superoxide Formed on TiO2 Film Illuminated by Very Weak UV Light in Air or Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(20) :4934–4938, 2000.

[40] P. Salvador. On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO2 Aqueous Suspensions : A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(45) :17038–17043, 2007.

[41] C. Turchi. Photocatalytic degradation of organic water contaminants : Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122(1) :178–192, mar 1990.

[42] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albini. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 38(7) :1999–2011, 2009.

[43] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 238 :41–52, jun 2012.

[44] M. Lu and P. Pichat. *Photocatalysis and Water Purification : From Fundamentals to Recent Applications*. New Materials for Sustainable Energy and Development. Wiley, 2013.

[45] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358) :37–38, 1972.

[46] H. Gerischer. Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. *Surface Science*, 18(1) :97–122, 1969.

[47] P.V. Kamat. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chemical Reviews*, 93(1) :267–300, 1993.

[48] M.A. Fox and M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1) :341–357, 1993.

[49] D.W. Bahnemann. Ultrasmall Metal Oxide Particles : Preparation, Photophysical Characterization, and Photocatalytic Properties. *Israel Journal of Chemistry*, 33(1) :115–136, 1993.

[50] K.S. Girish and D.G. Gomathi. Review on Modified TiO2 Photocatalysis under UV/Visible Light : Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(46) :13211–13241, 2011.

[51] G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, J.F. de Brito, M.F. Brugnera, and M.V.B Zanoni. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis : from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, 6(5) :415–441, 2015.

[52] S.M. Gupta and M. Tripathi. A review of TiO2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16) :1639–1657, 2011.

[53] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(38) :20382–20386, 2014.

[54] C. Yung Fang, L. Chi Young, Y. Ming Yu, and C. Hsin Tien. The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO2 nanopowders. *Journal of Crystal Growth*, 247(3-4) :363–370, 2003.

[55] A. Matthews. The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. *American Mineralogist*, 61 :419–424, 1976.

[56] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill. Why is anatase a better photocatalyst than rutile ?–Model studies on epitaxial TiO2 films. *Scientific reports*, 4 :4043, 2014.

[57] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 4(2) :145–153, 2003.

[58] X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, and Y. Li. Hydrogenated TiO2 nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Letters*, 12(3) :1690–1696, 2012.

[59] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388 :431–432, 1997.

[60] V. Preethi and S. Kanmani. Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3) :561–575, 2013.

[61] U.I. Gaya and A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide : A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 9(1) :1–12, 2008.

[62] Z. Fei Yin, L. Wu, H. Gui Yang, and Y. Hua Su. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(14) :4844, 2013.

[63] J.H. Braun, A. Baidins, and R.E. Marganski. TiO2 pigment technology : a review. *Progress in Organic Coatings*, 20(2) :105–138, 1992.

[64] https ://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf.

[65] X. Chen and S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7) :2891–2959, 2007.

[66] D. P. MacWan, P.N. Dave, and S. Chaturvedi. A review on nano-TiO2 sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11) :3669–3686, 2011.

[67] A.B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A.M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, and C. Villa. Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO2 nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(9) :2639–2641, 2005.

[68] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng, G. Qing, and M. Lu. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO2 Nanosheets with Dominant {001} Facets. *Journal of american chemical society*, (8) :4078–4083, 2009.

[69] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki. TiO2 nanotubes : Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2) :3–18, 2007.

[70] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, and D.O. Shah. Synthesis, characterization and properties of microemulsion-mediated nanophase TiO2 particles. *Langmuir*, 11(16) :3307–3311, 1995.

[71] Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, and P.F. Greenfield. Synthesis of anatase TiO2 supported on porous solids by chemical vapor deposition. *Catalysis Today*, 68(1-3) :173–182, 2001.

[72] L. V. Saraf, S. I. Patil, S. B. Ogale, S. R. Sainkar, and S. T. Kshirsager. by Ion Beam Sputtering and Cold Condensation Technique. *International Journal of Modern Physics B*, 12(25) :2635–2647, 1998.

[73] B. R. Weinberger and R. B. Garber. Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 66(18) :2409–2411, 1995.

[74] A. Singh, J. Vihinen, E. Frankberg, L. Hyvärinen, M. Honkanen, and E. Levänen. Pulsed Laser Ablation-Induced Green Synthesis of TiO2 Nanoparticles and Application of Novel Small Angle X-Ray Scattering Technique for Nanoparticle Size and Size Distribution Analysis. *Nanoscale Research Letters*, 11(1) :447, 2016.

[75] J.G. Li, M. Ikeda, R. Ye, Y. Moriyoshi, and T. Ishigaki. Control of particle size and phase formation of TiO2 nanoparticles synthesized in RF induction plasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(8) :2348–2353, 2007.

[76] G.L. Chiarello, E. Selli, and L. Forni. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO2 and Au/TiO2. *Applied Catalysis B : Environmental*, 84(1-2) :332–339, 2008.

[77] S. Gupta and M. Tripathi. A review on the synthesis of TiO2 nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10(2), 2012.

[78] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, and V. Keller. Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO3-modified TiO2 nanotubes. *Applied Catalysis B : Environmental*, 138-139(February 2014) :128–140, 2013.

[79] Y. Suzuki, B.P. Pichon, D. D'Elia, C. Beauger, and S. Yoshikawa. Preparation and microstructure of titanate nanowire thin films by spray Layer-by-Layer assembly method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1363) :381–384, 2009.

[80] T. Cottineau, S.N. Pronkin, M. Acosta, C. Mény, D. Spitzer, and V. Keller. Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 182 :489–497, 2013.

[81] C.B. Carter and M.G. Norton. *Sols, Gels, and Organic Chemistry*, pages 400–411. Springer New York, New York, NY, 2007.

[82] C.J. Brinker and G.W. Scherer. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Science, 2013.

[83] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Centre technologique Rescoll.

[84] B.L. Bischoff and M.A. Anderson. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO2). *Chemistry of Materials*, 7(10) :1772–1778, 1995.

[85] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, and R. Abe. Facile preparation of stable aqueous titania sols for fabrication of highly active TiO2 photocatalyst films. *J. Mater. Chem. A*, 3(4) :1688–1695, 2015.

[86] A.N. Kouame. *Nouveaux matériaux photocatalytiques structurés à base de TiO2/beta-SiC et conception d'un photoréacteur intégré pour le traitement de l'eau*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2012.

[87] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, and S. Doeuff. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics*, 32–33, Par :633–638, 1989.

[88] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage. Hydrolysis of titanium alkoxides : Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89(1–2) :206–216, 1987.

[89] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert. Modified TiO2 For Environmental Photocatalytic Applications : A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 2013.

[90] W. Hou and S. B. Cronin. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13) :1612–1619, 2013.

[91] M.A. Fox and M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1) :341–357, 1993.

[92] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, and Y. Xu. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO2 nanomaterials. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(12) :2049–2070, 2015.

[93] Y. Xie, D. Kocaefe, C. Chen, and Y. Kocaefe. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016.

[94] J.W. Galusha, C.K. Tsung, G.D. Stucky, and M.H. Bartl. Optimizing sol-gel infiltration and processing methods for the fabrication of high-quality planar titania inverse opals. *Chemistry of Materials*, 20(15) :4925–4930, 2008.

[95] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, and Y. Tang. Electrochemically Induced Sol-Gel Preparation of Single-Crystalline TiO2 Nanowires. *Nano Letters*, 2(7) :717–720, 2002.

[96] S.J. Bao, C.M. Li, J.F. Zang, X.Q. Cui, Y. Qiao, and J. Guo. New nanostructured TiO2 for direct electrochemistry and glucose sensor applications. *Advanced Functional Materials*, 18(4) :591–599, 2008.

[97] X. Xin, X. Zhou, J. Wu, X. Yao, and Z. Liu. Scalable synthesis of TiO2/graphene nanostructured composite with high-rate performance for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 6(12) :11035–11043, 2012.

[98] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, and Z.L. Wang. Direct growth of TiO2 nanosheet arrays on carbon fibers for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange. *Advanced Materials*, 24(35) :4761–4764, 2012.

[99] S. Förster and M. Antonietti. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids. *Advanced Materials*, 10(3) :195–217, 1998.

[100] I. Vukovic, G.T. Brinke, and K. Loos. Block copolymer template-directed synthesis of well-ordered metallic nanostructures. *Polymer (United Kingdom)*, 54(11) :2591–2605, 2013.

[101] R.K. O'Reilly, C.J. Hawker, and K.L. Wooley. Cross-linked block copolymer micelles : functional nanostructures of great potential and versatility. *Chemical Society Reviews*, 35(11) :1068, 2006.

[102] H. Choi, R.S. Varma, D. Dionysiou, and Y.J. Kim. Thermally Stable Nanocrystalline TiO2 Photocatalysts Synthesized via Sol - Gel Methods Modified with Ionic Liquid and Surfactant Molecules. *Chemistry of Materials*, 18(14) :5377–5384, 2006.

[103] D.L. Liao and B.Q. Liao. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO2 nanoparticles with surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 187(2-3) :363–369, 2007.

[104] J.C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan. Evaporation-Induced Self-Assembly : Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials*, 11(7) :579–585, 1999.

[105] H. Yun, K. Miyazawa, and H. Zhou. Synthesis of mesoporous thin TiO2 films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates. *Advanced ...*, (09305043) :1377–1380, 2001.

[106] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, and H. Hirashima. Direct preparation of anatase TiO2 nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 9(12) :2971–2972, 1999.

[107] T. Kubo and A. Nakahira. Local structure of TiO2-derived nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(5) :1658–1662, 2008.

[108] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12) :3160–3163, 1998.

[109] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, and W.T. Chong. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO2-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A : General*, 481(0) :127–142, 2014.

[110] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO2 nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2) :254–266, 2008.

[111] D. Kowalski, D. Kim, and P. Schmuki. TiO2 nanotubes, nanochannels and mesosponge : Self-organized formation and applications. *Nano Today*, 8(3) :235–264, 2013.

[112] Poulomi Roy, Steffen Berger, and Patrik Schmuki. TiO2 nanotubes : Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13) :2904–2939, 2011.

[113] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C.A. Grimes. A review on highly ordered, vertically oriented TiO2 nanotube arrays : Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14) :2011–2075, 2006.

[114] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO2 Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, 8(20) :3073–3103, 2012.

[115] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials : Nanotubes. *Chemical reviews*, 2014.

[116] L. Young and D.J. Smith. Models for Ionic Conduction in Anodic Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(5) :765–768, 1979.

[117] J.P.S. Pringle. The anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers : theory. *Electrochimica Acta*, 25(11) :1403–1421, 1980.

[118] J.P.S. Pringle. The anodic oxidation of superimposed metallic layers : theory. *Electrochimica Acta*, 25(11) :1423–1437, 1980.

[119] L. Young and D.J. Smith. Modeling of High Field Ionic Conduction in Anodic Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(2) :408–412, 1983.

[120] P. Meisterjahn, U. König, and J.W. Schultze. Potentiostatic pulse measurements of oxide growth on zirconium. *Electrochimica Acta*, 34(4) :551–561, 1989.

[121] S.P Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G.E. Thompson, J.M. Macak, and P. Schmuki. Formation of Double-Walled TiO2 Nanotubes and Robust Anatase Membranes. *Advanced Materials*, 20(21) :4135–4139, 2008.

[122] H Habazaki, K Fushimi, K Shimizu, P Skeldon, and G E Thompson. Fast migration of fluoride ions in growing anodic titanium oxide. *Electrochemistry Communications*, 9(5) :1222–1227, 2007.

[123] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworaluck, and R. Stevens. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO2 nanotubes. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 74(12) :377–406, 2013.

[124] M. Paulose, H. Prakasam, O. Varghese, L. Peng, K. Popat, G. Mor, T. Desai, and C. Grimes. TiO2 Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil : Phenol Red Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41) :14992–14997, 2007.

[125] D. Pathinettam Padiyan and D. Henry Raja. Synthesis of various generations titania nanotube arrays by electrochemical anodization for H2 production. *Energy Procedia*, 22 :88–100, 2011.

[126] S. Yeonmi and L. Seonghoon. Self-organized regular arrays of anodic TiO2 nanotubes. *Nano Letters*, 8(10) :3171–3173, 2008.

[127] G.D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, and M. Jaskuła. Anodic growth of TiO2 nanopore arrays at various temperatures. *Electrochimica Acta*, 104 :526–535, 2013.

[128] H. Sopha, L. Hromadko, K. Nechvilova, and J.M. Macak. Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO2 nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015.

[129] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima. A Historical Overview and Future Prospects. *AAPPS Bulletin*, 17(6) :12–28, 2007.

[130] J. Fu, M. Ji, Z. Wang, L. Jin, and D. An. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3) :238–242, 2006.

[131] S. I. Patsios, V. C. Sarasidis, and A. J. Karabelas. A hybrid photocatalysis-ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. *Separation and Purification Technology*, 104 :333–341, 2013.

[132] O. Iglesias, M. Rivero, A. Urtiaga, and I. Ortiz. Membrane-based photocatalytic systems for process intensification. *Chemical Engineering Journal*, 305 :136–148, 2016.

[133] M.J. Benotti, B.D. Stanford, E.C. Wert, and S.A. Snyder. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research*, 43(6) :1513–1522, 2009.

[134] T.E. Doll and F.H. Frimmel. Development of Easy and Reproducible Immobilization Techniques Using TiO2 for Photocatalytic Degradation of Aquatic Pollutants. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 32(3) :201–213, sep 2004.

[135] D. Bahnemann. Photocatalytic water treatment : Solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5) :445–459, 2004.

[136] G. Plesch, M. Gorbár, U. Vogt, K. Jesenák, and M. Vargová. Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO2 for photocatalytic applications. *Materials Letters*, 63(3-4) :461–463, 2009.

[137] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, and H. Kazouan. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, 91(2) :137–144, 1995.

[138] R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, and A.E. Cassano. Performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today*, 62(2-3) :175–187, 2000.

[139] N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, and P. Nguyen. TiO2/β-SiC foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9) :3727–3734, 2012.

[140] G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, and M.V.B. Zanoni. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. In *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*. 2014.

[141] O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G.K. Mor, and C.A. Grimes. Water-Photolysis Properties of Micron-Length Highly-Ordered Titania Nanotube-Arrays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(7) :1158–1165, 2005.

[142] K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J. Seabold, K. Choi, and C. Grimes. Recent Advances in the Use of TiO2 Nanotube

and Nanowire Arrays for Oxidative photoelectrochemistry. *the Journal of Physical Chemistry C*, 113(16) :6327–6359, 2009.

[143] R.P. Lynch, A. Ghicov, and P. Schmuki. A Photo-Electrochemical Investigation of Self-Organized TiO2 Nanotubes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3) :G76, 2010.

[144] C.J. Lin, Y.-H. Yu, S.Y. Chen, and Y.H. Liou. Anodic growth of highly ordered titanium oxide nanotube arrays : Effects of critical anodization factors on their photocatalytic activity. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 4 :1072–1077, 2010.

[145] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials : Nanotubes. *Chemical Reviews*, 114(19) :9385–9454, 2014.

[146] P.-A. Gross. *Modification de nanotubes de TiO2 pour la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau sous lumière solaire*. PhD thesis, 2014.

[147] S. Ben Taieb, I. Ben Assaker, A. Bardaoui, M. Gannouni, A. Souissi, S. Nowak, L. Mouton, S. Ammar, and R. Chtourou. Correlation between Titanium foil substrate purity and TiO2 NTs ; Physical and electrochemical properties for enhanced photoelectrochemical applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(15) :6230–6239, 2016.

[148] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1) :1–59, 2009.

[149] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, and C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology : a review. *Water research*, 44(10) :2997–3027, may 2010.

[150] I.K. Konstantinou and T.A. Albanis. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations : A review. *Applied Catalysis B : Environmental*, 49(1) :1–14, 2004.

[151] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, and P. Salvador. The "Direct-Indirect" model : An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis ba-

sed on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catalysis Today*, 129(1-2 SPEC. ISS.) :247–255, 2007.

[152] A. Mills and S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 108(1) :1–35, 1997.

[153] W. Jo and R.J. Tayade. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis : LEDs for Environmental Applications. 2014.

[154] S.Malato. Solar detoxification,. In *Edition de l'UNESCO*. 2002.

[155] S. Yang, Y. Liu, and C. Sun. Preparation of anatase TiO2/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution. *Applied Catalysis A : General*, 301(2) :284–291, 2006.

[156] L. Özcan, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo, S. Palmas, G. Palmisano, and L. Palmisano. Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO2 supported on titanium anodes. *Applied Catalysis B : Environmental*, 132-133 :535–542, 2013.

[157] R. J. Candal, W. A. Zeltner, and M. A. Anderson. Effects of pH and applied potential on photocurrent and oxidation rate of saline solutions of formic acid in a photoelectrocatalytic reactor. *Environmental Science and Technology*, 34(16) :3443–3451, 2000.

[158] N. Philippidis, S. Sotiropoulos, A. Efstathiou, and I. Poulios. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO2/Ti electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 204(2-3) :129–136, 2009.

[159] C.Y. Chang, Y.H. Hsieh, and Y.Y. Chen. Photoelectrocatalytic degradation of sodium oxalate by TiO2 /Ti thin film electrode. *International Journal of Photoenergy*, 2012(Cvd), 2012.

[160] Q. Zhang, J. Zhu, Y. Wang, J. Feng, W. Yan, and H. Xu. Electrochemical assisted photocatalytic degradation of salicylic acid with highly ordered TiO2 nanotube electrodes. *Applied Surface Science*, 308(August) :161–169, 2014.

[161] X. Quan, X. Ruan, H. Zhao, S. Chen, and Y. Zhao. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO2 nanotube film electrode. *Environmental Pollution*, 147(2) :409–414, 2007.

[162] M.E. Olya, A. Pirkarami, M. Soleimani, and M. Bahmaei. Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using Ni-TiO2 with the energy supplied by solar cell : Mechanism and economical studies. *Journal of Environmental Management*, 121 :210–219, 2013.

[163] J. Bai, Y. Liu, J. Li, B. Zhou, Q. Zheng, and W. Cai. A novel thin-layer photoelectrocatalytic (PEC) reactor with double-faced titania nanotube arrays electrode for effective degradation of tetracycline. *Applied Catalysis B : Environmental*, 98(3-4) :154–160, 2010.

[164] R. Beranek. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO2-Based Nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, pages 1–20, 2011.

[165] N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, and G. Chen. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO2 nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chemical Engineering Journal*, 146(1) :30–35, 2009.

[166] Howstuffwork. Scanning electron microscopy.

[167] http ://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/images/fig04.gif.

[168] http ://nte.mines-albi.fr/SciMat/res/SM_2_09.png.

[169] L. Luciani and G. Bouchoux. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, 2015.

[170] http ://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/.

[171] J.B. Condon. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption : Measurements and Theory*. Elsevier Science, 2006.

[172] Anne Galarneau, Zakaria Abid, Bilel Said, Youcef Didi, Katarzyna Szymanska, Andrzej Jarzębski, Franck Tancret, Hadj Hamaizi, Abdelkader Bengueddach, Francesco Di Renzo, and Francois Fajula. Synthesis and Textural Characterization of Mesoporous and Meso-/Macroporous Silica Monoliths Obtained by Spinodal Decomposition. *Inorganics*, 4(2) :9, 2016.

[173] http ://www.plasmachem.com/Bilder/belsorp-mini2.jpg.

[174] M.E. Davis. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417(6891) :813–821, 2002.

[175] T.O. Ikpesu. Assessment of occurrence and concentrations of paraquat dichloride in water, sediments and fish from Warri River Basin, Niger Delta, Nigeria. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11) :8517–8525, 2014.

[176] R. J. Dinis-Oliveira, J. A. Duarte, A. Sánchez-Navarro, F. Remião, M. L. Bastos, and F. Carvalho. Paraquat Poisonings : Mechanisms of Lung Toxicity, Clinical Features, and Treatment. *Critical Reviews in Toxicology*, 38(1) :13–71, 2008.

[177] J. G. Smith. Paraquat poisoning by skin absorption : a review. *Human toxicology*, 7(1) :15–19, 1988.

[178] A. López. *The Farmworkers' Journey*. University of California Press, 2007.

[179] A. Calderbank. Environmental considerations in the development of diquat and paraquat as aquatic herbicides. pages 51–54, 1971.

[180] P. Mantecca, S. Panseri, R. Bacchetta, C. Vismara, G. Vailati, and M. Camatini. Histopathological effects induced by paraquat during Xenopus laevis primary myogenesis. *Tissue and Cell*, 38(3) :209–217, 2006.

[181] D.R. Boyd. *Cleaner, Greener, Healthier : A Prescription for Stronger Canadian Environmental Laws and Policies*. 2015.

[182] Maria Jlenia Cantavenera, Irene Catanzaro, Vittorio Loddo, Leonardo Palmisano, and Giulia Sciandrello. Photocatalytic degradation of paraquat and genotoxicity of its intermediate products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 185(2–3) :277–282, 2007.

[183] P. Alexandridis and M. Tsianou. Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization. *European Polymer Journal*, 47(4) :569–583, 2011.

[184] J.A. Toone, R.L. Wilby, and S. Rice. Surface-water temperature variations and river corridor properties. *IAHS-AISH Publication*, 348(July) :129–134, 2011.

[185] I. Latkovska and E. Apsīte. Long-term changes in the water temperature of rivers in Latvia. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences.*, 70(2) :78–87, 2016.

[186] J. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1) :115–129, 1999.

[187] T.R. Roberts, D.H. Hutson, P.W. Lee, P.H. Nicholls, J.R. Plimmer, M.C. Roberts, and L. Croucher. *Metabolic Pathways of Agrochemicals : Part 1 : Herbicides and Plant Growth Regulators*. Royal Society of Chemistry, 2007.

[188] M. H. Florêncio, E. Pires, A.L. Castro, M.R. Nunes, C. Borges, and F.M. Costa. Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide : Evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates. *Chemosphere*, 55(3) :345–355, 2004.

[189] V.Y. Taguchi, S.W.D. Jenkins, P. W. Crozier, and D. T. Wang. Determination of diquat and paraquat in water by liquid chromatography-(electrospray ionization) mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9(8) :830–839, 1998.

[190] D. Ricketts. The microbial biodegradation of paraquat in soil. *Pesticide Science*, 55(5) :596–598, 1999.

[191] J.S. Bus and J.E. Gibson. Paraquat : model for oxidant-initiated toxicity. *Environmental health perspectives*, 55(June) :37–46, 1984.

[192] M. Zhao, J. Li, Y. Li, J. Wang, Y Zuo, J. Jiang, and H. Wang. Gradient Control of the Adhesive Force between Ti/TiO2 Nanotubular Arrays Fabricated by Anodization. *Scientific Reports*, 4(1) :7178, 2015.

[193] D. Yu, X. Zhu, Z. Xu, X. Zhong, Q. Gui, Y. Song, S. Zhang, X. Chen, and D. Li. Facile Method to Enhance the Adhesion of TiO2 Nanotube Arrays to Ti Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11) :8001–8005, 2014.

[194] T. Aerts, Th Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, and H. Terryn. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17) :7310–7317, 2007.

[195] K. Gulati, A. Santos, D. Findlay, and D. Losic. Optimizing Anodization Conditions for the Growth of Titania Nanotubes on Curved Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(28) :16033–16045, 2015.

[196] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, and L. Kavan. Charge transfer reductive doping of single crystal TiO2 anatase. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(1) :73–83, 2004.

[197] M. Nischk, P. Mazierski, Z. Wei, K. Siuzdak, N.A. Kouame, E. Kowalska, H. Remita, and A. Zaleska-Medynska. Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO2 nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction. *Applied Surface Science*, 387 :89–102, 2016.

[198] C. Kim, S. Kim, J. Lee, J. Kim, and J. Yoon. Capacitive and oxidant generating properties of black-colored TiO2 nanotube array fabricated by electrochemical self-doping. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(14) :7486–7491, 2015.

[199] X. Chen, L. Liu, and F. Huang. Black titanium dioxide (TiO2) nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, 44(7) :2019–2019, 2015.

[200] B. Wang, S. Shen, and S. Mao. Black TiO2 for solar hydrogen conversion. *Journal of Materiomics*, 3 :96–111, 2017.

[201] L. C. Pop, S. Sfaelou, and P. Lianos. Cation adsorption by mesoporous titania photoanodes and its effect on the current-voltage characteristics of photoelectrochemical cells. *Electrochimica Acta*, 156(July 2016) :223–227, 2015.

[202] A.K. Seferlis and S.G. Neophytides. On the kinetics of photoelectrocatalytic water splitting on nanocrystalline TiO2 films. *Applied Catalysis B : Environmental*, 132-133 :543–552, 2013.

[203] C. Das, P. Roy, M. Yang, H. Jha, and P. Schmuki. Nb doped TiO2 nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting. *Nanoscale*, 3(8) :3094, 2011.

[204] European Chemicals Agency. Titanium dioxide proposed to be classified as suspected of causing cancer when inhaled.