

THESE

Présentée à l'ECPM (École de Chimie, Polymères et Matériaux)

--
École doctorale des Sciences Chimiques de Strasbourg

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

Spécialité : chimie des matériaux et photocatalyse

Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques

par

Mathieu GRANDCOLAS

Soutenue publiquement le 18 Février 2009.

Membres du jury :

Directrice de thèse :	Mme Valérie KELLER	CNRS Strasbourg
Rapporteur interne :	Mr Gero DECHER	CNRS Strasbourg
Rapporteur externe :	Mme Sylvie LACOMBE	CNRS Pau
Rapporteur externe :	Mr Manfred HEUBERGER	EMPA Zürich
Examineur :	Mr Alain LOUVET	Division expertise NRBC-DGA
Examineur :	Mr Nicolas KELLER	CNRS Strasbourg

Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Madame Valérie Keller, ma directrice de thèse, de m'avoir confié ce sujet de recherche qui a su autant me passionner pendant ces 3 années de thèse, d'avoir su me laisser cette liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil avisé et critique. Je la remercie pour sa disponibilité tout au long de notre travail, son soutien et son aide toujours précieuse, et finalement pour nos éclats de rire.

Un grand merci à Monsieur Nicolas Keller, pour ses nombreuses explications qui m'ont beaucoup appris. Il a toujours montré de l'intérêt pour mes travaux et répondu à mes sollicitations lorsque le besoin s'en faisait sentir.

Je tiens à remercier profondément Monsieur Alain Louvet, chef de la division expertise des systèmes de défense & responsable métier du domaine NRBC, qui m'a accueilli chaleureusement dans son laboratoire au centre d'études du Bouchet, ainsi que pour son suivi et son intérêt pour cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Sylvie Lacombe, directrice de recherches au CNRS (Pau), Monsieur Gero Decher, professeur classe exceptionnelle de l'Université de Strasbourg et Monsieur Manfred Heuberger, chef du laboratoire "fibres et textiles fonctionnels" de l'EMPA en acceptant d'être rapporteurs de cet ouvrage. J'éprouve un profond respect pour leurs travaux et leurs parcours.

Je tiens également à manifester ma gratitude à tout le staff technique, en particulier à Monsieur Pierre Bernhardt pour les analyses XPS, nos discussions et sa bonne humeur. Je tiens à remercier Messieurs Thierry Dintzer et Thierry Romero, pour nos moments au MEB en particulier, et Michel Wolf, le grand maître du soudage et des tourillons.

Qu'aurait été ce travail sans l'aide d'Alain Rach, le McGyver des bâtis, l'orfèvre à clef de 12 et récupérateur invétéré ! Un grand merci à toi.

Enfin merci à Corinne Ulhac pour sa patience au TEM... il en a fallu.

Sans vous rien n'aurait abouti.

Cette thèse a aussi été une incroyable échappée au milieu de compagnons de fortune (ou d'infortune). Je tiens donc à remercier profondément toutes les personnes qui m'ont entouré (et supporté !) du premier au dernier jour :

Sébastien, qui malgré son caractère a été un super colocataire, un ami et un compagnon de route fidèle.

Estelle, insatiable amie qui a su bercer ces 3 belles années à mes cotés, compagne de restaurants éternelle, merci !

Tous mes collègues de bureau : Yassine pour nos nombreux débats et son aide précieuse, Ib-tissam, Angela, Olivier, Nathanaëlle, Yas; ainsi que le reste de la R2 team : Shabinou, Shankar, Karine, Ioana, Antonio, Amel Bent, Mama et la Russian Federation. Merci à Véro pour son soutien continuel et nos discussions à refaire le monde au coin café.

Merci aussi à Cuong, Dom, Isa, Lamia, Maximus, Patrick, Svet, Adrien, Jean-Mario, et les autres.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci, car "celui qui ne s'occupe pas de son estomac, s'occupera difficilement d'autre chose".

Merci à tous mes proches ami(e)s.

Je ne remerciais bien entendu pas toutes les personnes qui ont pu mettre un nuage sombre au-dessus de ma tête, il y en a toujours, mais gardons le sourire car...*il faut rire de tout, c'est extrêmement important, c'est la seule humaine façon de friser la lucidité sans tomber dedans.*

Sommaire

Introduction générale.....	2
PARTIE A : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
<hr/>	
Chapitre I : Les menaces chimiques	8
1) Préambule historique.....	9
2) Agents de guerre et modes d'action.....	9
2.1) Les agents organophosphorés	10
2.2) Les vésicants	13
3) Les simulants des agents chimiques.....	14
3.1) Simulant de l'ypérite.....	15
3.2) Simulant des organophosphorés	15
Chapitre II : Etat de l'art sur la décontamination d'agents chimiques	18
1) Techniques non photocatalytiques.....	19
1.1) La décontamination des matériels, équipements ou sites	19
1.2) La protection des individus.....	25
2) Travaux effectués sur la dégradation d'agents chimiques de guerre ou de leurs simulants par photocatalyse, état de l'art chronologique.....	27
2.1) Études de la dégradation photocatalytique d'agents chimiques en phase liquide sous activation UV-A	27
2.2) Études de la dégradation photocatalytique d'agents chimiques en phase gazeuse	30
2.3) Autres études de dégradation photocatalytique d'intérêt particulier	31
3) Matériels en dotation	33
3.1) Les systèmes de décontamination portables	34
3.2) Les systèmes de décontamination motorisés	35
3.3) Les systèmes de décontamination des personnels	35
3.4) Les tenues de protection.....	35

Chapitre III : La photocatalyse hétérogène et le dépôt de nanoparticules sur différents substrats 38

1) Le principe de la photocatalyse sur TiO ₂	39
2) Le dioxyde de titane TiO ₂ et ses polymorphes	42
2.1) Contexte historique	42
2.2) L'approche nanomatériaux	42
2.3) Structures cristallographiques et morphologies	43
2.4) Morphologies unidimensionnelles : nanotubes à base d'oxyde de titane	45
3) Immobilisation, substrats et méthodes de dépôt	48
3.1) La technique de trempage en solution ou dip-coating	48
3.2) Le spin-coating.....	48
3.3) La technique de vaporisation (ou de spray) d'une suspension	49
3.4) Formation de films par la technique de Langmuir-Blodgett.....	50
3.5) Croissance directe sur substrat.....	50
3.6) La technique de construction de films couche par couche ou "layer-by-layer"	51
3.7) Le dépôt sur textile.....	54

PARTIE B : PREPARATION DES CATALYSEURS & CARACTERISATIONS

AVANT TESTS PHOTOCATALYTIQUES..... 58

Chapitre IV : Les techniques de caractérisation 60

1) La diffraction des rayons X (DRX)	61
2) Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
3) Microscopie électronique à transmission (MET)	63
4) Mesures de surface spécifique et porosimétrie	65
4.1) Mesures de surface spécifique par la méthode BET	66
4.2) Mesure de la texture poreuse	68
5) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	69
5.1) Le déplacement chimique	70
5.2) Analyse des spectres	70
5.3) Effets de charge et référence en énergie	71
5.4) Analyse quantitative.....	71

5.5) Instrumentation	72
6) Mesure de l'angle de contact	73
7) Analyses thermiques	74
7.1) Oxydation en Température Programmée (OTP)	74
7.2) Analyse Thermogravimétrique (ATG)	75
8) Analyse chimique	76
9) Analyses infrarouge et spectre d'absorption UV-Vis	76
9.1) Infrarouge à transformée de Fourier - IRTF	76
9.2) UV-Vis à réflectance diffuse	77

Chapitre V : Catalyseurs à base de TiO₂ de phases cristallographiques mixtes

anatase/rutile	78
1) Concepts et rappels sur l'utilisation de phases mixtes anatase/rutile	79
2) Synthèse des matériaux	81
2.1) Choix du précurseur	81
2.2) Choix des structurants ou porogènes utilisés	82
2.3) Synthèses sol-gel de TiO ₂ de phases mixtes anatase/rutile.....	83
3) Caractérisations des catalyseurs de phases mixtes anatase/rutile	88
3.1) Étude de la structure poreuse	88
3.2) Structure cristallographique	91
3.3) Absorption de la lumière visible et détermination du band gap ou bande interdite	94
3.4) Étude de la morphologie des échantillons de phases mixtes anatase/rutile	96
3.5) Étude des états de surface - XPS.....	97
3.6) Etude des états de surface par IRTF	99

Chapitre VI : Catalyseurs unidimensionnels à base de nanotubes de titanates et d'oxyde de tungstène

de tungstène	102
1) Concept.....	103
1.1) Introduction.....	103
1.2) Le couplage de semi-conducteurs	104
2) Synthèse des nanotubes de titanates par voie hydrothermale.....	106
2.1) Précurseur	106

2.2) Mode opératoire	107
3) Caractérisations	109
3.1) Structure cristallographique des nanotubes de titanates, TiNT	109
3.2) Morphologie et composition élémentaire des nanotubes de titanates.....	114
3.3) Point isoélectrique.....	118
3.4) Suspension des nanostructures tubulaires	120
3.5) Étude de la texture poreuse	121
3.6) Analyses thermogravimétriques.....	122
3.7) Etats et compositions de surface	124
3.8) Infrarouge à transformée de Fourier IRTF.....	130
3.9) Absorption UV-visible.....	131

PARTIE C : TESTS PHOTOCATALYTIQUES & CARACTERISATIONS APRÈS

TESTS	134
--------------------	------------

Chapitre VII : Dégradation du DES sous flux en phase gaz

1) Protocole et montages expérimentaux	137
1.1) Pilote utilisé pour les tests sous flux	137
1.2) Méthode analytique.....	139
1.3) Protocole des tests sous flux	141
1.4) Démarche générale.....	141
2) Résultats des tests de dégradation photocatalytique du DES sous flux.....	142
2.1) Etude préliminaire et comparative avec le catalyseur référence TiO ₂ P25 (Dégussa)	142
2.2) Sur catalyseurs TiO ₂ de phases mixtes anatase/rutile	144
2.3) Sur catalyseurs à base de nanotubes de titanates	150
3) Caractérisations des matériaux après tests.....	156
3.1) Sur TiO ₂ de phases mixtes anatase/rutile après tests	156
3.2) Sur TiNT-WO ₃ 4%	163
3.3) Analyses thermogravimétriques.....	171
3.4) Oxydation en température programmée.....	173
4) Etudes des mécanismes de dégradation	175
5) Protocoles de régénération.....	180

5.1) Régénération sous illumination solaire sous flux d'air humide.....	181
5.2) Régénération thermique	182
5.3) Caractérisations après régénération	184
6) Discussion.....	190

Chapitre VIII : Etude des propriétés auto-décontaminantes de substrats

photocatalytiques vis-à-vis de microgouttes d'agents chimiques..... 196

1) Protocole expérimental -Tests de dégradation directe sur substrat	197
2) Dépôt de nanoparticules, vers un système innovant.....	200
2.1) Substrats utilisés.....	200
2.2) Méthodes de dépôt	202
2.3) Caractérisations de surface des dépôts LbL sur textiles	212
3) Résultats des tests d'auto-décontamination des substrats photocatalytiques	218
3.1) Tests préliminaires sur plaques peintes / mise en évidence des phénomènes d'évaporation.....	219
3.2) Tests de décontamination sur textiles	221
4) Mécanismes de dégradation du diméthylméthylphosphonate (DMMP) sur un textile photocatalytique. Protocole de régénération	229
5) Récapitulatifs	232
Conclusion générale	234
Annexes	240
Liste des travaux.....	246

Introduction générale

Ces dernières années ont vu l'émergence de nombreuses techniques revêtant un intérêt tout particulier pour des applications environnementales, notamment en termes de dépollution chimique et de décontamination biologique de l'eau, de l'air et de certains substrats. La photocatalyse fait sûrement partie de cette tendance, comme en témoigne le nombre croissant de publications, brevets et produits commercialisés dans cette optique. Bien qu'assez méconnu du grand public, cette technique semble pourtant offrir des opportunités importantes dans d'innombrables domaines et est actuellement entrain de passer du stade d'études amont en laboratoire au stade de développement et de commercialisation. Ce transfert résulte, en grande partie, des progrès récents effectués dans les domaines des nanomatériaux (photo)catalytiques et du dimensionnement des procédés et dispositifs photocatalytiques. Des systèmes de filtration et de traitement aux peintures, revêtement et autres matériaux auto-nettoyants en passant par de nouveaux textiles fonctionnels dits intelligents, la photocatalyse semble s'imposer comme une technique novatrice et partie intégrante des progrès technologiques de demain s'inscrivant dans une logique de développement durable. Le dioxyde de titane TiO_2 est devenu le produit de référence en photocatalyse, en raison de son activité parmi les plus élevées et sera étudié dans ce manuscrit.

Parallèlement, le risque d'attaques terroristes est devenu une menace grandissante, faisant augmenter considérablement les risques potentiels d'exposition à des matériaux toxiques. Il s'est alors révélé nécessaire d'envisager des systèmes et matériaux de protection et de décontamination appropriés. Une attention toute particulière à ce problème a été portée pendant la période dite de guerre froide, puis un "relachement" s'est produit après plusieurs traités de démilitarisation des armes de destruction massive et la réduction des stocks d'agents chimiques. L'approche dite de "no threat - no needs" a aussi considérablement freiné le développement des technologies de décontamination et procédures militaires, civiles de défense et de protection. Malgré cela la décontamination occupe une position indiscutable dans la réponse à une attaque nucléaire, bactériologique, chimique (NBC) et représente subséquemment une part importante des attentions et de développements de l'armée française moderne. Le danger pour des militaires d'être confrontés à des risques liés à la mise en œuvre d'agents toxiques chimiques ou biologiques de guerre est avéré, mais depuis quelques années, ce risque est également étendu aux populations civiles. En cas de dispersion d'agents toxiques, les per-

sonnes civiles ou militaires ainsi que les matériels, les équipements et les infrastructures seront contaminés. Il apparaît donc important de mettre l'accent sur les moyens auto-décontaminants qui permettent par une dégradation des agents de réduire le risque dès la dispersion.

La plupart des systèmes de décontamination actuels en utilisation sont gourmands en ressources, en temps et logistique, nécessitant une grande quantité d'eau, de produits corrosifs ou toxiques, et ne sont pas considérés comme environnementaux. Les laboratoires de recherche et développement sont donc amenés à dépasser ces limitations et à recourir à des procédés décontaminants concrets pour un large spectre d'agents chimiques pour toutes surfaces et matériaux mais surtout pour les personnes (militaires, personnels, intervenants...).

Il existe à l'heure actuelle des systèmes de décontamination qui permettent de dégrader les agents chimiques ou biologiques, mais ils doivent être mis en œuvre après l'événement NBC et après intervention humaine. Dans ces conditions, jusqu'au moment de la décontamination, le risque demeure, ce qui est générateur de danger pour les personnes contaminées, les personnes environnantes et les intervenants.

Dans le contexte évoqué ci-dessus, les objectifs de cette étude sont doubles : (i) d'une part la validation du procédé photocatalytique pour la dégradation d'agents chimiques de guerre sous forme gazeuse ou de gouttelettes et (ii) d'autre part, l'étude de nouveaux types de matériaux et de textiles vestimentaires à base de nanomatériaux photocatalytiques ayant la potentialité de dégrader les agents chimiques lorsqu'ils sont à leur contact. Nous parlerons alors de textiles fonctionnels réactifs.

Ce manuscrit contient 3 grandes parties :

La première partie (**partie A**) est une revue bibliographique présentant, en trois chapitres, les principales menaces chimiques, l'état de l'art sur la dégradation chimique de ces agents de guerre, la photocatalyse et les principales méthodes de dépôt de nanomatériaux. Le premier volet porte ainsi sur la découverte des premières armes chimiques, sur leurs propriétés et sur les protocoles de simulation de ces espèces chimiques pour une étude au laboratoire. Le deuxième volet aborde l'état de l'art de la dégradation d'agents chimiques dans sa globalité, les méthodes de décontamination existantes puis plus particulièrement les études déjà réalisées en

photocatalyse dans le domaine. La dernière partie aborde le matériau en lui-même, ses différentes formes, morphologies et structures, le principe de la photocatalyse, ses mécanismes, ses principales applications et ainsi que les méthodes de dépôt.

La deuxième partie (**partie B**) est dédiée à l'élaboration et la caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude. Un premier chapitre abordera les différentes méthodes de caractérisation des poudres par des techniques d'analyse de surface et de volume. Nous présenterons ensuite respectivement dans les chapitres V et VI les deux types de matériaux synthétisés et étudiés dans ce travail de thèse : (i) des matériaux à base de TiO_2 granulaire de phases mixtes anatase/rutile utilisant divers structurants ou porogènes pour leur élaboration et (ii) des matériaux composites à base de nanotubes de haute surface spécifique, tous ces matériaux étant caractérisés et confrontés à la littérature existante.

La troisième et dernière partie (**partie C**) présente l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés à la fois (i) pour des tests de dégradation d'un simulant d'agent chimique, le sulfure de diéthyle, sous flux et (ii) pour des tests d'auto-décontamination de substrats photocatalytiques vis-à-vis de microgouttes d'agents chimiques. Un premier chapitre de cette partie sera dédiée à une étude fondamentale de l'élimination du sulfure de diéthyle sous flux, en fonction de différents paramètres tels que la concentration initiale en polluant, le taux d'humidité relative, l'ajout d'un autre semi-conducteur tel que WO_3 ,... Nous y aborderons également, de manière plus détaillée, les phénomènes responsables de la désactivation des photocatalyseurs et proposerons différentes procédures de régénération. Dans un deuxième chapitre nous étudierons de manière plus appliquée les propriétés auto-décontaminantes de plaques peintes et de textiles fonctionnalisés avec les deux types de matériaux synthétisés. Ce chapitre servira également d'ouverture et de prémices pour la mise en œuvre de techniques de dépôt originales et innovantes telles que la construction de films multicouches (ou layer-by-layer). Ces tests sont réalisés sous différentes illuminations UV-A ou solaire. Différentes méthodes de dépôt des nanoparticules photocatalytiques seront détaillées, comparées et discutées. Nous nous attacherons également à expliquer les mécanismes photocatalytiques mis en jeu.

Enfin, une conclusion viendra ouvrir une discussion globale sur ce projet, les principaux catalyseurs abordés et les résultats obtenus. Nous aborderons une série de tests exploratoires per-

mettant d'avancer quelques hypothèses sur de futurs catalyseurs prometteurs de par leurs activités et leur originalité et dédiés à des applications de substrats photocatalytiques auto-décontaminants.

PARTIE A

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :
Les menaces chimiques

1) Préambule historique

Malgré l'emploi, dès l'antiquité, des fumées d'incendie comme armes chimiques, l'utilisation des agents toxiques de guerre à grande échelle remonte en fait à la première guerre mondiale, où les forces en présence ont employé des armes chimiques dévastatrices et ravageuses. C'est en 1915 qu'officiellement, la première arme chimique a été utilisée par les allemands. Les gaz utilisés étaient du chlore, de l'acide cyanhydrique ou du phosgène envoyés sous forme de nuage dérivant sur les lignes alliées. La guerre chimique atteint alors son paroxysme avec l'utilisation de l'ypérite ou "gaz moutarde" dans la région d'Ypres. Son action toxique n'est pas que respiratoire, c'est un vésicant persistant et insidieux, provoquant des brûlures intolérables et longues à guérir. L'effet psychologique est désastreux. Jusqu'à neuf mille cinq cents tonnes de ce composé ont été fabriquées par an. La recherche de nouveaux pesticides agricoles destinés à remplacer la nicotine, produit d'importation coûteux, conduit le chimiste allemand *G. Schrader* à découvrir les agents neurotoxiques (Tabun, Sarin et Soman) entre les deux guerres mondiales. Ces "Trilons", du nom d'un détergent destiné à tromper les services de renseignement ennemis, n'ont pas été employés au cours du conflit, comme d'ailleurs les autres armes chimiques détenues par la plupart des belligérants. Au début des années 50, une firme britannique synthétise un nouveau neurotoxique très puissant, le VX, connu également sous le nom de A4. Pendant la guerre froide, d'énormes quantités de neurotoxiques sont produites et stockées de part et d'autre. L'Irak utilisera par la suite massivement l'ypérite, le cyanure et le tabun contre les troupes iraniennes et contre les kurdes. La guerre du Golfe a constitué le point culminant de la menace chimique qui pèse sur la communauté internationale.

Les agents chimiques de guerre sont une menace importante non seulement dans le secteur militaire, mais aussi pour les populations civiles. Citons pour mémoire le cas du sarin utilisé par la secte Aum Shinrikyo lors de l'attentat du métro de Tokyo en mars 1995 (douze morts, 1034 hospitalisés, 5000 personnes touchés) ^[1].

2) Agents de guerre et modes d'action

Les agents peuvent être de nature Nucléaire, Radiologique, Biologique ou Chimique (NRBC) ; seuls ces derniers sont considérés dans cette étude.

[1] http://www.wikipedia.org/wiki/Sarin_gas_attack_on_the_Tokyo_subway, accès le 28/08/08

Plusieurs modes de classification sont usuellement utilisés pour distinguer les différents agents chimiques. On peut procéder à une catégorisation selon leur mode d'action, leur formule chimique, leur toxicité ou encore selon leur persistance.

Nous avons cependant opté de classer ces agents chimiques de guerre en quatre catégories :

- Les *agents phytocides ou herbicides* ont des compositions chimiques issues de l'industrie agricole comme le 2,4,5-T, largement employé par l'armée américaine au cours de la guerre du Vietnam.
- Les *incapacitants psychiques ou physiques* comme les produits larmoyants (Mace, gaz CS) ou malodorants (skatole). Les agents incapacitants sont destinés à provoquer temporairement, soit une pathologie, soit une incapacité mentale ou physique dont la durée dépasse de beaucoup la période d'exposition.
- Les *agents utilisés à des fins létales* (vésicants, suffocants, asphyxiants, neurotoxiques) ; des composés létaux comme le sarin, le soman et le VX sont les agents nerveux considérés comme les plus toxiques. Les agents létaux sont conçus pour provoquer la mort lorsque l'homme y est exposé à des concentrations aisément réalisables dans les opérations militaires. L'ypérite est un agent vésicant puissant.
- Les toxines létales produites à l'origine par les organismes vivants, ont une action neuromusculaire (saxitoxines) ou générale (cytotoxines).

On notera que tous ces agents sont létaux, seule la dose conduisant à cette létalité diffère.

Nous nous intéresserons seulement, dans cette étude, à envisager la destruction d'agents de guerre chimiques pouvant être utilisés à des fins létales.

2.1) Les agents organophosphorés

Ces agents neurotoxiques sont les plus meurtriers parmi tous les agents existants. Ils ont à la fois un nom chimique et deux lettres selon un code OTAN. Ils sont ainsi classés en agents de série G: GB (sarin), GD (soman), GA (tabun), GF et en agents de série V: VE, VG, VM et VX, la lettre "G" représentant le pays d'origine "Germany" et la lettre "V" dénotant le caractère venimeux "Venomous".

- GA (tabun) existe chimiquement sous la forme $C_5H_{11}N_2O_2P$, liquide incolore à brun selon la pureté, possédant un soupçon d'odeur fruitée. Il est deux fois plus volatil que le gaz moutarde, ce qui en fait un agent chimique puissant.

- GB (sarin) a pour formule brute $C_4H_{10}FO_2P$. C'est un liquide clair incolore et sans odeur ayant un point d'ébullition à $158^{\circ}C$, ce qui en fait un des agents les plus volatils. Il s'évapore à la même vitesse que l'eau et trente six fois plus rapidement que le GA. Une dose létale de GB pour l'homme est de 0.5mg, offrant une mortalité potentielle plus de 500 fois supérieure au cyanure.
- VX est une molécule de formule $C_{11}H_{26}NO_2PS$. Il s'agit du composé ayant la plus faible volatilité avec une consistance huileuse. Sa persistance dans les sols est de plusieurs semaines. Cette persistance ainsi que sa forte lipophilicité font du VX un composé 100 à 150 fois plus toxique que le GB.

Il est connu que certains contaminants vont pénétrer ou rester en surface des matériaux, cette persistance pouvant rendre l'opération de décontamination particulièrement difficile. *On entend ici par décontamination, la désorption, le déplacement ou encore la dégradation d'agents pour permettre la réutilisation des matériels contaminés.* A titre d'exemple, une étude a confirmé la difficulté de décontamination de l'asphalte contaminé par du VX, où seulement 50% du VX est désorbé après 15 jours ^[2].

Le **Tableau 1** présente les principales caractéristiques physico-chimiques des agents considérés.

AGENTS	CtL50* (mg.min/m ³)	DL50** (mg/kg)	État à 20°C	T° fusion	T° ébullition	Volatilité à 25°C (mg/m ³)
TABUN	400	14	Liquide	- 49°C	+ 240°C	612
SARIN	100	24	Liquide	- 56°C	+ 147°C	17000
SOMAN	70	0.7	Liquide	- 70°C	+ 167°C	3000
VX	50	0.08	Liquide	- 30°C	+ 300°C	10
YPERITE	1500	100	Liquide	+ 14°C	+ 217°C	625
LEWISITE	1500	35	Liquide	- 13°C	+ 190°C	4500
PHOSGENE	3200	-	Gazeux	- 118°C	+ 8.2°C	6370
CHLORE	16000	-	Gazeux	- 101°C	- 34°C	19370
Acide cyanhydrique	1000	0.9 (buccal)	volatil	- 13°C	+ 26°C	1075

Tableau 1: Toxicité et propriétés physiques de quelques agents chimiques. (*CtL50 : concentration à réaliser dans 1m³ pour entraîner la mort de 50% des individus exposés pendant 1min. **DL50 : quantité absorbée par la peau nue entraînant la mort de 50% des personnels).

[2] S. Gura, N. Tzanani, M. Hershkovitz, R. Barak, S. Dagan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51 (2005) 1

Plus particulièrement, les mécanismes faisant intervenir des agents neurotoxiques impliquent l'inhibition de l'activité d'enzymes telles que l'acétylcholinestérase (noté AChE). (**Figure 1 & Figure 2**)

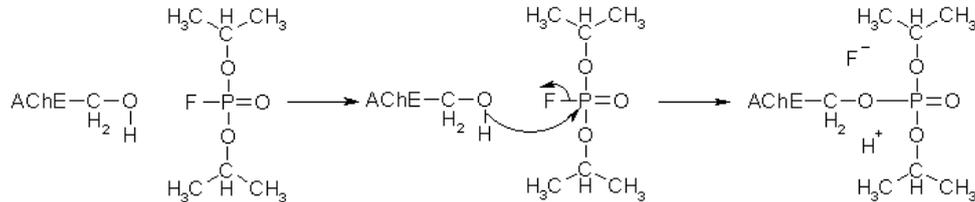


Figure 1 : Exemple d'une molécule proche du sarin qui est un organophosphoré très puissant inhibant l'acétylcholinestérase en formant un lien covalent avec le site actif de l'enzyme.

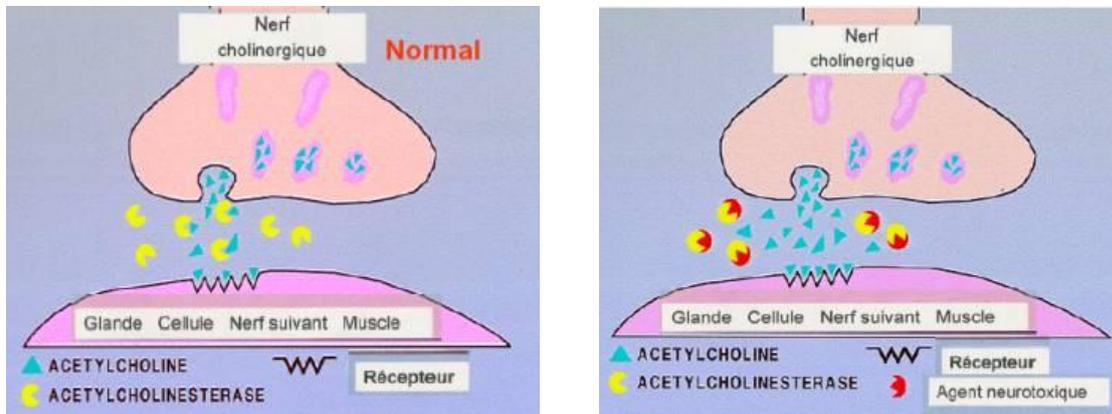


Figure 2: Normalement l'action de cette enzyme acétylcholinestérase est d'effectuer l'hydrolyse de l'acétylcholine (responsable des contractions musculaires). Une exposition à un agent neurotoxique a pour effet d'inhiber l'acétylcholinestérase, l'empêchant d'hydrolyser l'acétylcholine et conduisant ainsi à une paralysie complète et rapide.

Du fait de leur caractère liposoluble, les composés organophosphorés franchissent très facilement les barrières biologiques. Leur pénétration dans l'organisme peut être très rapide, tant par les voies respiratoires et digestives que percutanées. Ils circulent en se liant aux protéines plasmiques et tissulaires et sont métabolisés au niveau hépatique (relatif au foie). Loin d'être toujours synonyme de détoxification, le métabolisme hépatique de certaines de ces substances peut, au contraire, être à l'origine d'un phénomène d'activation par dégradation du composé initial en métabolites plus toxiques.

Les organophosphorés agissent en inhibant l'action catalytique des cholinestérases (et des pseudocholinestérases) tissulaires et plasmiques sur l'acétylcholine. Cette activité "anti-cholinestérasique" prolonge ainsi l'action du parasympathique aux niveaux central et périphérique. Ce type de mécanisme (excès d'acétylcholine) explique le tableau clinique suivant :

sous forme aiguë, maux de tête, vertiges, angoisses, salivation abondante, nausées, toux et détresse respiratoire, et sous forme foudroyante coma, convulsions, arrêt respiratoire et défaillance cardiaque entraînant la mort en quelques minutes.

A l'heure actuelle, il n'existe qu'une solution de traitement lors d'une intoxication à un agent nerveux : l'auto-injection d'un antidote dans l'instant suivant la contamination. Un exemple est l'auto-injecteur suédois qui contient 2 agents actifs : le HI-6 (500mg d'une oxime, réactivateur de l'activité enzymatique) et de l'atropine qui va augmenter la réactivité de HI-6 et accroître la synergie de ce dernier avec les sites enzymatiques. Un équivalent existe en France.

Il existe aussi une prémédication à base de pyridostigmine, destinée à limiter les effets en cas de contact avec des agents organophosphorés.

2.2) Les vésicants

Les vésicants (moutarde S, moutarde N, lewisite,...) sont des agents irritant gravement la peau de manière irréversible. L'ypérite, de formule brute $C_4H_8Cl_2S$, est un vésicant très puissant. Ils vont endommager toutes les surfaces épithéliales. Les effets apparaissent entre 2 et 12h suivant l'exposition, dépendant de la quantité mise en contact : lors d'une intoxication par la peau, rougeurs, démangeaisons et douleur au niveau des zones contaminées ; par voies respiratoires, apparitions d'éternuements, écoulements nasals, saignements de nez, yeux rouges, signes digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales), respiration difficile puis asphyxie. Jusqu'en 1940, on croyait que les vésicants agissaient sur la peau et les tissus parce qu'ils s'hydrolysent et libèrent un acide fort, mais en réalité seulement en quantité très faible et donc qui peut être immédiatement tamponné. Aujourd'hui, on sait que les vésicants ne sont pas des composés caustiques. Certains chercheurs pensent que ce produit se dissout dans un média aqueux comme la sueur, pour former un ion très réactif, l'éthylène sulfonium cyclique. Ce réactif réagit avec l'ADN des cellules pour en entraîner leur mort progressive et engendrer de graves réactions inflammatoires et des cancers. *Peters* a démontré que les vésicants comme la léwisite ($C_2H_2AsCl_3$) agissent en se fixant sur les sites thiols des protéines de la peau et entraînent le blocage des fonctions SH, provoquant des lésions biochimiques fondamentales responsables des lésions cliniques observées ^[3]. Une autre alternative suggère la déplétion en glutathion des cellules entraînant des oxydations en chaîne et la mort de ces dernières.

[3] Z.M. Bacq, Porteurs de sulfhydriles et antagonistes (thioloprives). In *Pharmacodynamie Biochimique*. Masson, édit. Paris, 413 (1961) 428

3) Les simulants des agents chimiques

Nous avons ainsi vu la dangerosité de ces composés et l'obligation de trouver des molécules « simulantes » pour pouvoir les utiliser sans danger en laboratoire et ainsi pouvoir développer et optimiser des méthodes de protection et de décontamination. Dans cette optique, deux approches peuvent être envisagées, soit **l'analogie de propriétés physico-chimiques**, soit **l'analogie de structures chimiques entre agents réels et simulants**. Des analogies physico-chimiques seront recherchées si l'on travaille, par exemple, sur des simulations de perméation ou d'évaporation. Par contre des analogies de structures chimiques seront souhaitées si l'on s'oriente vers des études de réactivité chimique d'adsorption ou d'interaction avec un substrat, ce qui sera le cas de la dégradation par photocatalyse.

Les deux catégories d'agents à simuler seront les organophosphonates et les sulfures d'alkyles. Pour les composés **organophosphorés neurotoxiques**, il existe différents points centraux de comparaison, si l'on se base sur des similitudes de structures chimiques : les liaisons P-S, P-CN, P-F sont les principales similitudes concernées. **Pour l'ypérite**, la liaison C-S est à considérer de manière prédominante ainsi que la liaison terminale C-Cl.

La détermination des molécules modèles simulant les molécules cibles réelles que nous avons choisies en commun accord avec le centre d'études du Bouchet (CEB) de la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) s'est faite en se fixant certains critères d'adéquation. Parmi différents critères existants, nous avons sélectionné :

- La réactivité par rapport au procédé et aux propriétés photocatalytiques, se faisant sur des analogies de structures chimiques.
- La toxicité.
- La facilité d'utilisation et de mise en œuvre dans nos conditions expérimentales.
- Le prix.

Le premier point, relatif à la réactivité de ces simulants par rapport au procédé photocatalytique, constitue un des points cruciaux de notre démarche : comment choisir des molécules modèles qui simuleront au mieux la réactivité photocatalytique des agents réels ? En simulant les caractéristiques et propriétés dont va dépendre l'efficacité du procédé d'oxydation photocatalytique, c'est-à-dire la nature et la structure des liaisons chimiques. En effet, l'oxydation photocatalytique consistant à rompre (oxyder) certaines liaisons chimiques des molécules à dégrader, la nature même de ces liaisons va être déterminante. De même, la nature de ces liaisons peut être importante en termes d'adsorption à la surface du matériau. Par conséquent,

notre premier critère pour déterminer les molécules modèles les plus adéquates sera **la similitude des liaisons chimiques entre molécules simulantes et agents de combat réels.**

3.1) Simulant de l'ypérite

La simulation de l'ypérite reste en soit la plus simple, vu le peu d'éléments et de liaisons composant cette molécule. Nous devons ici tenir compte de la présence à la fois des fragments sulfure d'éthyle et chlorure d'éthyle (voir **tableau 2**). D'après la littérature, l'utilisation du sulfure de diéthyle (abrégé DES tout au long de cette étude) reste le meilleur compromis entre une structure proche de l'agent réel et une faible toxicité. Il s'agit ici de substituer les deux atomes de chlore par deux atomes d'hydrogène. Il a été montré, par ailleurs, que la présence d'atomes de chlore facilite l'oxydation photocatalytique de certains composés ^[4] en raison de la formation de radicaux chlorures, Cl^{\bullet} , force motrice de la réaction. On peut ainsi penser que l'utilisation du DES conduira à une activité photocatalytique sous-estimée par rapport à celle obtenue pour l'ypérite. Pur, le sulfure de diéthyle est un liquide inflammable, pouvant provoquer des irritations de la peau et du système respiratoire. Cependant sa toxicité est loin d'être comparable à celle de l'ypérite et sa manipulation sous une hotte a été approuvée par le conseil d'hygiène et sécurité de notre laboratoire.

Il existe d'autres molécules répertoriées dans la littérature ayant une structure proche de celle de l'ypérite : le sulfure de 2-chloroéthyl éthyle ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_3$), le sulfure de phényléthyl-2-chloroéthyle ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Ph$), le sulfure de 2-chloroéthylcyclohexyle ou encore le sulfure de 2-chloroéthylphényle ($ClCH_2CH_2SPh$). Ces molécules présentent le désavantage, soit d'avoir un niveau de toxicité trop élevé pour pouvoir être manipulées dans des conditions réglementaires en laboratoire universitaire, soit de posséder des groupements fonctionnels pouvant fausser la comparaison de photoactivité.

Le **sulfure de diéthyle** semble ainsi être la molécule la plus appropriée pour simuler la réponse de l'ypérite par rapport à l'oxydation photocatalytique, même si ce simulant ne contient pas de liaison C-Cl, par ailleurs facilement rompue par photocatalyse d'après la littérature.

3.2) Simulant des organophosphorés

Le diméthylméthylphosphonate (abrégé DMMP tout au long de cette étude) possède les liaisons P-O-C, P=O et P-C caractéristiques de nombreux agents chimiques organophosphorés neurotoxiques (**Tableau 2**). De plus, la destruction du DMMP a déjà été étudiée dans de

[4] Y-C. Chen, P. Smirniotis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5958

nombreuses conditions incluant la décomposition thermique sur V_2O_3/MgO , MnO_x/Al_2O_3 , Fe_2O_3/CaO , la décomposition photo-assistée sur MnO_x , l'oxydation photocatalytique en phase liquide et gazeuse,... Ce simulant est disponible facilement pour un coût modéré. Le DMMP n'est pas classifié comme toxique mais peut devenir nocif s'il est avalé ou absorbé par la peau en grandes quantités.

Nous pouvons ainsi considérer le **diméthylméthylphosphonate** comme un simulant de base incontournable pour le tabun, le VX, le soman et le sarin. En effet, son utilisation comme molécule modèle pour les organophosphorés neurotoxiques permettrait une approche plus fondamentale des principaux mécanismes photocatalytiques intervenant dans l'oxydation (la rupture) des liaisons de base P=O, P-O-C et P-C, telles qu'on les trouve dans les agents chimiques réels.

Notons aussi que nous pouvons utiliser des simulants *secondaires* pour étudier plus spécifiquement certaines liaisons chimiques telles que les liaisons P-F, S-Cl ou encore P-S. Dans cette optique, nous avons sélectionné différentes molécules permettant éventuellement de mieux cibler les liaisons plus spécifiques à un agent chimique donné. Entre autre, le 1,6-dichlorohexane permet de se focaliser sur les liaisons C-Cl de l'ypérite. Le diéthylphosphoramidate quant à lui, permet de cibler les liaisons P-N présentes dans le tabun. Le 2-(butylamino) éthane thiol est une molécule intéressante puisqu'elle présente une même fraction S-CH₂-CH₂-N que dans la molécule de VX. Ces molécules restent toutefois très spécifiques et sont répertoriées ici à titre informatif.

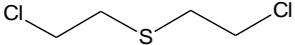
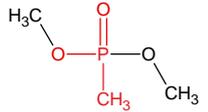
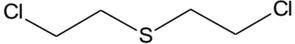
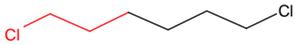
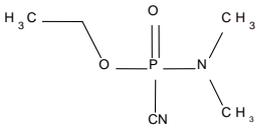
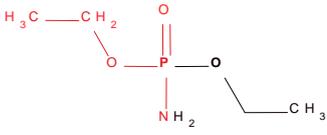
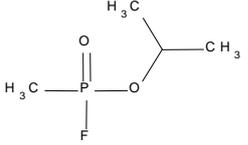
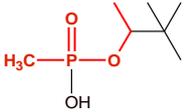
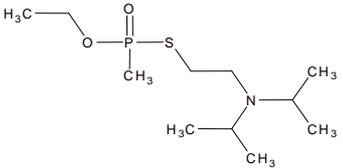
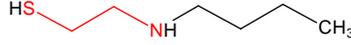
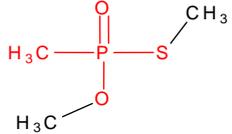
Composés considérés dans notre étude	
<u>Agents réels</u>	<u>Agents simulants utilisés</u>
 ypérite	 sulfure de diéthyle
Organophosphorés Soman, sarin, tabun, VX	 diméthylméthylphosphonate
Composés complémentaires plus spécifiques	
<u>Agents réels</u>	<u>Simulants secondaires pouvant être utilisés plus spécifiquement</u>
 ypérite	 1,6-dichlorohexane
 tabun	 Diéthylphosphoramidate
 Sarin	 Pinacolylméthylphosphonate
 VX	 2-(butylamino) éthanethiol
	 diméthylméthylphosphonothioate

Tableau 2: molécules réelles et simulants potentiels.

Chapitre II :
État de l'art sur
la décontamination d'agents chimiques

Le but de cette recherche bibliographique est de faire un état des lieux des principaux procédés de destruction des agents chimiques, existant ou en phase de développement, en mettant en exergue leurs avantages et inconvénients. Nous aborderons également, plus généralement, quelques techniques de protection, qui ne sont pas forcément destructives, mais qui agissent sous forme de barrière ou d'adsorbant vis-à-vis de ces agents chimiques toxiques.

1) Techniques non photocatalytiques

1.1) La décontamination des matériels, équipements ou sites

La Convention sur les armes chimiques du 13 Janvier 1993 interdit "la mise au point, la fabrication, le stockage et l'emploi des armes chimiques et exige la destruction, tant des installations de production des armes chimiques que de ces armes elles-mêmes" [5]. C'est sous cette impulsion que de nombreux travaux sur la dégradation d'agents chimiques de guerre ont été développés dans le but d'améliorer les méthodes déjà existantes, mais surtout de trouver des méthodes alternatives économiquement rentables et acceptables d'un point de vue de la sécurité et du respect de l'environnement.

Cette partie tente ainsi de faire une synthèse non exhaustive de quelques techniques non photocatalytiques d'élimination d'agents chimiques de guerre. Les technologies de décontamination, de dégradation et de protection contre les agents chimiques de guerre s'appliquent dans différents domaines, à savoir :

- ✓ les sites contaminés,
- ✓ le matériel et l'équipement,
- ✓ la protection personnelle (peau, muqueuse, poumons).

Bien évidemment, les problématiques de ces différentes situations et applications ne sont pas les mêmes. A l'heure actuelle, il n'existe aucune technologie "universelle", mais des méthodes différentes, plus ou moins efficaces selon le type d'application et la nature du contaminant.

Nous évoquerons les principales techniques de décontamination d'agents chimiques stockés ou récupérés, voire de matériels ou d'équipements contaminés. Nous aborderons également quelques procédés permettant de faire face à une exposition humaine ou matérielle à des agents chimiques de guerre, directement sur champ de bataille ou après un évènement NBC

[5] www.opcw.org, *organization for the prohibition of chemical weapons*, accès le17/09/08

(Nucléaire, Bactériologique, Chimique) et par conséquent, nous traiterons plus spécifiquement des systèmes de protection.

- Chronologiquement, parmi les premières méthodes de décontamination citant des agents chimiques de guerre qui ont vu le jour pendant ou après la seconde guerre mondiale, on note surtout **des procédés impliquant des traitements chimiques à base d'oxydants liquides puissants**, à base d'anions hypochlorures ^[6] ou autres composés chlorés (chloroamines, ...). L'utilisation d'autres oxydants chimiques liquides a également été relevée, comme le cas des oxydants contenant des peroxygènes (acide chloroperoxy benzoïque, mono peroxyphthalate de magnésium...) mais aussi des dérivés oxones (mélange de KHSO_5 , KHSO_4 et K_2SO_4) ou encore des peroxodisulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ^[7]. Ces derniers oxydants chimiques sont cependant plus spécifiques à l'oxydation du VX ou de l'ypérite. On répertorie également des procédés utilisant des oxydants gazeux puissants ^[8] tels que le chlore (Cl_2), l'ozone (O_3) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ; ces derniers se révèlent également efficaces pour une décontamination ciblant des agents biologiques.

Globalement, dans ces procédés, les agents chimiques doivent être convertis en espèces moins toxiques par *oxydation*. Ces techniques d'oxydation sont stoechiométriques, l'oxydation prenant fin lorsque l'oxydant est épuisé.

Parmi les méthodes les plus couramment utilisées dans les années 70 et au début des années 80, on relève les techniques de neutralisation et/ou d'incinération, décrites ci-dessous.

- **La neutralisation chimique** fait référence à des réactions d'hydrolyse en milieu basique, utilisant de l'hydroxyde de sodium aqueux. Ce procédé ne possède cependant pas la même efficacité de réduction de la toxicité des agents chimiques de combat selon leur nature. Ainsi, la baisse de toxicité semble plus contestée dans le cas du VX ou de l'ypérite. Dans ce dernier cas, notons que l'hydrolyse alcaline se fait plutôt par l'intermédiaire d'une autre base, la monométhanolamine à la place de l'hydroxyde de sodium. D'importants dispositifs sont nécessaires au stockage et traitement de ces produits (**Figure 3**). L'hydrolyse

[6] M.B. Gold, R. Bongiovanni, B.A. Scharf, V.C. Gresham, C.L. Woodward, *Drug Chem. Toxicology* 17 (1994) 499

[7] (a) Y.C. Yang, J.A. Baker, J.R. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1729 (b) Y.C. Yang, *Chem. Ind.* 9 (1995) 334 (c) C. Lion, L. Da Conceição, G. Magnaud, G. Delmas, M. Desgranges, *Rev. Sci. Tech. Def.*, 52 (2001) 139i

[8] M.A. Wartell, M.T. Kleinman, B.M. Huey, L.M. Duffy, Division of military science and technology, National research council. *Strategies to protect the health of deployed US forces: force protection and decontamination*. Ed. The National Academic Press (1999), Commission of engineering and technical systems (CETS)

d'organophosphonates accélérée en milieu alcalin par du perborate de sodium (NaBO_3) est une technique qui a également montré son efficacité [9].



Figure 3: Stockage de VX avant neutralisation chimique sur le site de Newport (USA).

Les différents procédés de neutralisation et d'oxydation chimiques mentionnés ci-dessus impliquent tous l'utilisation de réactifs chimiques caustiques, très oxydants, voire toxiques. Ils nécessitent ainsi de manipuler ces réactifs chimiques en quantités importantes dans des conditions de sécurité très poussées. Les principaux inconvénients de tels procédés résident également dans le fait qu'ils sont souvent complexes à mettre en œuvre, qu'ils conduisent à des quantités importantes de déchets et/ou produits de réaction, nécessitant un post-traitement destructif visant à diminuer leur toxicité. Notons que la plupart de ces **procédés chimiques** de dégradation d'agents de guerre s'appliquent surtout à la décontamination des sols et des liquides.

- Au début des années 80, les procédés d'incinération, bien qu'existant déjà précédemment, ont été préférés aux procédés chimiques évoqués ci-dessus. Néanmoins, l'incinération peut aussi être couplée aux méthodes chimiques. **L'incinération thermique** est une technique couramment utilisée pour détruire des produits organiques. Cette technique est utilisée à grande échelle pour l'ypérite depuis 1990 [10]. Cependant, l'incinération a de nombreux inconvénients tels que les rejets d'effluents contenant des sous-produits gazeux toxiques, un coût en énergie important, des problèmes de transport et la localisation des usines d'incinération. En effet, proches des centres de décontamination, ces installations demeurent, malgré l'addition de filtres de charbon actif, un risque pour la population urbaine avoisinant ces sites. Ainsi à la suite d'un accident à l'usine de Tooele (USA, 25 juillet 2002)

[9] M.D. David, J.N. Seiber, *Environmental Pollution*, 105 (1999) 121

[10] F. Battin-Leclerc, F. Baronnet, G. Paternotte, J.P. Leclerc, R. Gourhan, *J. Analytical & Applied Pyrolysis*, 55 (2000) 203

toutes les opérations d'incinération fixes ont été arrêtées aux USA et d'autres méthodes alternatives ont été envisagées. Notons qu'il existe néanmoins des systèmes d'incinération mobiles, plus flexibles à mettre en œuvre.

Dès 1991, on parle d'alternatives aux traitements chimiques et aux procédés d'incinération thermique. Ces alternatives peuvent se classer en procédés biologiques, physico-chimiques, électrochimiques, catalytiques, photochimiques, ...

- **L'oxydation en présence d'eau supercritique** ^[11] est une voie attractive permettant l'élimination d'agents chimiques de combat. L'eau devient supercritique lorsqu'on la porte à 220 bars de pression et à une température supérieure à 450°C. Dans son état supercritique, l'eau possède la propriété de solubiliser les molécules organiques, de même que l'oxygène de l'air, permettant ainsi leur oxydation. Elle peut alors oxyder presque toutes les molécules organiques, avec une efficacité de 99,9 %, selon des tests réalisés en laboratoire. L'avantage par rapport à l'incinération thermique provient du fait que ce procédé permet une oxydation plus complète des composés organiques en CO₂ et sels inorganiques, évitant ainsi les problèmes de résidus et de sous-produits toxiques émanant de l'incinération. De plus, le milieu principal, l'eau, est non toxique et non corrosif. Notons que l'armée américaine avait planifié la réalisation et l'utilisation d'une unité pilote testée à grande échelle, basée sur les propriétés de l'eau supercritique. Cependant, un des inconvénients majeurs de ce procédé réside dans la nécessité de travailler à haute pression, ce qui en fait une technologie relativement coûteuse.
- D'autres procédés **d'oxydation chimique** utilisant d'autres types de réactifs chimiques, comme le N-alkyl-2-pyrrolidinone ^[12] ont également vu le jour dans les années 90 pour la décontamination des sols et des liquides. Cronce ^[13] a breveté un mélange complexe d'ammonium quaternaire couplé à un inhibiteur de corrosion dans une mousse de décontamination, offrant de nouvelles perspectives dans cette voie d'oxydation chimique.

[11] (a) D.D. McDonald, L.B. Kriksunov, *Electrochemica Acta*, 47 (2001) 775 (b) K.S. Ahluwalia, P.J. Crooker, *Use of supercritical water oxidation technology for demilitarization of assembled chemical weapons*, Foster Wheeler Development Corporation, G.M. Meagher, GenCorp Aerojet, Livingston, US (c) W. Davidson, Director Advanced Processing Systems, General Atomics, San Diego CA, Personal Communication, 19 Novembre 1991

[12] J.W. Hovanec, J.M. Albizo, V.D. Henderson, *Dissolution studies of thickened agent and simulants in mixtures of water, N-alkylpyrrolidones and surfactants*, Proceedings of the 1990 US Army CRDEC scientific conference on chemical defense research, Aberdeen

[13] D.T. Cronce, *chemical warfare agent decontamination foaming composition and method*, brevet n° US6376436B1, 2002

On peut également noter des études en laboratoire sur l'oxydation de simulants modèles soufrés en milieu micellaire ^[14] aqueux, constitué de chlorure de cétylepyridinium ou dans un solvant binaire (eau/formaldéhyde). Plusieurs compagnies ont produit des compositions oxydantes, citons le cas de *DuPont Chemical Corp* qui a commercialisé un gel oxydant OXONE[®] ^[15].

Le désavantage le plus important des traitements chimiques est que les produits organiques résultant doivent être détruits eux-mêmes soit par incinération soit par d'autres méthodes. Des réactions d'oxydation peuvent en effet conduire à une minéralisation complète des agents toxiques, mais un large excès d'oxydant est nécessaire ^[16].

- **Les procédés d'oxydation catalytique** sont capables de transformer tout composé contaminant de façon ultime en dioxyde de carbone et en eau (hors hétéro-atomes), sur un catalyseur d'oxydation approprié, activé thermiquement. Le procédé utilise l'air comme élément oxydant, qui est mélangé avec l'effluent à traiter et circule à travers un lit catalytique, à des températures variant entre 350 et 500°C ^[17]. Cependant, bien qu'il fonctionne à des températures raisonnables, ce procédé n'est pas rentable, puisqu'il ne permet de traiter que de très faibles concentrations de polluants chimiques et n'est ainsi utilisé que comme procédé de dépollution final et complémentaire comme le système CATOX (**Figure 4**). Notons également, que les catalyseurs les plus performants dans ce cas se trouvent sous forme de complexes organométalliques souvent sujets à des phénomènes de désactivation, voire de pertes de phase active.



Figure 4: le système CATOX (catalytic oxidation) est un système de traitement des flux d'air contaminé par oxydation catalytique breveté par Honeywell[®].

- [14] F. Gonzaga, B. Segues, E. Perez, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *Chimie Analytique et de l'environnement*, C. R. Acad. Sci. Paris, t.1, série II c, **1998**, 209
- [15] R.R. McGuire, D.C. Shepley, D.M. Hoffman, A. Alcaraz, E. Raber, *Oxidative decontamination*, environmental aspects of converting CW facilities to peaceful purposes, p. 67-73, **2002**, Kluwer academic publishers
- [16] A.V. Vorontsov, L. Davydov, E.P. Reddy, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *New J. Chem.*, 26 (**2002**) 732
- [17] (a) A. Balboa, J.A. Rossin, E. Weller, evaluation of catalytic materials for military air purification applications, army internal paper (b) C. Yul Cha, B. Braunberger, J. Wander, C. Yu-Wu, development of a low temperature catalytic oxidation system for destruction of chemical warfare agents, army internal paper.

- **La bioremédiation (ou oxydation biologique)**, c'est-à-dire l'élimination des agents toxiques par des microorganismes, a été également envisagée ^[18] et apparaît comme une approche très prometteuse qui montre des avantages par rapport à d'autres méthodes plus conventionnelles, notamment en termes d'impact sur l'environnement et de coût. Ainsi, différents systèmes cellulaires et enzymatiques ont été identifiés, efficaces pour l'ypérite ^[19] et pour les organophosphonates ^[20]. Ce procédé repose sur la dégradation, souvent par hydrolyse, des agents chimiques par l'intermédiaire de réactions cellulaires ou à base d'enzymes. Cependant, il est important de considérer les toxicités résiduelles, stockées à l'intérieur des cellules ou immobilisées sur les supports enzymatiques. De plus, aucun test en réacteur réel n'a pu démontrer la dégradation totale de l'agent chimique, de même que l'absence de toxicité résiduelle.

Des techniques couplées ont aussi été étudiées impliquant des traitements chimiques des composés, suivis de la biodégradation des produits de réaction.

- La littérature fait également état de procédés basés sur **l'oxydation par voie électrochimique** ^[21], générant des ions réactifs, tels que Ag^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , ... capables de réagir avec les composés organiques et de les oxyder. Ces procédés présentent le désavantage d'utiliser une consommation électrique considérable.

- **La décontamination par plasma à pression atmosphérique** a aussi été envisagée ^[22].

- **L'adsorption/décomposition** de polluants sur des oxydes métalliques a fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs années. Comme dans le cas de la catalyse d'oxydation et contrairement à l'utilisation, en très grande majorité, de décontaminants liquides, il s'agit ici d'une méthode impliquant des interactions entre une phase gazeuse à dépolluer et une phase solide. *Templeton et Weinberg* ont travaillé sur l'adsorption et la décomposition du diméthylmethylphosphonate (DMMP) sur des surfaces d'oxyde d'aluminium ^[23]. *Mitchell* a étudié la décomposition du DMMP sur Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 et Fe_2O_3 pour évaluer l'activité de ces

[18] W.E. Bentley, J.F. Bunnett, J.J. DeFranck, M. Von Fahnestock, M.V. Haley, S.P. Harvey, L. Issacson, J.J. Kilbane, J.E. Kolakowski, M.P. Labare, J.L. Ontiveros, J.R. Wild, scientific conference on chemical defense research, Aberdeen providing ground, (1994) 1133

[19] N. Itoh, M. Yoshida, T. Miyamoto, H. Ichinos, H. Wariishi, H. Tanaka, *FEBS Lett.* 412 (1997) 281

[20] E. Ghanem, F.M. Raushel, *Toxicology & Applied Pharmacology* 207 (2005) S459

[21] M.L. Hitchman, R.A. Spackman, F.J. Yusta, B. Morel, *Science and global security*, Vol. 6 (1997) 205

[22] M. Laroussi, *IEEE trans. Plasma Sci.* 30 (2002) 1409

[23] (a) M.K. Templeton, W.H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 97 (b) M.K. Templeton, W.H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 774

différents matériaux pour la décomposition d'organophosphonates ^[24]. Une oxydation catalytique ultérieure activée thermiquement à température relativement élevée (entre 350 et 500°C) est cependant souvent nécessaire pour obtenir une décomposition totale de l'agent chimique ^[25].

- Ces dernières années ont vu l'émergence de **nouveaux matériaux à base d'adsorbants**, en particulier les systèmes carbonés imprégnés, de type NaOH/CrO₃/C, V/C, RuCl₃/C,... Ces systèmes ont montré une conversion quasi-totale du sulfure de 2,2-dichlorodiéthyle (ypérite) en sulfoxydes et sulfones en 72h, le problème étant ici que certains produits de réaction peuvent eux-mêmes être toxiques, comme certains sulfones ^[26], cependant ils demeurent toujours moins toxiques que l'agent initial.

En revanche, les techniques basées uniquement sur **la mise en œuvre d'un adsorbant** (oxyde minéral ou matériau carboné) ne reposent que sur la faculté de stockage donc de récupération de l'agent chimique, ce qui nécessite un traitement ultérieur de dégradation. Ce traitement complémentaire est souvent basé sur la catalyse d'oxydation, voire une post-incinération. Un des problèmes majeurs est également la saturation de l'adsorbant conduisant à un relargage de la toxicité stockée, voire son éventuelle régénération.

L'**annexe II-1** résume quelques méthodes de dégradation d'agents chimiques de guerre avec leurs principaux avantages et inconvénients. L'**annexe II-2** propose une liste plus exhaustive et appliquée des techniques de décontamination.

1.2) La protection des individus

La décontamination chimique et biologique des textiles, tenues et vêtements est une préoccupation grandissante aussi bien dans les domaines civils que militaires. La protection de l'individu est généralement assurée, mais les agents sont absorbés par un média filtrant ou à la surface de la tenue, ce qui entraîne un risque potentiel. Il y a donc un intérêt à décontaminer les tenues sans intervention humaine afin d'éviter les risques de contamination croisées ou d'auto-contamination. Cette décontamination est nécessaire aussi bien en cas de situation brutale d'exposition à des agents chimiques et biologiques toxiques qu'en cas de situation

[24] M.B. Mitchell, V .N. Sheinker, E.A. Mintz, *J. Phys. Chem.* 101 (**1997**) 11192

[25] L. Cao, S.R. Regal, S.L. Suib, X. Tang, S. Satyapal, *J. Catal.* 194 (**2000**) 61

[26] (a) G.K. Prasad, B. Singh, M.V.S. Suryananrayana, B.S. Batra, *J. Hazard. Mater. B* 121 (**2005**) 159 (b) A. Sharma, A Saxena, B. Singh, M. Sharma, M.V.S. Suryananrayana, K. Ganeshan, K. Sekhar, K.K. Dwivedi, *J. Hazard. Mater. B* 133 (**2006**) 106 (c) A. Sharma, A Saxena, B. Singh, M.V.S. Suryananrayana, K. Ganeshan, K. Sekhar, K.K. Dwivedi, *Carbon* 44 (**2006**) 907

d'opérations de post-traitement. Dans le premier cas, les moyens de protection consistent à protéger directement les personnes susceptibles d'être exposées aux agents toxiques ; dans le second cas, il y a un risque de contamination durable induisant des risques de contamination secondaire et un danger pour les intervenants (personnel médical, décontamineurs, premiers intervenants...)

Concernant plus spécialement la protection des individus en cas d'exposition à des agents NBC, les principales méthodes existantes sont axées sur la protection de la peau et du système respiratoire et reposent sur l'utilisation d'une barrière de protection "passive". Des adsorbants puissants, tels que le charbon actif, sont incorporés dans les textiles destinés aux vêtements de protection NBC et agissent uniquement en tant que filtre adsorbant et/ou barrière pour empêcher le contact avec la peau.



Figure 5: Exemple d'une tenue de protection NRBC où une fine couche de polyuréthane imprégné de charbon actif a été incorporée au textile.

On peut noter les avancées récentes dans le domaine des membranes permselectives constituées de films organiques permettant une évacuation sélective de la vapeur d'eau (transpiration) tout en restant imperméable aux agents toxiques. Néanmoins, la vitesse d'évacuation de l'humidité au travers de ces membranes reste encore très faible, ce qui ne permet pas encore d'envisager leur utilisation sur des longues durées comme vêtement de protection. Il est important de noter également les progrès effectués avec une approche "nanomatériaux" dans le domaine des filtres ou des adsorbants associés aux tenues vestimentaires ; on peut citer, bien évidemment le charbon actif de plus en plus performant, mais également l'utilisation de nanofibres ou nanotubes de carbone pouvant être fonctionnalisés ^[27]. Il existe également des

[27] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Cata. B* 253 (2003) 337

crèmes de protection empêchant la pénétration et l'absorption des agents toxiques à travers la peau. Un gel oxydant a aussi été breveté [28].

Cependant, même si l'on reporte aussi dans la littérature des kits "actifs" de décontamination à utiliser lors d'une exposition NBC qui consistent, soit à mélanger des réactifs chimiques spécifiques (kits M258), soit à utiliser des solides adsorbants à base de matériaux fibreux ou de résines (kits M291), les principales méthodes restent des techniques de filtration-récupération-stockage des polluants, qui possèdent le désavantage de ne pas dégrader l'agent toxique qui reste en surface et engendrent ainsi un risque de contamination durable, dangereux pour les personnes amenées à les manipuler lors d'opérations de post-décontamination. Parmi les inconvénients, on note également les limites de capacité d'adsorption qui, lorsqu'elles sont dépassées ou lorsque la température augmente conduisent à un relargage du contaminant.

Il existe ainsi de nombreuses et différentes techniques chimiques, biologiques, physico-chimiques et non photocatalytiques pour détruire des agents chimiques, mais elles nécessitent toutes une intervention humaine et parfois du matériel lourd. La photocatalyse est une technique qui pourrait permettre une décontamination des agents toxiques sans action humaine. De plus, elle est plus respectueuse de l'environnement, n'entraînant pas la gestion d'importantes quantités d'effluents contaminés, de déchets ou de réactifs.

2) Travaux effectués sur la dégradation d'agents chimiques de guerre ou de leurs simulants par photocatalyse, état de l'art chronologique

2.1) Études de la dégradation photocatalytique d'agents chimiques en phase liquide sous activation UV-A

Une des premières études sur la dégradation par oxydation photocatalytique de composés organophosphorés a été publiée en 1990 par Gratzel et Harada [29], qui ont étudié la dégradation de différents pesticides, dont la composition chimique est connue comme proche de certains

[28] D.M. Koffman, R.R. McGuire, *Oxidizer gels for detoxification of chemical and biological agents*, patented US2002/0155949A1 (2002)

[29] (a) C.K. Gratzel, M. Jirousek, M. Gratzel, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375 (b) H. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Water Res.* 24 (1990) 375

agents chimiques. En 1993 *Krosley et Lu* ^[30] ont publié leurs travaux sur la dégradation en phase aqueuse de différents composés similaires au contact de TiO₂ déposé sur un substrat en verre. Par la suite *Hitchman et al* ^[31] publient, dès 1997, une étude relativement détaillée sur la faisabilité de la destruction d'armes chimiques par oxydation photocatalytique, dans une suspension de TiO₂ sous UV-A, de l'acide méthylphosphonique (MPA) comme agent simulant du fait de sa ressemblance avec les agents neurotoxiques sarin ou tabun. La même année *Cooper et al* ^[32] relèvent également la décomposition photocatalytique d'organophosphonates dans une suspension de TiO₂ ; les analyses cinétiques de la photodégradation du diméthylméthylphosphonate (DMMP) et du diéthylméthylphosphonate (DEMP) dans une solution aqueuse de TiO₂ montrent une minéralisation complète des produits, dans une large gamme de concentrations et de pH. En 1998 *Satyapal et al* ^[33] étudient la décomposition photocatalytique dans un réacteur cylindrique à température ambiante du DMMP sous flux sur un substrat en verre recouvert de TiO₂. Ils y décrivent la destruction du DMMP et la détection d'intermédiaires de réaction tels que le méthylméthylphosphonate ou l'acide méthylphosphonique. Le concept de régénération du catalyseur par lavage à l'eau y est aussi introduit. *Rusu et Yates Jr* ^[34] publient en 2000 un article relatif à l'adsorption et à la décomposition photocatalytique du DMMP sur TiO₂. Ils utilisent la spectroscopie infrarouge en transmission pour suivre l'évolution de la réaction dans différents domaines de température et proposent différentes configurations pour l'adsorption du DMMP sur TiO₂ (**Figure 6**).

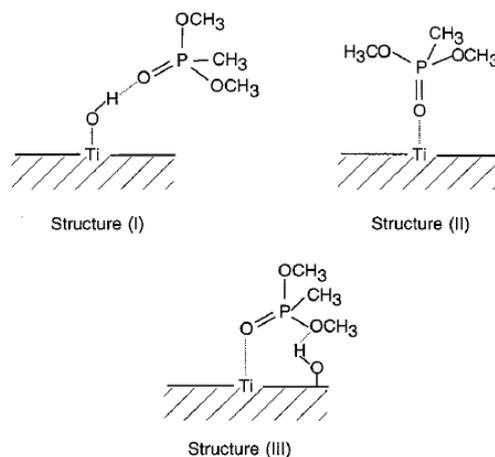


Figure 6: Différentes configurations possibles pour l'adsorption du DMMP à la surface de TiO₂. ^[32]

- [30] (a) Krosley, D.M. Collard, J. Adamson, M.A. Fox, *J. Photochem. Photobiol. A* 69 (1993) 357 (b) M.C. Lu, G.D. Roam, J.N. Chen, C.P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A* 76 (1993) 103
- [31] M.L. Hitchman, R.A. Spackman, F.Y. Yusta, B. Morel, *Science & global security* 6 (1997) 205
- [32] K.E. O'Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguilar, D.V. Kalen, W.J. Cooper, *J. Photochem. Photobiol. A* 107 (1997) 221
- [33] T.N. Obee, S. Satyapal, *J. Photochem. Photobiol. A* 118 (1998) 45
- [34] C.N. Rusu, J.T. Yates Jr, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 12292

Une première synthèse sur les différentes voies de destruction de simulants d'agents chimiques de guerre par photocatalyse est proposée par *Vorontsov et al* en 2002 ^[35].

Des simulants tels que le diméthylméthylphosphonate (DMMP), le diéthylphosphoramidate (DEPA), le pinacolylméthylphosphonate et le butylaminoéthanethiol (BAET) ont été testés par traitement photocatalytique ou sono-photocatalytique. En phase liquide, une minéralisation complète de ces composés a été observée dans une suspension de TiO₂ à la fois dans le cas de traitements simultanés d'ultrasons et d'irradiation UVA, et dans le cas d'illumination UVA seule. Une comparaison des deux techniques a montré que la sonication accélère la minéralisation pour le DMMP. Des produits organiques volatils et non-volatils (restés adsorbés sur le matériau) ainsi que des ions inorganiques ont été détectés durant la dégradation photocatalytique. La dégradation de ces trois composés phosphorés a montré des produits finals tels que des ions phosphates, sulfates, nitrates et de l'ammoniac. Différents mécanismes de dégradation ont été proposés pour le DMMP et le DEPA.

Cette première synthèse bibliographique montre largement la faisabilité du principe de photocatalyse pour la destruction d'agents chimiques de guerre en phase aqueuse. L'optimisation des conditions de dégradation est toutefois nécessaire pour afficher un rendement quantique intéressant.

En 2004 l'équipe russo-américaine *Kozlova, Smirniotis et Vorontsov* publie un comparatif de l'oxydation photocatalytique de quatre organophosphonates dans une suspension aqueuse de TiO₂ ^[36]. L'utilisation de la GC-MS a permis de détecter les intermédiaires de réaction, obtenus via deux modes de dégradation différents selon le type de groupements fonctionnels présents dans la molécule, permettant d'établir ainsi des mécanismes probables de réaction.

Kozlova et Vorontsov ont travaillé conjointement sur la minéralisation d'organophosphonates sur TiO₂ modifié par un métal noble et traité à l'acide sulfurique ^[37]. Des photocatalyseurs ont été obtenus par dépôt de particules de platine et de palladium sur du TiO₂ P25 Degussa ^[38]. L'activité la plus élevée a été obtenue pour 1% massique Pt/P25. *Vorontsov, Charvy et Lion* ont travaillé sur la destruction d'un thiosulfonate, le DAMT, qui a la particularité d'avoir une structure et un potentiel d'ionisation proche de ceux de l'agent chimique VX ^[39]; la dégrada-

[35] A.V. Vorontsov, L. Davydov, E.P. Reddy, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *New J. Chem.* 26 (2002) 732

[36] E.A. Kozlova, P.G. Smirniotis, A.V. Vorontsov, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 503

[37] E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, *Appl. Catal. B* 63 (2005) 114

[38] TiO₂ P25 Degussa, souvent utilisé comme photocatalyseur de référence, composé de 20% de TiO₂ de structure rutile et 80% de TiO₂ de structure anatase

[39] A.V. Vorontsov, C. Charvy, C. Lion, *Topics in catalysis* 35 (2005) 245

tion photocatalytique du DAMT (diisopropylaminoéthyl-4-méthylbenzenethiosulfonate) dans une suspension de TiO_2 dans l'acétonitrile y est observée jusqu'à une conversion maximale de 60%. Le panel de produits détectés a permis de suggérer des mécanismes de photolyse et de dégradation photocatalytique relativement complexes.

Habibi et *Vosooghian* se sont intéressés aux sulfures organiques comme polluants en solution ^[40]. L'étude de l'élimination de quatre polluants, le sulfure de méthylphényle, le méthyle benzimidazole, le propyl benzimidazole et le 3-propenyl benzimidazole, a été conduite dans une suspension aqueuse de TiO_2 sous illumination UVA. L'effet de différents paramètres comme le solvant, le taux d'oxygène, le pH, a été étudié. L'activité photocatalytique du TiO_2 (rutile) a été trouvée bien meilleure que celle de ZnO ou de TiO_2 (anatase) durant ces expériences.

2.2) Études de la dégradation photocatalytique d'agents chimiques en phase gazeuse

Les équipes russo-franco-américaines de *Vorontsov*, *Lion* et *Smirniotis* ont travaillé pendant un certain nombre d'années et de façon commune sur la destruction photocatalytique en phase gazeuse d'agents chimiques de guerre. En 2001, ils s'intéressent à la destruction du sulfure de diéthyle sur TiO_2 ^[41]. Ils constatent une désactivation du TiO_2 durant la photodégradation de ce gaz pour une concentration de 100 ppm, due à l'empoisonnement du photocatalyseur par les produits de la réaction soufrés. Ils abordent aussi les cinétiques et les différents mécanismes possibles (rupture de liaisons par oxydation,...), l'identification et l'analyse des produits de réaction et les modifications à apporter pour réduire le phénomène de désactivation et augmenter l'efficacité du procédé, telles que la modification de la surface du catalyseur par sulfatation ou encore l'utilisation couplée d'ultrasons et de la photocatalyse.

Ces mêmes auteurs étudient aussi la dégradation photocatalytique du 2-phénéthyl-2-chloroéthyl sulfure, simulant de l'ypérite, en phase gazeuse (et aqueuse) ^[42]. La détection de produits volatils et non volatils, des intermédiaires et des produits de surface, permet aux auteurs de proposer un schéma de dégradation complet. En 2003 différentes études concernant des simulants, le sulfure de diéthyle, le sulfure de 2-chloroéthyle et le diméthylméthylphosphonate sont focalisées sur l'aspect cinétique de la réaction, ainsi que sur la désactivation du

[40] M.H. Habibi, H. Vosooghian, *J. Photochem. Photobiol. A* 174 (2005) 45

[41] A.V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis, *Appl. Cata. B* 32 (2001) 11

[42] A.V. Vorontsov, A.A. Panchenko, E.N. Savinov, C. Lion, P.G. Smirniotis, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 5261

catalyseur ^[43]. De nouveaux paramètres sont aussi étudiés comme la géométrie du réacteur, l'utilisation d'ultrasons... Vorontsov et Trubitsyn s'intéressent, en 2004, à l'hydrolyse catalytique et l'oxydation photocatalytique en phase gaz du diméthylméthylphosphonate ^[44]. Les produits de l'hydrolyse et de l'oxydation sur TiO₂ y ont été identifiés et quantifiés à différents taux d'humidités relatives et pour différentes concentrations en DMMP. En 2005, leur étude sur la décomposition en phase gaz du DMMP sur du TiO₂ de structure anatase à température ambiante ^[45], montre que la destruction complète du DMMP gazeux a été réalisée uniquement à des faibles concentrations. Cependant, une augmentation du taux d'humidité de 1 à 50% a significativement amélioré la conversion. Moss, Szczepankiewicz, Park et Hoffmann publient, en 2005, une étude de l'adsorption et de la photodégradation du DMMP gazeux sur une surface de TiO₂ irradiée par des UVA ^[46]. Ils y réalisent une étude cinétique et obtiennent des informations sur les sites spécifiques d'adsorption du DMMP, ainsi que sur l'empoisonnement du catalyseur. Cantau et al ^[47] ont aussi étudié la dégradation de composés soufrés tels que le sulfure de diméthyle (DMS) ou le disulfure de diméthyle (DMDS) sur un matériau photosensibilisé (*i.e.* anthraquinone sur une matrice en silice) sous lumière visible, en milieu confiné et en absence d'humidité. Cette activité a été comparée à celle de TiO₂. L'étude des produits de réaction a montré une minéralisation incomplète du DMS principalement due à l'absence d'humidité et une désactivation due à la formation d'intermédiaires de réaction tels que des sulfones, des sulfoxydes ou des disulfures.

2.3) Autres études de dégradation photocatalytique d'intérêt particulier

Une nouvelle approche de la destruction d'un simulant d'agent chimique de guerre, le diisopropyl méthylphosphonate (DIMP), est proposée par Sagatelian et al par une technique dite "adsorb & shuttle" ^[48]. Cette approche est basée sur la construction de sites de reconnaissance moléculaire insérés dans des domaines inertes proches des vicinalités des phases constituant les sites photoactifs. Ces sites adsorbent ("adsorb") les molécules de DIMP et les "transportent" ("shuttle") sur les sites photoactifs où la dégradation s'opère. Une amélioration d'un facteur presque 6 a été obtenue pour une structure faite d'alternance de couches de TiO₂ et de sites de reconnaissance avec de l'or. Cette nouvelle technique ne permet pas uniquement

[43] (a) D.V. Kozlov, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, E.N. Savinov, *Appl. Cata. B* 42 (2003) 77 (b) A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, C. Lion, P.G. Smirniotis, *Appl. Cata. B* 44 (2003) 25 (c) A.V. Vorontsov, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *J. Cata.* 220 (2003) 414 (d) Y.C. Chen, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2 (2003) 694 (e) J. Zhou, K. Varazo, J.E. Reddic, M.L. Myrick, D.A. Chen, *Analytica Chimica Acta* 496 (2003) 289

[44] D.A. Trubitsyn, A.V. Vorontsov, *Mendeleev Commun.* (2004) 197

[45] D.A. Trubitsyn, A.V. Vorontsov, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21884

[46] J.A. Moss, S.H. Szczepankiewicz, E. Park, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19779

[47] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, *Catal. Today* 122 (2007) 27

[48] Y. Sagatelian, D. Sharabi, Y. Paz, *J. Photochem. Photobiol. A* 174 (2005) 253

d'augmenter le taux de conversion, mais aussi d'induire la photodégradation de manière préférentielle et sélective.

Une amélioration de la dégradation photocatalytique par "dopage" du TiO₂ a été publiée par *Kato*. Dans ce cas, la dégradation photocatalytique de composés sulfurés (H₂S et CH₃SH) a été significativement augmentée d'un facteur respectivement 7 et 14, par photodéposition d'argent sur du TiO₂ [49]. Les atomes de soufre sont oxydés en ions sulfates et accumulés sur le matériau, sans que l'activité du système TiO₂/Ag n'en soit affectée, même lorsque la quantité de H₂S décomposé excède 9 fois la quantité d'argent déposée. Ces résultats ont indiqué que l'argent déposé n'était pas un réactif mais un co-catalyseur. L'équipe de *Anderson* a également publié en 2005 une étude sur la dégradation photocatalytique du sulfure d'hydrogène [50]. Une analyse des effluents gazeux par GC-MS et des produits de surface par XPS a montré que H₂S était oxydé en SO₄²⁻ sans produire d'intermédiaires gazeux détectables. Une étude plus originale de la décontamination du sulfure de 2-chloroéthyl éthyle utilisant des nanofibres de titanate, a été conduite par *Kleinhammes, Wagner, Kulkarni, Jia, Zhang, Qin et Wu* [51]. La grande surface spécifique due à la morphologie unidimensionnelle des titanates permet l'adsorption rapide du contaminant alors que les molécules d'eau, composants intrinsèques des nanofibres de titanate, sont à l'origine de la réaction. Une étude de la dégradation photocatalytique du sulfure de diméthyle (DMS) dans une large gamme de concentrations, de temps de résidence du gaz et d'humidité relative utilisant du TiO₂ Dégussa P25 a été réalisée par *Demeestere, Dewulf, De Witte et Van Langenhove* [52]. Cette étude a permis d'approfondir plusieurs points : des effets bénéfiques des conditions de réaction sur l'efficacité, la désactivation du catalyseur et la distribution des produits de réaction ont été mis en évidence. Enfin, *Demeestere, Dewulf, Ohno, Salgado et Van Langenhove* relèvent la dégradation photocatalytique du trichloréthylène et du sulfure de diméthyle en phase gaz sur du TiO₂ modifié, irradié par de la lumière visible [53]. Tous ces catalyseurs montrent un déplacement d'absorbance dans le visible vers des longueurs d'onde plus élevées (par rapport au catalyseur référence P25 Dégussa, jusqu'à 620nm). Contrairement au TiO₂ P25, ces catalyseurs ont montré une activité photocatalytique pour une irradiation dans le bleu (400-460nm) et le jaune (480-720nm).

[49] S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Appl. Cata. B* 57 (2005) 109

[50] S. Kataoka, E. Kee, M.I. Tejedor, M.A. Anderson, *Appl. Cata. B* 61 (2005) 159

[51] A. Kleinhammes, G.W. Wagner, H. Kulkarni, Y. Jia, Q. Zhang, L.C. Qin, Y. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 41 (2005) 81

[52] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, *Appl. Cata. B* 60 (2005) 93

[53] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, *Appl. Cata. B* 61 (2005) 140

Des études plus récentes de *Kiselev et al* ont montré, en 2006, l'adsorption et la dégradation photocatalytique du DIFP (diisopropyl fluorophosphate) et du DMMP sur du TiO₂ de structure rutile, en utilisant une illumination solaire ^[54]. Récemment, une étude de décontamination photocatalytique a aussi été menée sur agents réels (soman, sarin, yperite,...) sous illumination UV-A ^[55] et sur certains simulants ^[56]. Ces études ont montré une dégradation totale de vapeurs d'agents chimiques sous illumination UV-A. De plus, une modification de la surface, induite par une sulfatation du TiO₂, permet d'obtenir une acidité de surface et une proportion de groupements hydroxyles plus élevées, augmentant ainsi considérablement l'activité photocatalytique. Les laboratoires de recherches ont bien sûr contribué fortement aux progrès réalisés dans le domaine de la décontamination d'agents chimiques par photocatalyse d'oxydation ^[57].

De manière générale, hormis quelques rares études menées pour une activation dans le visible, la grande majorité des travaux relatifs à la dégradation photocatalytique d'agents chimiques de guerre ou de molécules modèles en phase liquide ou gazeuse concerne une activation dans le proche UV (UVA). De plus, à notre connaissance aucune étude n'a été menée sur la décontamination photocatalytique d'agents chimiques de guerre utilisant une morphologie nano-tubulaire.

3) Matériels en dotation

Nous avons vu précédemment que, face au problème de contamination chimique, les techniques sont nombreuses et ont fait l'objet de nombreuses recherches, mais les moyens utilisés actuellement sur le terrain sont beaucoup plus restreints. Le **Tableau 3** propose un état des lieux de ces techniques en fonction du type d'alerte.

-
- [54] A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A.E.C. Palmqvist, L. Osterlund, *J. Photochem. Photobiol. A* 184 (2006) 125
[55] G-M. Zuo, Z-X. Cheng, G-W. Li, W-P. Shi, T. Miao, *Chem. Engin. J.* 128 (2007) 135
[56] S. Tan, G. Zhang, H. Xi, D. Xu, X. Fu, X. Wang, *Catal. Lett.* 122 (2008) 106
[57] N. E. Zander, E. Kowalski, A.M. Rawlett, J.A. Orlicki, *US Army research laboratory*, report n° ARL-TR-4133, 2007

Type de décontamination	Produit utilisé	Composition	Agents toxiques	Moyens mis en œuvre
immédiate	Poudre absorbante	Poudre Clarsol ATC (at-tapulgit)	Tous toxiques	Gants pour équipement individuel
opérationnelle	SDCM M1	Soude 2% diéthylentriamine 70% méthylcellosolve 28%	Tous toxiques	Appareil de 2.5L
approfondie	SDCM F2	Hypochlorite de Ca 10% agent mouillant 0.1% eau 89.9%	Yperite, VX	Appareil de 12L Remorque de 600L
approfondie	SDCM F3	Soude 5% agent mouillant 0.1% eau 94.9%	Agents G	
approfondie	Eau chaude sous pression	Eau	Tous toxiques	VLRA NBC FAR avec sanijet Karcher 1200 (armée de l'air)

Tableau 3: matériel en dotation actuellement dans l'armée française.

3.1) Les systèmes de décontamination portables

L'appareil de décontamination chimique d'urgence de 2.5L, modèle F1 :

Cet appareil est destiné à la décontamination chimique des véhicules, de l'armement et de l'équipement de bord. Il agit par action chimique par pulvérisation de la solution décontaminante. La pulvérisation fine obtenue permet de décontaminer une surface de 5m² souillée par des agents chimiques vésicants ou organophosphorés (sarin, VX...). La composition de la solution décontaminante SDCM M1 est présentée dans le **Tableau 3**.

Appareil de décontamination de 12L :

Cet appareil est destiné à la décontamination chimique approfondie des petits véhicules, du matériel et des vêtements de protection imperméables. Il agit par action chimique d'une solution décontaminante par pulvérisation sur la zone contaminée. La composition chimique de la solution dépend de la nature de l'agent chimique à traiter : SDCM F2, s'il y a contamination par yperite ou VX, et SDCM F3 dans le cas d'une contamination par les agents G. Les compositions commerciales de ces produits sont présentées dans le **Tableau 3**.

3.2) Les systèmes de décontamination motorisés

Différents systèmes de décontamination motorisés sont actuellement en dotation pour la décontamination approfondie du gros matériel et des locaux (VLRA NBC, SDA) ou encore dans l'aviation (SYMODA).



Figure 7: Système de décontamination approfondie (SDA) en action lors d'un exercice de décontamination d'un char Leclerc.

3.3) Les systèmes de décontamination des personnels

Gant de décontamination chimique immédiate :

Ce gant est réalisé par thermo-soudure de deux tissus en étamine de coton sur une pellicule de polyéthylène. Une face du gant comprend deux compartiments de poudre décontaminante (poudre Clarsol type montmorillonite ou bentonite), l'autre face est en tissu éponge pour l'essuyage. Ce gant ne fait qu'absorber le toxique et ne le détruit pas. Le gant est enfilé sur une main, on poudre en tapotant avec la face poudreuse, on laisse agir 30 secondes puis on essuie avec la face éponge. La surface décontaminable avec ce gant est de l'ordre de 4m².

3.4) Les tenues de protection

Les tenues de protection NBC actuelles ont beaucoup évolué depuis les prémices de cette nouvelle forme d'attaque. D'un simple chiffon imprégné d'une solution alcoolisée à l'utilisation de composites micrométriques voire nanométriques, la protection individuelle est devenue un objet de recherche et de développement nécessaire.

Les tenues de type TLD (tenue légère de décontamination) assurent la protection contre les agents toxiques chimiques liquides ou gazeux. Les vêtements de cette sorte sont imperméables, c'est-à-dire que les agents chimiques de guerre ne peuvent pas passer au travers, mais malheureusement l'eau évaporée par transpiration ne peut être évacuée que très lente-

ment. En conséquence, le port prolongé de tels vêtements est très limité, tout particulièrement sous des climats chauds ou humides.

Les tenues filtrantes de type T3P (tenue de protection à port permanent) ou TOM (Tenue Outre Mer) ont été conçues pour réduire la charge thermique, et une fine couche de polyuréthane imprégné de charbon actif a été incorporée au textile. Une telle couche de charbon actif permet à la fois l'évacuation de la vapeur d'eau libérée par le corps au travers du vêtement, et l'adsorption des vapeurs d'agents toxiques. Ces tenues sont testées pour résister 24h en atmosphère contaminée et 1 mois en conditions normales.

Il existe ainsi différents substrats à protéger, avec des niveaux de priorité et d'urgence nécessaires pour gérer au mieux une crise lors d'une attaque chimique. Les techniques de décontamination actuelles mises en œuvre demandent cependant une mobilisation humaine et technique très importante, et un accès à des systèmes simplifiés serait un grand avantage pour les personnels de terrain.

Chapitre III :
La photocatalyse hétérogène
et le dépôt de nanoparticules sur différents substrats

Ces quinze dernières années, les procédés photocatalytiques ont offert une voie alternative à de nombreuses méthodes "classiques" et montrent une grande diversité d'application dans différents domaines. L'utilisation de semi-conducteurs à large bande en photocatalyse est devenue une technologie des plus attractives pour le traitement de polluants et autres produits nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader une multitude de produits inorganiques et organiques en phase gazeuse, aqueuse ou immobilisés sur des substrats. Différents oxydes et sulfures ont été utilisés : TiO_2 , MgO , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc. Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le dioxyde de titane TiO_2 de structure anatase. Ce matériau a montré ses premières applications en laboratoire en 1972 quand *Fujishima* et *Honda* ont remarqué, sous illumination UV-A, la décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 [58]. Cet événement a marqué une nouvelle ère dans la catalyse et plus précisément dans la photocatalyse hétérogène. En 2001, une revue comporte plus de 1700 références sur le sujet [59]. Le grand intérêt de la photocatalyse sur TiO_2 est que cette technique est générique, non sélective ne dépendant ni de la structure, ni des propriétés physico-chimiques des produits à dégrader ou à oxyder. Depuis, de nombreux efforts ont été effectués pour comprendre les processus fondamentaux et augmenter l'efficacité photocatalytique de TiO_2 , mais également pour mettre au point des photocatalyseurs activables par la lumière visible. Ce dernier point fait partie d'un des challenges de la photocatalyse dans les années à venir, consistant à utiliser directement la lumière solaire.

1) Le principe de la photocatalyse sur TiO_2

La photocatalyse est définie comme "une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière. Le photocatalyseur est impliqué dans la transformation chimique des réactifs adsorbés mais en ressort inaltéré" [60]. Cette technique permet donc, simplement énoncée, d'accélérer des réactions chimiques en présence de lumière et d'un solide approprié. En utilisant l'énergie lumineuse, les photocatalyseurs engendrent la formation d'intermédiaires de réaction capables d'oxyder des substances organiques ou d'engendrer la décomposition des composés inorganiques. Contrairement aux réactions

[58] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37

[59] DM Blake: Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air (NREL/TP-510-31319), National renewable energy laboratory, Golden, Colorado, USA. (2001)

[60] Traduction de: N. Serpone, V. Emeline, *International J. Photoenergy* Vol. 4 (2002)

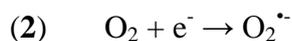
photochimiques, les réactions photocatalytiques nécessitent l'adsorption des réactifs sur un matériau activé par la lumière.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit d'abord dans le volume puis à la surface des particules du semi-conducteur. Cinq étapes majeures peuvent schématiser ce processus :

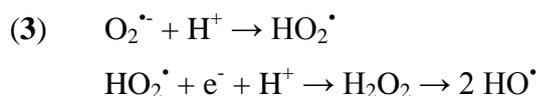
1. **Adsorption** des molécules en surface des particules activées par la lumière.
2. **Production de paires – électron / lacune positive** ^[61] dans le volume de la particule : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à large bande interdite. Si le solide est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, un électron peut passer de sa bande de valence à une orbitale vacante de sa bande de conduction. Il y a alors éjection d'un électron vers la bande de conduction et par conséquent création d'une lacune électronique (ou trou h^+) au niveau de la bande de valence. (éq.1)



3. **Transfert des charges photogénérées (e^- et h^+) vers la surface** de la particule : la durée de vie des paires (h^+/e^-) est de quelques nanosecondes et leurs recombinaisons s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut éviter au maximum les recombinaisons de ces charges photogénérées. Ceci est rendu possible par le transfert, le piégeage et la séparation de ces charges vers des niveaux d'énergies intermédiaires (défauts de structure, dopages...) ou grâce à la présence d'autres composés.
4. **Réactions d'oxydation et de réduction** : les charges créées peuvent migrer à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ (éq.2).

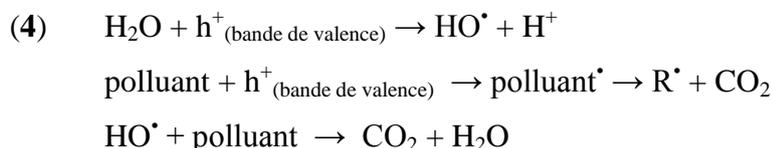


Il peut s'en suivre la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène, décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle HO^{\bullet} . (éq.3)



[61] Aussi appelé "trou", il s'agit d'une lacune électronique créée dans la bande de valence du TiO_2

Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou directement les composés organiques, ce qui conduit à des espèces radicalaires très oxydantes (surtout OH[•]) [62] pouvant oxyder les molécules organiques adsorbées à la surface du semi-conducteur, jusqu'à minéralisation complète en CO₂ et H₂O. (éq.4)



5. Désorption des produits de réaction (CO₂ et H₂O)

La **Figure 8** schématise les différents processus impliqués dans l'acte photocatalytique.

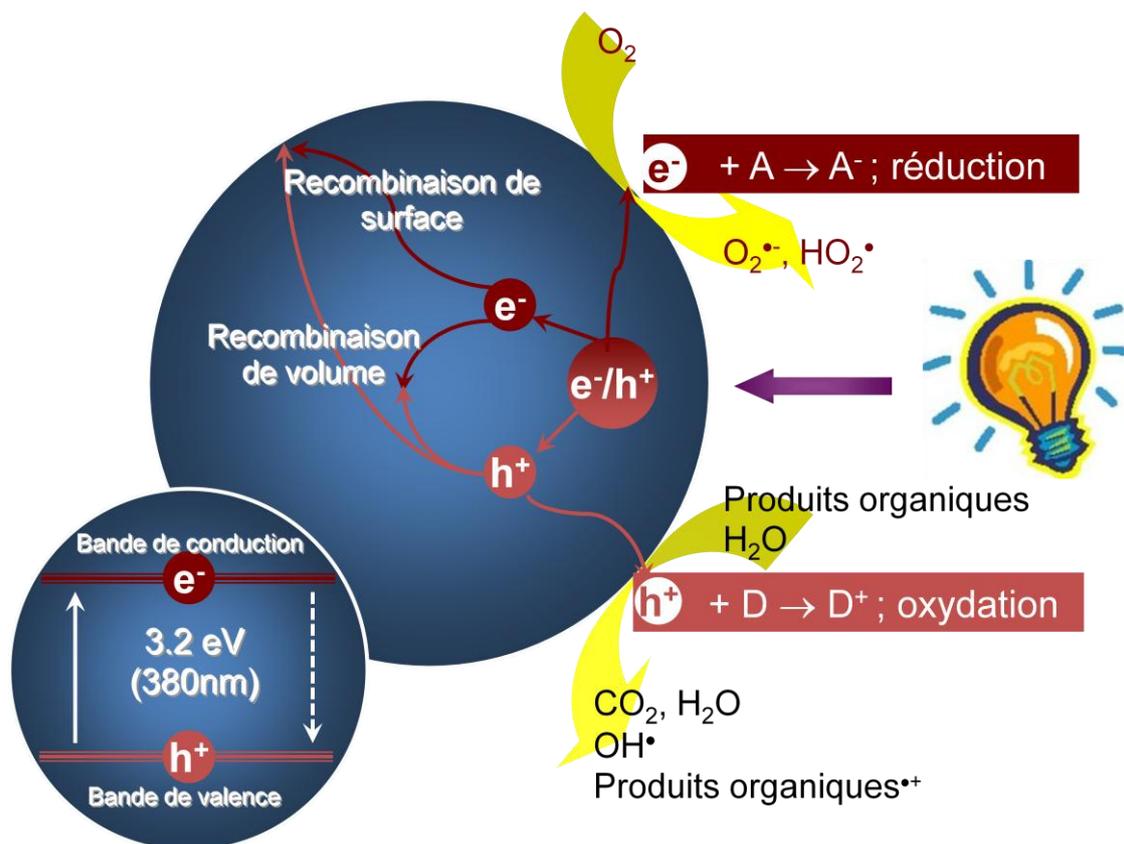


Figure 8: schéma de principe du mode d'action d'une particule de TiO₂ anatase, activée dans le proche UV(A).

[62] (a) M. Anpo, T. Shima, Y. Kubokawa, *Chem. Lett.* (1985) 1799 (b) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 475

2) Le dioxyde de titane TiO₂ et ses polymorphes

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Il s'agit du matériau le plus actif pour la dégradation de polluants. Il présente de nombreux avantages : de nature stable en milieu aqueux et à l'air, peu onéreux, non toxique ^[63], il présente la meilleure photoactivité à température et pression ambiante et ne nécessite l'ajout d'aucun additif.

2.1) Contexte historique

Le dioxyde de titane est aussi et avant tout un pigment blanc produit depuis le début du XX^{ème} siècle et omniprésent dans une majorité de produits communs. Avant la découverte de son activité photocatalytique, ce colorant a été largement utilisé en tant qu'additif pour fabriquer des produits aussi divers que du papier, des plastiques (opacifiants), du rouge à lèvres, du dentifrice ou des produits pharmaceutiques (excipient pour comprimés et gélules). C'est aussi le pigment de remplacement des formulations de peintures, en remplacement des oxydes de plomb très toxiques. Sa production annuelle est d'environ 4 millions de tonnes ^[64]. Dès 1929, *Keidel* découvre le phénomène photocatalytique induit par des particules de TiO₂ par l'intermédiaire de la décomposition de certains additifs dans les peintures contenant ce pigment ^[65], alors que *Mashio et al* reportèrent, en 1956, une série de travaux sur "l'auto-oxydation par TiO₂" ^[66]. *Haufe* publie, en 1964, pour la première fois l'oxydation du CO sur ZnO sous illumination. On pourra encore citer *Teichner* (Lyon, France), *Stone* (Angleterre) ou *Cunningham* (Irlande), qui ont travaillé sur l'oxydation partielle de composés organiques. Cependant, à l'époque l'activité photocatalytique de TiO₂ n'a eu qu'un succès partiel et peu de travaux ont vu le jour. Il faudra attendre le début des années 80 et une crise pétrolière pour se rendre compte de l'enjeu de cette technique en tant qu'alternative comme nouvelle source d'énergie primaire.

2.2) L'approche nanomatériaux

L'histoire des *nanoparticules* de dioxyde de titane date des années 1970 quand le premier brevet sur la préparation de ce matériau a été déposé au Japon. Pourtant, les connaissances et propriétés de ces poudres en termes de pureté, de distribution de tailles de particules et de

[63] Des études portant sur la taille des particules de dioxyde de titane ont montré que TiO₂ était inerte chez l'animal et l'homme pour les microparticules cristallines (d>200nm). Le cas des nanoparticules est toujours en discussion au sein de la communauté scientifique.

[64] W. Dab, NanoForum, 8 Novembre 2007, Paris (France)

[65] E. Keidel, *Farben-Zeitung*, 34 (1929) 1242

[66] S. Kato, F. Mashio, Abstr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan (1956) p.223

leurs formes étaient encore insatisfaisantes. Plusieurs procédés ont été développés durant les années 1980 par des fabricants de pigments comme Ishihara, Tioxide ou Kemira. Il a été montré que les propriétés des poudres de TiO_2 ultrafines de tailles nanométriques diffèrent considérablement des particules de TiO_2 conventionnelles (**Figure 9**). Ce phénomène, appelé effet de taille quantique, va principalement entraîner les effets suivants : (a) variation (élargissement) de la bande interdite, et par conséquent déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus petites (aussi appelé *blue shift*), (b) déplacement des limites de bande résultant en une augmentation du potentiel d'oxydation. Ces effets peuvent apparaître à cause des confinements physiques des électrons et trous, typiquement entre 5 et 25nm^[67] ; néanmoins les gammes de taille induisant des effets quantiques restent encore très controversées dans la littérature^[68].

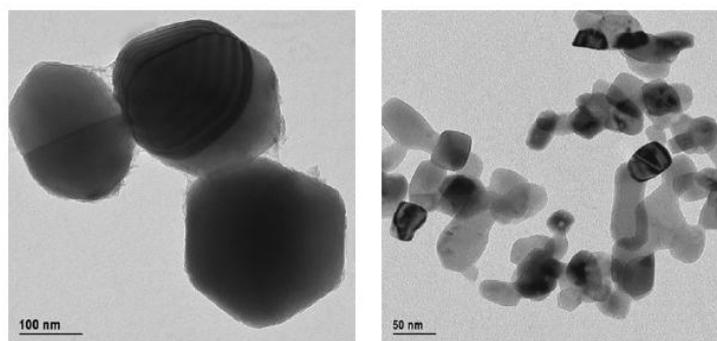


Figure 9: images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO_2 pigmentaire très peu actives photocatalytiquement (à gauche), et sous forme de nanoparticules photocatalytiques (à droite).^[69]

On peut également relever que la diminution de la taille des particules de TiO_2 conduit à une augmentation du rapport surface/volume, bénéfique à l'augmentation de la surface spécifique et à l'adsorption des réactifs, ainsi qu'à l'augmentation des vitesses de transfert de charge vers la surface, mais augmentant de ce fait les probabilités de recombinaison de charge de surface^[70]. C'est une des raisons pour lesquelles il existe un optimum pour la taille nanométrique des particules photocatalytiques.

2.3) Structures cristallographiques et morphologies

Le dioxyde de titane existe cristallographiquement sous forme d'octaèdres TiO_6 , s'enchaînant en partageant des arêtes et sommets. Le dioxyde de titane se présente sous différents arrange-

[67] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (eds.), *Photocatalytic purification and treatment of water and air* (Elsevier, New York, **1993**) p.39

[68] (a) D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.* 1 (**1999**) 439 (b) D.W. Bahnemann, *Israel J. Chem.* 33 (**1993**) 115

[69] N.S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, *Polym. Degrad. Stabil.* 93 (**2008**) 1632

[70] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S.A. Evoy, *J. Nanopart. Res.* 1 (**1999**) 439

ments cristallins mais est principalement étudié sous deux formes "actives" photocatalytiquement: l'anatase et le rutile, formes cristallographiques différant de part leur distorsion et assemblage entre octaèdres (**Figure 10**). Dans les deux cas, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. La brookite forme une troisième configuration souvent rencontrée mais très peu active photocatalytiquement.

Le rutile, forme la plus abondante, thermodynamiquement stable, tire son nom de sa couleur rouge, naturellement la plus typique. La structure rutile peut être décrite comme résultante d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommet ménageant ainsi des tunnels à section carré.

La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne en zigzag. L'association des chaînes par mise en commun de sommets constitue des feuillets dans le plan (001). Enfin les couches s'associent par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel. Dans l'anatase, les octaèdres sont significativement distordus, avec une distance Ti-Ti plus importante, et une distance Ti-O plus faible que dans le rutile.

La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.969\AA pour le rutile ^[71] et 1.930\AA pour l'anatase ^[72]. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile>brookite>anatase, l'anatase étant la moins compacte des trois. Ces dissimilitudes dans les paramètres de maille sont la cause des différentes densités massiques et de structures électroniques entre ces deux formes de TiO_2 .

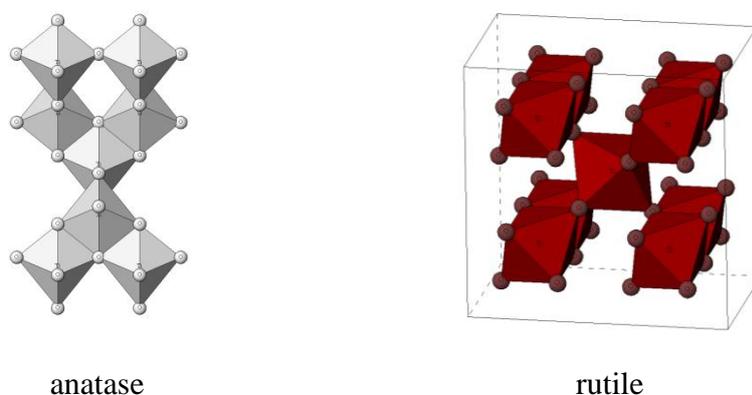


Figure 10 : Les phases TiO_2 anatase et rutile.

[71] S. Anderson, A.D. Wadsley, *Nature (London)* 211 (1966) 581

[72] D.T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708

D'autres formes allotropiques peuvent être obtenues ($TiO_2(B)$), mais dans des conditions pression/température bien plus élevées comme le $TiO_2(H)$ de structure similaire à PbO_2 et $TiO_2(H)$ de structure hollandite.

2.4) Morphologies unidimensionnelles : nanotubes à base d'oxyde de titane

Depuis quelques années, il y a un intérêt croissant pour des morphologies unidimensionnelles comme les nanotubes, les nanofibres ou encore les nanofils de titanates ou de TiO_2 . Ces structures, de forme cristallographiques différentes et variées, souvent controversées pour certaines d'entre elles, sont appelées "unidimensionnelles". Elles se présentent avec l'une des dimensions (la longueur) largement plus développée que les deux autres ; parmi les morphologies les plus étudiées, on peut citer les nanotubes. Ces nanotubes montrent un intérêt tout particulier en raison de leurs propriétés intrinsèques spécifiques de par leur structure tubulaire. Ce matériau unidimensionnel engendre un rapport surface/volume important qui donne accès à une surface spécifique et à des capacités d'adsorption importantes, mais aussi des propriétés de transport électronique accrues, principalement dues à un effet quantique de confinement [73]. Cette délocalisation de charges à travers la tubulure des couches de titanates unidimensionnelles augmente par conséquent la séparation spatiale des charges photogénérées, ce qui réduit leurs probabilités de recombinaison. Ces nanostructures, de par l'absence de microporosité, permettent aussi de réduire le phénomène de limitation diffusionnelle qui peut concerner à la fois les réactifs et les produits de réaction.

De nombreux efforts sont déployés actuellement pour synthétiser des nanotubes de titanates ou de TiO_2 parmi lesquels les méthodes "template" [74], le procédé sol-gel [75], l'oxydation anodique [76] ou encore un traitement hydrothermal. Parmi les méthodes en pleine expansion actuellement, on trouve principalement les synthèses hydrothermales et par anodisation.

Différentes structures, largement débattues, ont ainsi été reportées lors de la formation de nanotubes par voie hydrothermale:

- anatase TiO_2 [77]
- lepidocrocite $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ ($x \sim 0.7$, \square : trou) [78]

[73] (a) G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 5 (2005) 191

[74] P. Hoyer, *Langmuir* 12 (1996) 1411

[75] M.H.T-Kasaga, A. Hosen, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160

[76] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Fortville, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* 27 (1997) 629

[77] (a) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307

[78] (a) R. Ma, Y. Banda, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 577 (b) R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6210

- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 / \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 / \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[79]
- $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 / \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}) / \text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ^[80]

La synthèse de ces nanostructures par voie hydrothermale consiste en un processus de dissolution/recristallisation sous formes de nanofeuillets de titanates d'une poudre cristallisée de TiO_2 en autoclave dans de la soude concentrée à 130°C, pour une durée variant généralement entre 24 et 72h. La température, le temps de réaction, le type de solution alcaline et le précurseur de titane sont considérés comme étant les facteurs prédominants dans la synthèse de nanotubes à base de titane. Il a été établi que ces conditions hydrothermales dominaient la dépendance de morphologie et les caractéristiques des nanotubes, et un diagramme de phase a été établi provisoirement ^[81].

Parmi les différentes formulations et compositions chimiques, celles du type $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ demeurent toutefois les moins controversées et les plus admises, dépendant exclusivement du taux de remplacement des ions Na^+ par H^+ au sein des plans interstitiels des nanofeuillets. Cette forme cristallographique est composée d'octaèdres TiO_6 interconnectés en feuillets et stabilisés par des ions Na^+ ou H^+ (**Figure 11**).

Ce mécanisme de croissance s'est vu attribué plusieurs étapes. *Peng et al* ^[75b,82] ont indiqué deux voies possibles de formation de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, forme ultime résultant du remplacement total de tous les ions Na^+ par H^+ .

(i) Le TiO_2 cristallisé réagit avec la soude concentrée pour former en surface des couches de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sous forme de nanofeuillets. Progressivement, ces couches de trititanate de sodium vont "peler" des nanocristaux de TiO_2 de départ, formant des nanofeuillets indépendants. Il semblerait que les nanofeuillets se détachant des nanoparticules de TiO_2 en solution soient plus ou moins stabilisés en fonction des ions intercalés autour des feuillets. Ainsi, le rinçage acide post-synthèse va déplacer l'équilibre de stabilité de ces feuillets, et le remplacement de Na^+ par H^+ va apporter les forces et tensions nécessaires à la courbure des nanofeuillets. Cette voie semble être la plus probable et la moins controversée à l'heure actuelle.

(ii) On relève également une autre voie possible, mais plus controversée. Le TiO_2 cristallisé réagit avec la solution de soude concentrée, formant une phase hautement distordue, qui recristallise en une phase proche de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sous forme de longues plaques ou nanoru-

[79] (a) G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3702 (b) Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du, L.M. Peng, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208 (c) Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang L.M. Peng, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 587

[80] (a) J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, Z. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans.* (2003) 3898 (b) M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, Z. Guo J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A* 217 (2004) 203

[81] D.L. Morgan, H-Y. Zhu, R.L. Frost, E.R. Waclawik, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3800

[82] S. Zhang, Q. Chen, L.M. Peng, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014104

bans. Une déficience en hydrogène à la surface cause un environnement asymétrique pour la surface $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$. Cet environnement asymétrique est la principale force de clivage des plaques de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vers la formation des spirales multifeuillets des nanotubes. Un déficit en hydrogène sur un côté de la couche de surface d'une plaque $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ résulte en une tension de surface qui augmente avec la carence en hydrogène, surmonte éventuellement les forces liant les couches sub-surfaciques et décolle, de la plaque, des feuillets qui s'enroulent en une structure tubulaire.

Notons, par ailleurs, que *Kukovecz et al* ^[83] ayant utilisé directement $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ comme précurseur de départ (à la place de TiO_2 cristallisé) pour la réaction hydrothermale n'ont pas obtenu de nanotubes mais des nanofeuillets ; de plus ils ont observé des "nano-boucles" (nanoloops) à la surface des cristallites. Ils ont ainsi suggéré un autre mécanisme qui impliquerait une croissance de cristaux orientés à partir de grains de précurseur sous forme de nano-boucles.

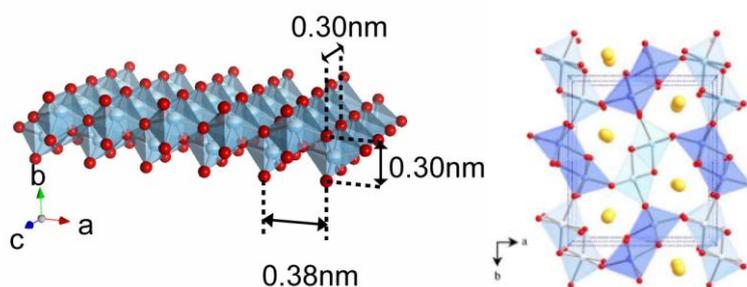


Figure 11: représentation schématique d'un nanofeuillet composés d'octaèdres TiO_6 (gauche), et d'une forme cristalline de titanate de sodium (droite). Les ions sodiums sont ici représentés en jaune, intercalés entre les feuillets d'octaèdres TiO_6 .

Suivant les modes de synthèse, ces nanotubes peuvent être obtenus à partir de différents précurseurs : titane métal pur ^[84], oxyde de titane à l'état naturel ^[85], de formes commerciales anatase, rutile ou un mélange anatase/rutile (P25 Degussa) ^[86].

On peut noter que si la distinction entre nanotubes de titanates et de TiO_2 n'est pas explicite dans la littérature, souvent par abus de langage généraliste, on peut spécifiquement appeler nanotubes de TiO_2 des structures dont la morphologie tubulaire est donnée par l'agrégation de particules de TiO_2 . Il semble que cela soit plutôt le cas lors des croissances par anodisation.

[83] A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horvath, G. Radonoczi, Z. Konya, I. Hiricsi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17781

[84] (a) X. Peng, A. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1355 (b) Y. Guo, N-H. Lee, H-J. Oh, C-R. Yoon, K-S. Park, H-G. Lee, K-S. Lee, S-J. Kim, *Nanotechnology* 18 (2007) 295608

[85] (a) Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 1063 (b) S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3110

[86] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritanu, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239

3) **Immobilisation, substrats et méthodes de dépôt**

L'immobilisation des (nano)particules photocatalytiques sur un substrat macroscopique est une étape clé incontournable puisqu'elle permet : (i) d'une part de limiter considérablement leur relargage dans l'environnement et les risques de toxicités potentielles associées et (ii) d'autre part un maniement macroscopique. Il existe différents types de techniques de dépôts de nanoparticules photocatalytiques sur un substrat ; ces techniques sont énormément dépendantes de la nature et de la morphologie des substrats mais aussi conditionnées par leurs utilisations ultérieures.

3.1) **La technique de trempage en solution ou dip-coating**

Une des méthodes les plus simples de dépôt de particules sur un substrat reste la technique de trempage dans une suspension de nanoparticules (**Tableau 4**). Elle permet, dans ce cas, un dépôt sur toutes les surfaces accessibles du substrat. Plusieurs trempages peuvent être envisagés pour augmenter la quantité à déposer sur le substrat. Cependant les conditions de formation d'un film structuré par cette technique dite de dip-coating doivent être bien maîtrisées pour obtenir une homogénéité du dépôt ^[87]. Le support est dans ce cas immergé dans la suspension de nanoparticules puis retiré lentement, à vitesse constante, afin de former une couche uniforme. Cette technique est largement documentée et de nombreux supports ont été utilisés jusqu'à présent avec cette technique de dépôt ^[88].

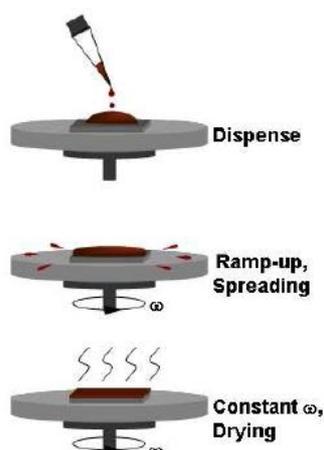
3.2) **Le spin-coating**

Un volume donné d'une suspension de nanoparticules à déposer est placé au centre de la surface du support, qui doit être plane. Le support est fixé par succion sur un axe dont la vitesse de rotation permet d'étaler de façon uniforme la suspension de nanoparticules ^[89]. Le solvant utilisé est habituellement volatil, de telle sorte que plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'épaisseur du film sera fine. Cette épaisseur est ainsi dépendante de la concentration de la suspension contenant les nanoparticules à déposer et du solvant.

[87] M. Ogawa, T. Kikuchi, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1077

[88] (a) K. Cathro, D. Constable, T. Solaga, *Solar Energy* 32 (1984) 573 (b) F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 46 (1997) 311 (c) S.M. Zanetti, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *J. Europ. Ceramic Soc.* 19 (1999) 1409 (d) X. Gu, P.A. Trusty, E.G. Butler, C.B. Ponton, *J. Europ. Ceramic Soc.* 20 (2000) 675

[89] (a) H. Cui, H.S. Shen, Y.M. Gao, K. Dwight, A. Wold, *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 195 (b) Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. A* 1001 (1997) 8057



3.3) La technique de vaporisation (ou de spray) d'une suspension

Une méthode facile à mettre en œuvre est la technique par vaporisation d'une suspension de nanoparticules. Cette méthode peut offrir un recouvrement uniforme sur une structure fibreuse comme la cellulose^[90], ce qui n'est pas toujours possible par une méthode de trempage ou de spin-coating. Une suspension d'un sol de silice chargée de nanotubes de carbone a été ainsi pulvérisée sur des fibres de cellulose et a montré un dépôt continu et homogène, conduisant à une augmentation des propriétés physiques du composite^[91]. *Fujihara et al* ont obtenu un dépôt homogène de nanoparticules de TiO₂ par spray sur de larges surfaces d'électrodes de panneaux solaires^[92]. Nous pouvons ici utiliser, par exemple, un pistolet à peinture et un compresseur à 4bars pour pulvériser notre suspension de TiO₂ sur les substrats (**Tableau 4**).

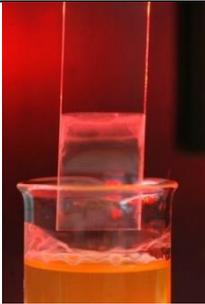
	
<p>la technique de dépôt par trempage reste une des techniques les plus simples à mettre en oeuvre</p>	<p>Pour la technique par spray, un système commercial de peinture de modélisme a été utilisé</p>

Tableau 4: Deux systèmes simples utilisables pour le dépôt de nanoparticules.

[90] (a) T.P. Chou, G. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27 (2003) 31 (b) R. Downie, How to use an airbrush, Kalmbach Publishing Co., Waukesha, WI (2001)

[91] E. Callone, J.M. Fletcher, G. Carturan, R. Raj, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4862

[92] K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna, S. Uchida, *Nanotechnology* 18 (2007) 365706

3.4) Formation de films par la technique de Langmuir-Blodgett

Historiquement, le physicien américain *Langmuir* et son assistante *Miss Blodgett* ont mis en évidence, pendant les années 30, qu'une goutte d'huile déposée sur une surface statique d'eau s'étale jusqu'à former un film monomoléculaire. Le dépôt du film est réalisé en utilisant la nature hydrophile ou hydrophobe de la substance et/ou du support. Pour un assemblage de particules, le support (hydrophile) est plongé verticalement dans une suspension de nanoparticules, cette solution contenant également des molécules amphiphiles. Par capillarité/affinité avec le support, les nanoparticules vont être transférées et s'assembler en une couche uniforme monomoléculaire sur le substrat. Le substrat est ensuite retiré à une vitesse contrôlée, en comprimant les composés amphiphiles pour créer une couche de surface. Cette méthode a montré son efficacité pour la construction de films de TiO_2 avec une morphologie bien définie [93]. Certains films composites polymère/ TiO_2 obtenus de la sorte ont montré plusieurs applications possibles, résultant en une meilleure mouillabilité [94], en une résistivité accrue [95] ou encore de caractéristiques optiques intéressantes [96].

3.5) Croissance directe sur substrat

Actuellement, la croissance directe de TiO_2 sur substrat concerne surtout la croissance de nanotubes de TiO_2 alignés ou orientés. Parmi les méthodes les plus utilisées conduisant à la croissance de nanotubes de TiO_2 , on peut citer la synthèse par anodisation (ou par voie électrochimique). *Zwilling et al* [97] ont été les premiers à mettre en évidence la formation d'une structure tubulaire alignée lors de la croissance anodique d'un film d'oxyde sur du titane métallique en présence d'ions fluorures. Par la suite, *Grimes et al* [98] ont caractérisé de façon détaillée des couches ou films constitués de nanotubes de TiO_2 alignés verticalement et obtenus par anodisation dans des solutions de HF. Depuis lors, les procédures de synthèse de nanotubes alignés par anodisation ont connu un intérêt croissant et n'ont cessé d'être optimisées, comme mentionné dans des revues récentes [99]. Il convient cependant de noter que la nature du procédé ainsi que certains des mécanismes mis en jeu ne sont pas encore très clairement définis.

[93] S. Doherty, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10732

[94] Y. Liu, A. Wang, R. Claus, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1385

[95] N. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, S. Chizkik, A. Dubravin, E. Buzaneva, A. Gorchinskiy, A. Marchenko, N. Smirnova, *Thin Solid Films* 337 (1999) 166

[96] T. Cassegneau, J.H. Fendler, T.E. Mallouk, *Langmuir* 16 (2000) 241

[97] V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochem. Acta* 45 (1999) 921

[98] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Cheng, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331

[99] G.K. Mor, O.K. Varghese M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Mater. And Solar Cells* 90 (2006) 2011

Néanmoins, récemment il a été montré qu'il était également possible de synthétiser des nanotubes de titanates, orientés ou alignés, par synthèse hydrothermale ^[100]. La croissance de nanotubes de titanates alignés par synthèse hydrothermale a été réalisée à partir d'un substrat à base de Ti métallique ou d'un dépôt d'oxyde de titane. Là encore, pour l'instant, ce type de synthèse relève encore du domaine empirique et reste sujet à controverse.

Les applications de ce genre de croissance directe sur substrat sont actuellement très intéressantes pour des applications comme les détecteurs de gaz, la catalyse, les panneaux solaires ou encore la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau. Ces réseaux de nanotubes de TiO₂ alignés offrent entre autres l'avantage d'une grande surface géométrique accessible directement à la lumière, cumulée à des propriétés de conductibilité électrique, de transfert et séparation de charges accrues.

3.6) La technique de construction de films couche par couche ou "layer-by-layer"

Parmi les nombreuses techniques d'accrochage, la méthode d'auto-assemblage électrostatique couche par couche connaît un intérêt considérable. Dès 1966 *Iler* a démontré la possibilité de construire des multicouches de particules colloïdales anioniques et cationiques basées sur des interactions électrostatiques ^[101]. Néanmoins, en absence de caractérisations de surface approfondies, la nature stratifiée n'avait jamais pu être confirmée. Ce n'est qu'à partir de la fin des années 1990 que *Decher et al* ont étudié, de façon rigoureuse et généralisée, la méthode d'assemblage couche par couche de polyélectrolytes ^[102].

Avec cette méthode de dépôt, un substrat initialement chargé négativement (ou positivement) est plongé dans une solution de polyélectrolyte de charge opposée pendant une durée optimale (5 à 20min). Les polyélectrolytes présents en solution s'adsorbent sur la surface du substrat et le surplus est éliminé par rinçage. La surface va alors avoir la même charge que celle du dernier polyélectrolyte. Ceci permet l'adsorption successive d'un nouveau polyélectrolyte de charge opposée au précédent. Le dépôt alterné de polyanions et de polycations conduit à la formation de films minces appelés multicouches de polyélectrolytes.

[100] (a) Z.R. Tian, J.A. Voigt, B. McHenzie, H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 12384 (b) S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Nanoletters* 7 (2007) 1286

[101] R.K. Iler, *J. Colloid Interf. Sci.* 21 (1966) 569

[102] (a) G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232 (b) G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 3 (1998) 32 (c) G. Decher, J.D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 46 (1991) 321 (d) G. Decher, J.B. Schlenoff, *Multilayer thin films sequential assembly of nanocomposite materials*, Wiley-VCH Eds, Weinheim, Germany, 2003, 524 pages

La technique de dépôt couche par couche, par trempage, est schématisée dans la **Figure 12** suivante:

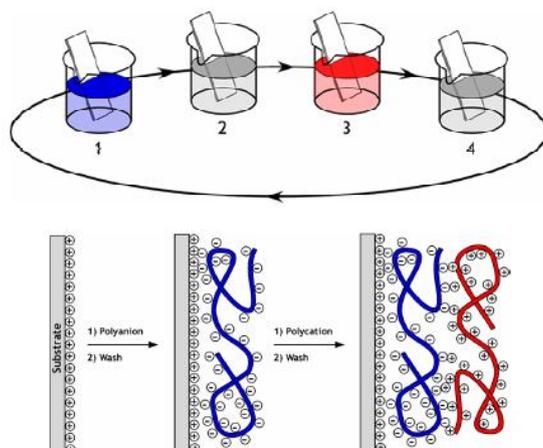


Figure 12: Représentation schématique de la construction d'un film sur un support par la méthode couche par couche. D'après une illustration originale de Decher et al. ^[102]

Ce procédé de fonctionnalisation de surface par auto-assemblage couche par couche a été élargi à de nombreux autres systèmes chargés tels que des protéines globulaires ^[103], des molécules organiques ^[104], des nanoparticules minérales ^[105] ou métalliques ^[106], ou des semi-conducteurs ^[107]. Ce type de construction de films multicouches peut également être mis en œuvre par nébulisation, vaporisation ou "spray coating" successifs comme schématisé dans la **Figure 13**.

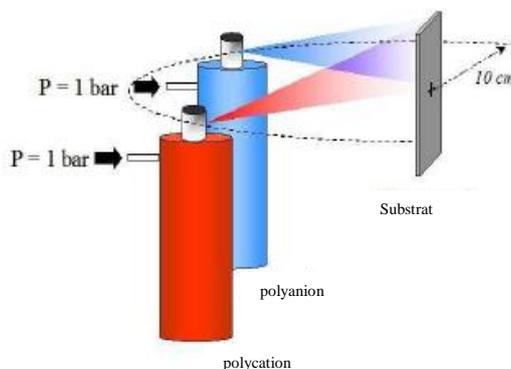


Figure 13: Technique de nébulisation de polyélectrolytes sur un substrat plan vertical. ^[108]

Les solutions de polyanions et polycations sont alors nébulisées de manière alternée sur le substrat dont la position est maintenue verticale. C'est au niveau du film liquide généré à la surface du substrat que le processus d'adsorption des polyélectrolytes se met en place. De

[103] F. Caruso, K. Niikura, D. Neil Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* 13 (1997) 3427

[104] K.U. Fulda, A. Kamps, L. Krasemann, B. Tieke, *Thin Solid Films* 327-329 (1998) 752

[105] K.M. Chen, X. Jiang, L.C. Kimerling, P.T. Hammond, *Langmuir* 16 (2000) 7825

[106] M.D. Musick, D.J. Pena, S.L. Botsko, T.M. McEvoy, J.N. Richardson, M.J. Natan, *Langmuir* 15 (1999) 844

[107] T. Cassagneau, T.E. Mallouk, J.H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7848

plus, l'écoulement des solutions permet de drainer les chaînes ou particules les plus faiblement adsorbées au film multicouches en construction. Cette technique n'a, pour l'instant, été que peu étudiée ; on peut cependant citer des travaux sur la construction de films de polyélectrolytes par nébulisation avec des systèmes tels que le poly(styrène sulfonate)/poly(allylamine hydrochlorée) PSS/PAH ou encore le poly(L-glutamique acide)/PAH PGA/PAH ^[108], ainsi que ceux sur la combinaison couche par couche par une technique de spray ^[109] de solutions de poly(styrène sulfonate) et de poly(diallyldiméthylammonium). *Decher et al* ont proposé une préparation de films de polyélectrolytes par nébulisation successive de polycations et polyanions, ces films étant par la suite comparés à ceux obtenus par technique de trempage ^[110]. L'influence de différents paramètres a été examinée tels que la durée de nébulisation, la concentration en polyélectrolytes ou encore l'effet du séchage sur le film obtenu lors de la construction multicouches. L'épaisseur des multicouches augmente ici de façon linéaire avec le nombre de phases de dépôt. L'assemblage des couches est très rapide et montre une faible rugosité, estimée par AFM et réflectométrie de rayons X. Le dépôt par spray permet une croissance régulière des multicouches, même dans des conditions pour lesquelles la méthode par trempage avait failli, comme pour un temps de contact très faible.

La construction de films multicouches de nanoparticules de dioxyde de titane par la technique layer-by-layer a été étudiée par plusieurs groupes. Leurs préparations consistent à utiliser des particules de TiO₂ de plusieurs nanomètres comme un composant du film, apprêté alternativement d'un réseau bidimensionnel de nanoparticules et d'une substance organique comme liant.

Rizza et Kotov ont ainsi pu montrer que le dépôt "multicouches" de nanoparticules de TiO₂ par la technique Langmuir-Blodgett permet un contrôle rationnel de la structure du film ultra-fin de semi-conducteur formé ^[111]. *Sasaki et Decher* ont construit un film de nano-feuillets de Ti_{0,91}O₂ par la méthode couche-par-couche sur des substrats en silice ou en quartz et ont montré l'intérêt tout particulier pour les utilisations dans le domaine du photovoltaïque, du photochromisme et en tant que substrats catalytiques ^[112].

Plus généralement, l'hydrophilicité photo-induite ^[113], la biocompatibilité ^[114], la fonctionnalisation de particules ^[115] ou de nanofibres ^[116], les propriétés d'auto-nettoyage ^[117] ou encore

[108] C. Porcel, PhD Thesis, *Etude de la construction de films de polyélectrolytes par nébulisation*, Université Louis Pasteur (2006)

[109] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Farhat, *Langmuir* 16 (2000) 9968

[110] A. Izquierdo, S.S. Ono, J.C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, *Langmuir* 21 (2005) 7558

[111] (a) R. Rizza, D. Fitzmaurice, S. Hearne, G. Hughes, G. Spoto, E. Ciliberto, H. Kerp, R. Schropp, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2969 (b) N.A. Kotov, I. Dékany, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13065

[112] T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, G. Decher, *Chem. Comm.* (2000) 2163

[113] T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3524

les propriétés photocatalytiques ^[118] ont aussi été abordées ces dernières années en utilisant cette technique de dépôt.

Cependant, à part quelques auteurs (Tokudome et Miyauchi^[119], Ma^[120]), le dépôt de films de *nanotubes de TiO₂* a été très peu étudiée par cette technique de dépôt.

3.7) Le dépôt sur textile

Dans la littérature, on trouve des substrats ou supports photocatalytiques de nature et morphologies très différentes :

- Le verre (billes de verre, laine de verre, fibres optiques, fibres de verre)
- L'acier inoxydable
- Le polytétrafluoroéthylène ou Téflon
- Les fibres textiles

Le dépôt de nanoparticules sur fibres textiles, qui constitue le cœur de ce travail de thèse, est une technologie en pleine essor, et bénéficie de l'expansion d'une catégorie appelée **textiles fonctionnels**. Le marché des applications "nano" dans le textile devrait être multiplié par 10 d'ici 2012, pouvant représenter jusqu'à 25% du marché de l'habillement américain ^[121]. Il existe déjà des produits commercialisés dans le secteur des fonctions antitaches, antibactériennes ^[122], désodorisantes ou anti-UV via un traitement sur la fibre elle-même ou par un procédé d'apprêt.

De toutes ces applications, le dépôt de particules de TiO₂ sur fibres textiles est en forte proportion. *Barker* avait introduit la notion de "barrière active" dans un rapport annuel du Centre National Textile américain à la fin des années 80, proposant un nouveau textile protégeant des agents chimiques et ayant un meilleur confort, mais sans donner suite. Plusieurs équipes ont, par la suite, étudié le dépôt de TiO₂ sur substrat textile. Le concept de textiles auto-nettoyants a été principalement étudié par Daoud ^[123], Kiwi ^[124] et quelques autres laboratoires ^[125]. Plu-

[114] D.S. Kommireddy, A.A. Patel, T.G. Shtava, D.K. Mills, Y.M. Lvov, *J. Nanosci. Nanotech.* 5 (2005) 1081

[115] H. Strohm, P. Lobmann, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6772

[116] B. Ding, J. Kim, E. Kimura, S. Shiratori, *Nanotechnology* 15 (2004) 913

[117] X.T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. Mater.* 17 (2005) 696

[118] T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2413

[119] (a) H. Tokudome, M. Miyauchi, *Chem. Comm.* (2004) 958 (b) H. Tokudome, M. Miyauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1974 (c) M. Miyauchi, H. Tokudome, *Thin Solid Film* 515 (2006) 2091

[120] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10382

[121] www.textilemagazine.com, F. Monfort-Windels, *textile et nanotechnologies*, accès le 27/08/08

[122] La revue trimestrielle du réseau ECRIN, n°56, Mai 2004

[123] (a) W.A. Daoud, J.H. Xin, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 953 (b) K. Qi, W.A. Daoud, J.H. Xin, C.L. Tang, W.P. Cheung, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4567 (c) K. Qi, X. Chen, Y. Liu, J.H. Xin, C.L. Mak, W.A. Daoud, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3504

[124] (a) K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi, *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 101 (b) A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol A* 172 (2005) 27 (c) T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, *J. Mol. Catal. A* 244 (2005) 160

sieurs méthodes ont été utilisées, comme le dépôt des nanoparticules par trempage/compression ^[124], la formation de TiO₂ à basse température directement sur la fibre par un procédé sol-gel ^[125d] ou micro-ondes ^[125b], en créant des liaisons TiO₂/support à l'aide d'un espaceur ^[124a] ou encore avec un liant acrylique ^[125c].

Il est clair que, vu la fragilité des fibres textiles, en termes de conditions de traitement thermique et de l'utilisation de milieux plus ou moins "agressifs", un certain nombre de techniques de dépôt utilisées sur des substrats plus « classiques » ne pourront être mises en œuvre.

[125] (a) M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, *J. Photochem. Photobiol. A* 189 (2007) 286 (b) X. Liuxue, W. Xiulian, L. Peng, S. Zhixing, *Surface Coating Tech.* 201 (2007) 7607 (c) Y. Dong, Z. Bai, R. Liu, T. Zhu, *Catal. Today* 126 (2007) 320 (d) L. Zhang, X. Wang, P. Liu, Z. Su, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1771

Récapitulatif de la revue bibliographique et objectifs de cette étude

Dans cette partie bibliographique nous avons parcouru la littérature, depuis l'évolution des techniques de décontamination et de protection contre les agents chimiques de guerre, l'effet photocatalytique jusqu'à la mise en forme nanotubulaire de TiO_2 en passant par différentes techniques d'accrochage et de dépôt sur divers substrats de ces nanomatériaux actifs.

L'enjeu pour nous sera, premièrement, de pouvoir synthétiser un matériau actif en phase gazeuse sous illumination solaire contre les agents chimiques volatils tels que les produits soufrés du type ypérite. Un second challenge réside en la mise en forme macroscopique de ces photocatalyseurs sur différents substrats et plus spécifiquement sur des textiles militaires. Finalement ces fibres "auto-décontaminantes" devront montrer une activité de dégradation d'agents chimiques persistants sous forme de fines gouttelettes selon des normes et procédures OTAN.

PARTIE B

PRÉPARATION DES PHOTOCATA-
LYSEURS

&

CARACTÉRISATIONS AVANT
TESTS PHOTOCATALYTIQUES

Chapitre IV : Les techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées ont permis d'avoir accès aux propriétés spécifiques de surface (Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) ou encore Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)), morphologiques (microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET)), optiques (spectroscopie UV-visible), chimiques et de stabilité thermique (analyse thermogravimétrique (ATG) ou oxydation en température programmée (OTP)) des différents photocatalyseurs synthétisés, avant et après tests catalytiques. Ce chapitre décrit les principales méthodes utilisées, ainsi que le fonctionnement et le principe général de ces techniques analytiques.

La plupart des matériaux ont fait l'objet de caractérisations initiales avant test mais également de caractérisations détaillées après tests avec les simulants d'agents chimiques. Ces caractérisations après tests (que nous décrirons de manière détaillée dans le chapitre VII, Partie C) et leur complémentarité ont permis d'avancer ou de confirmer des hypothèses quant à la réactivité des matériaux et aux espèces responsables des phénomènes de désactivation.

1) La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des solides sous forme de poudre, basée sur la loi de Bragg ^[126] :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

$2d_{hkl}$: distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl , en Å

θ : angle de Bragg, en degré

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde du rayonnement, en Å

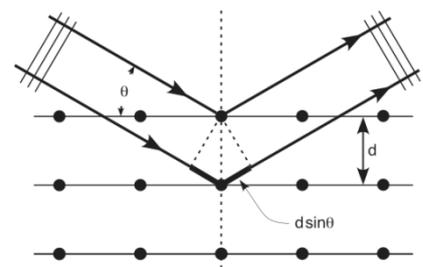


Figure 14

La diffraction des rayons X consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl)) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode 2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (**Figure 14**).

[126] W.L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* 89, p248 and W.H. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* 89, p.277 (1914)

Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés et immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse. L'appareil utilisé est un D8 Advance Bruker équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

La totalité des diagrammes de diffraction a été enregistrée selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $5 - 90^\circ$
- Pas : 0.04°
- Temps de pose: 0.5s

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites (ou domaines de diffraction cohérente) du solide et d'en avoir une estimation :

$$d_{hkl} = K\lambda / b \cos\theta$$

d_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl, en \AA

K : constante de Scherrer, égale à 0.9

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, en radian

θ : angle de Bragg, en radian

λ : longueur d'onde du rayonnement, en \AA

La valeur de la constante de Scherrer est fixée à 0.9 dans nos conditions d'utilisation. La moyenne de la taille des cristallites selon les directions (hkl) principales permet d'obtenir une estimation du diamètre moyen d'une cristallite, **en considérant cette dernière comme sphérique**.

2) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides, à l'échelle microscopique ou sub-microscopique. Elle permet également de contrôler l'homogénéité des préparations.

Cette technique est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser et sur la capture des électrons secondaires ou rétro diffusés, analysés par différents détecteurs selon le mode de formation d'images utilisé, qui permettent de construire une image tridimensionnelle de la surface obtenue point par point. L'échantillon est bombardé par l'intermédiaire d'un canon à électrons, les électrons étant soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV. Les électrons secondaires et rétro diffusés issus de l'interaction avec la matière viennent de la surface des échantillons. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés pour pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Cela signifie que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs, sur les arrêtes et en pointe. L'imagerie par électrons rétrodiffusés n'a pas été employée dans ce travail.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un JEOL XL 30 FEG (**Figure 15**). Les échantillons sont disposés sur un porte échantillon en laiton grâce à un adhésif double face, puis carbonés sous vide par vaporisation d'un fil de carbone. La couche de carbone conductrice, de quelques angströms d'épaisseur, est indispensable pour éviter les effets de charge en travaillant avec des solides faiblement ou pas conducteurs.

3) Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant de mettre en évidence la morphologie et la structure des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, de déformations, de phases amorphes et cristallisées ; elle permet aussi la détermination des orientations cristallographiques, la détermination des distances inter-plans... La microscopie électronique à transmission est basée sur un mode d'observation en champ clair, c'est-à-dire que l'image est formée en utilisant le faisceau électronique transmis, sans diffraction, à travers l'échantillon, donc de façon similaire à un microscope optique. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut être nanométrique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau (EDX). Les échantillons sont observés par transparence,

visualisés sur un écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point. Les clichés sont obtenus sur un film photographique ou à l'aide d'une caméra numérique CCD.

Cette technique d'analyse permet d'obtenir un grand nombre d'informations. Alors que le MEB peut nous donner de fausses impressions sur le relief, le MET peut nous informer sur la morphologie précise de l'échantillon (taille et forme des cristaux), l'identification de sa structure cristallographique (réseau de Bravais) et les défauts de structures, ceci à l'échelle nanométrique.

L'échantillon finement broyé à l'aide d'un mortier en agate est dispersé dans une solution d'éthanol (dans une cuve à ultra-sons), puis une goutte de la suspension est placée sur une membrane carbonée à trous elle-même déposée sur une grille en cuivre.

Les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus sur un microscope Topcon Model EM200B (**Figure 15**), équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaBa_6), permettant une résolution pointe à pointe de 0.17 nm et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200 kV.

La microanalyse X (EDX) couplée au MET est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon. L'appareil utilisé est un spectromètre EDS KEVEX Deltapro Quantum. Nous avons utilisé un faisceau d'analyse large de 200nm de diamètre pour connaître la composition globale de l'échantillon.

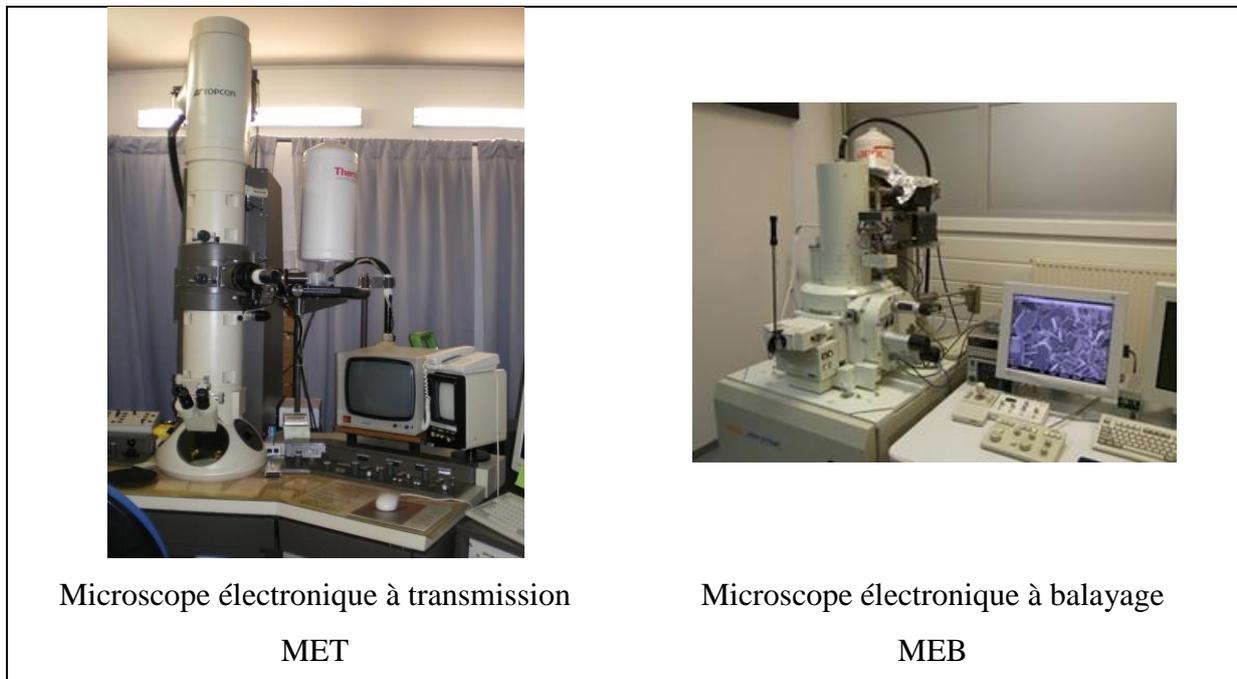


Figure 15: Microscopes électroniques à transmission (gauche) et à balayage (droite).

4) Mesures de surface spécifique et porosimétrie

La porosité d'un matériau (photo)catalytique peut être contrôlée par le mode de préparation de ce dernier (cristallisation hydrothermale, évaporation ou décomposition d'un composé durant une étape thermique, élimination de porogènes, utilisation de structurants,...). Trois groupes de pores ont été classifiés en fonction de leur taille:

- Les micropores : **taille < 2 nm** (et les ultramicropores : taille < 0.7 nm),
- Les mésopores : **2 nm < taille < 50 nm**,
- Les macropores : **taille > 50 nm**.

La morphologie des pores est variable et l'on s'accorde à les représenter par trois modèles géométriques : les cylindres, les fentes (type charbons actifs) et les espaces inter-solides (type silice), représentées sur la **Figure 16**.

Ces modèles correspondent à des formes géométriques parfaites (taille et longueur uniforme) et ne prennent pas en compte les irrégularités naturelles des pores. De manière générale, les pores sont le plus communément en forme d'encrier (traduit littéralement de l'anglais *ink-bottle*) avec l'ouverture du pore plus étroite que son corps. Ainsi, pour caractériser un matériau poreux il vaut mieux comparer une distribution poreuse, c'est-à-dire le volume poreux en fonction de la taille des pores.

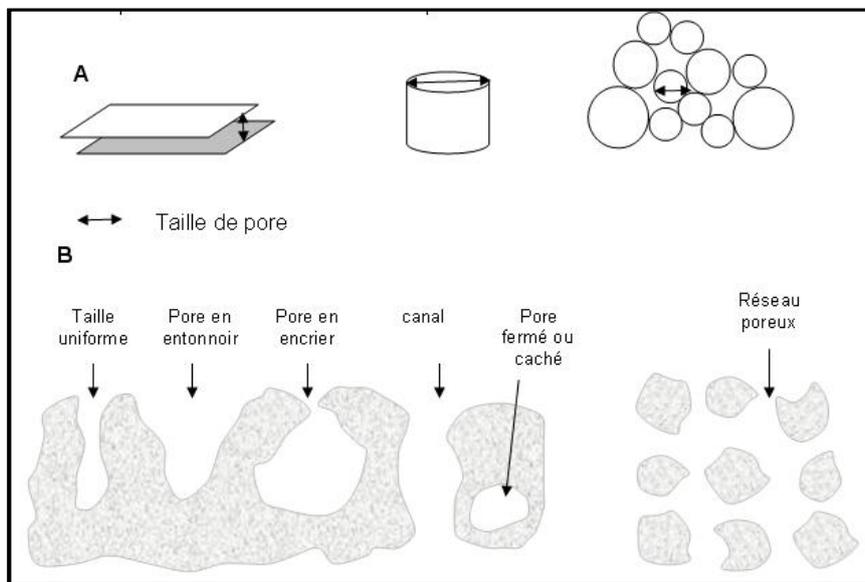


Figure 16: (A) Les trois modèles géométriques de pores. (B) les différents types de pores. ^[127]

C'est cette irrégularité de morphologie et l'inter-connectivité des pores qui peut donner naissance à des surfaces réelles d'adsorption importantes et qui peut modifier le temps de séjour d'une molécule à la surface du matériau, et par conséquent les paramètres de réactivité catalytique. En d'autres termes, une molécule a accès à une surface plus importante que la surface apparente du matériau (taille granulaire). Ainsi, les surfaces spécifiques et la distribution poreuse sont des facteurs déterminants pour l'activité catalytique, de façon générale.

4.1) Mesures de surface spécifique par la méthode BET :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules gazeux. Il s'agit donc de considérer toute la surface réelle de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différentes méthodes utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondées sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus généralement connus sous les initiales BET, et datant de 1938 ^[128]. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume occupé par cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation, pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante :

$$P / [v(P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

P = pression à l'équilibre

P₀ = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

v = volume de gaz adsorbée par gramme de solide à la pression P

V_m = volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une mono-couche moléculaire d'adsorbat

C = constante caractéristique du système gaz – solide étudié

[128] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = (V_m/22414)N_a\sigma$$

S_{BET} = surface totale de l'échantillon

N_a = nombre d'Avogadro

σ = surface occupée par une molécule de gaz, $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77K

V_m est déterminé en traçant la courbe $P / [v(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 qui est une droite :

$$V_m = 1 / (a + b)$$

a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

Protocole : La surface spécifique des échantillons a été déterminée à partir de la mesure des isothermes d'adsorption sur un appareil Micrometrics Tristar représenté sur la **Figure 17**. Après un dégazage à 130°C sous vide pendant 12h afin de désorber les molécules d'eau, de dioxyde de carbone et d'éventuels résidus organiques, les échantillons sont refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption.

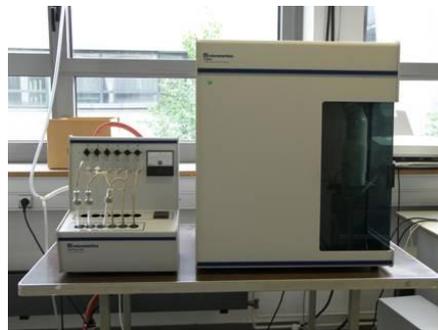


Figure 17: Image de l'appareil Micrometrics Tristar[®] de mesure de porosité.

L'analyse se déroule de la manière suivante : l'échantillon est placé dans une cellule de mesure qui est plongée dans de l'azote liquide à 77K. On détermine, à l'aide d'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume de la cellule de mesure non occupé par l'échantillon lui-même. La méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique, *i.e.* 77K ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption de gaz par l'échantillon

résulte en une diminution de la pression du gaz jusqu'à l'établissement de l'équilibre adsorbant/gaz restant.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante, qui donne accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. Soulignons que l'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire : le volume poreux total de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

4.2) Mesure de la texture poreuse :

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes selon la classification de Brunauer (1938), mais quatre sont le plus souvent observés pour la caractérisation de catalyseurs (**Figure 18**).

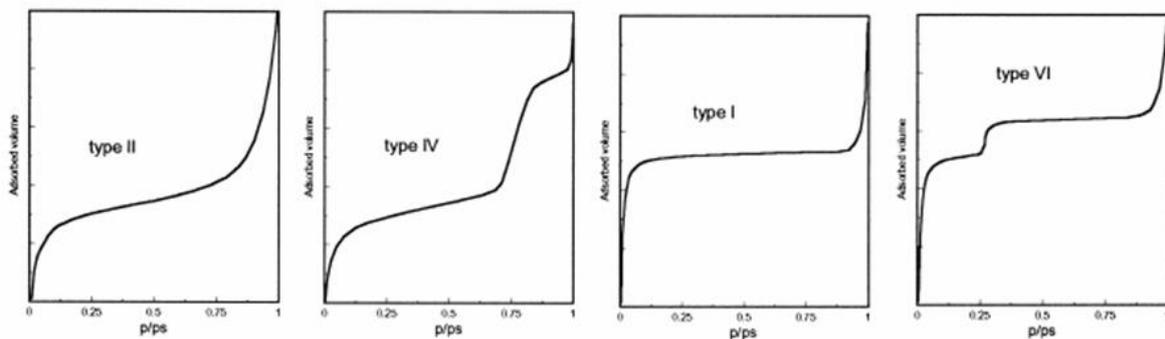


Figure 18: Les quatre types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés. ^[2]

L'isotherme de type I : caractérise les solides **microporeux**. L'adsorption se fait à des pressions relatives basses, due à la forte interaction entre l'adsorbant et les parois des pores.

L'isotherme de type II : caractérise les solides **macroporeux** ; c'est à basse pression relative que la monocouche de molécules d'adsorbats se forme alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats.

L'isotherme de type IV : caractérise les solides **mésoporeux**. L'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme précédemment), puis à haute pression relative ; l'adsorption dans les mésopores conduit à la formation d'une multicouche puis le phénomène de condensation apparaît, provoquant une forte augmentation du volume d'adsorption.

L'isotherme de type VI : caractérise les solides **ultramicro poreux**.

La désorption est le phénomène opposé à celui de l'adsorption et se produit après saturation de l'adsorbant. Cependant, l'évaporation dans les mésopores se produit à une pression plus basse que celle de la condensation capillaire provoquant une hystérèse (un non chevauchement de la courbe d'adsorption et de désorption). En fonction de la forme des pores, on s'accorde à dénombrer 4 types d'hystérèses nommés H1 à H4 selon la classification IUPAC (**Figure 19**).

Les hystérèses H1 et H2 sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats). La différence entre les deux hystérèses réside dans l'uniformité (H1) des pores ou non (H2). Les hystérèses H3 et H4 sont caractéristiques de solides formés de fentes uniformes (H3) et non uniformes (H4).

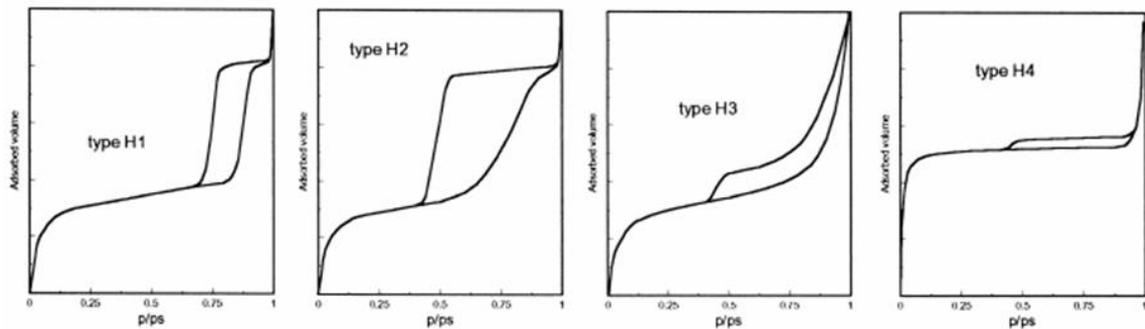


Figure 19: Les quatre types d'hystérèses. ^[2]

5) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La connaissance de l'état de surface est primordiale en catalyse. La spectroscopie de photoélectrons X permet d'accéder à la composition chimique de la surface d'un matériau. Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde la surface et des électrons de sous-couche sont éjectés. Ces derniers sont collectés par un analyseur qui mesure leur énergie. On peut donc obtenir un spectre qui donne le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. Bien que la profondeur de pénétration des photons X incidents soit de l'ordre de 1 à 10 μ m, celle de l'analyse est déterminée par le libre parcours moyen des photoélectrons émis par l'échantillon, et se limite à quelques angströms.

La spectroscopie de photoélectrons X s'avère donc être une technique de caractérisation principalement qualitative. Cependant, cette technique peut-être également relativement quantitative car l'aire des pics d'analyse est directement corrélée à la proportion de l'élément correspondant et présent en surface de l'échantillon ; on peut ainsi obtenir la composition atomique superficielle relative des différents éléments présents en surface de l'échantillon.

5.1) Le déplacement chimique

La spectroscopie de photoélectrons X fournit des indications utiles sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et ses voisins : l'énergie de liaison d'orbitales atomiques peut subir des petites variations appelées "déplacement chimique", corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation définis.

Par exemple, si on passe d'un atome métallique à son oxyde, en raison d'une différence d'électronégativité et d'environnement chimique entre les deux atomes, l'oxygène va "pomper" les électrons de valence des orbitales du métal de l'oxyde qui acquiert une charge partielle positive. Les électrons de cœurs, localisés sur le métal seront alors d'avantage attirés par ce dernier et leurs transitions seront donc observées avec un décalage vers les plus hautes énergies de liaison. C'est l'effet inverse de celui observé sur le spectre de l'oxygène.

La mise en évidence de ce déplacement chimique a une importance capitale pour la caractérisation des catalyseurs et en particulier des solides formés d'oxydes qui font l'objet de notre étude, puisque ces derniers peuvent posséder des degrés d'oxydation et des environnements chimiques variables.

5.2) Analyse des spectres

Le processus de photoémission conduit à la formation d'un trou. Celui-ci a une certaine durée de vie, ce qui entraîne l'obtention d'un pic de largeur finie dont la forme est une lorentzienne, de demi-hauteur γ . L'interaction entre le trou et les orbitales les plus externes est responsable d'un élargissement de forme gaussienne, dissymétrique, vers les plus hautes énergies de liaison. Ce paramètre de dissymétrie, désigné par α , est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi.

La procédure de déconvolution consiste à calculer un spectre théorique en utilisant la relation :

$$F(E) = \Gamma (1 - \alpha \cos [\pi\alpha/2 + (1-\alpha) \arctang E/Y]) / (E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}$$

La déconvolution a été réalisée grâce à un programme établi à partir des données de Doniach-Sunjic ^[129]. Ce programme nous permet de faire varier, après soustraction du bruit de fond selon la méthode de Shirley ^[130], les paramètres suivants :

- Le nombre de composantes individuelles
- L'énergie de liaison de ces composantes
- L'intensité de ces contributions
- Le coefficient γ
- Le facteur d'asymétrie α

Le paramètre α sera petit pour un métal mais devient plus importante pour les oxydes. Le paramètre γ varie le plus souvent entre 0.1 et 0.9. L'introduction de ces paramètres et leurs variations peuvent induire une certaine dose de subjectivité lors de la déconvolution du spectre brut obtenu.

5.3) Effets de charge et référence en énergie

L'éjection d'un photoélectron d'une surface conductrice est compensée puisque l'échantillon est à la masse. Par contre, dans le cas d'un échantillon isolant (cas des oxydes), les charges positives résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon. L'apparition de ces charges positives à la surface a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons, son énergie de liaison apparente sera ainsi plus élevée.

Il convient donc de disposer d'une référence interne. La raie 1s du carbone sp^2 à 284.6 eV a été utilisée comme référence pour la détermination du décalage dû à l'effet de charge.

5.4) Analyse quantitative

La détermination de l'intensité des pics de photoémission permet de déterminer les concentrations surfaciques relatives des atomes présents dans l'échantillon. Dans le cas, par exemple, d'un échantillon contenant deux éléments A et B, on peut écrire :

$$C_A/C_B = I_A/I_B * \sigma_A/\sigma_B * (E_{cB}/E_{cA})^{1/2} * D_B/D_A * n_B/n_A$$

Avec :

I : surface des pics enregistrés

[129] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Physics C3* (1970) 285

[130] S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, R. Pollak, D. Shirley, *Phy. Rev. B* 9 n°2 (1974) 381

σ : section efficace d'ionisation, tabulée par Scofield ^[131]. Cette dernière détermine le rendement en photoélectrons fourni par chaque niveau électronique et dépend de l'élément et de la nature de l'orbitale.

E_c : énergie cinétique

D : facteur de transmission de l'appareil dépendant de E_c . On considère que D_B/D_A vaut 1 pour des énergies cinétiques E_{cA} et E_{cB} voisines.

N : nombre de passages d'acquisition.

Malgré les diverses précautions prises, la précision des mesures par cette technique est de l'ordre de 10% relatif.

5.5) Instrumentation

- Système de pompage

L'analyse des photoélectrons émis nécessite, pour des problèmes de résolution, de travailler sous ultravide. Les mesures par spectroscopie de photoémission X ont ainsi été réalisées dans une enceinte en acier inoxydable à l'intérieur de laquelle un vide est obtenu grâce à une pompe primaire, puis par l'intermédiaire d'une pompe turbomoléculaire. L'obtention du vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} Torr est assurée par une pompe ionique.

- Source à rayon X (VG Microtech)

Notre appareil est équipé d'une double source utilisant les raies $K\alpha$ de l'aluminium et du manganésium. Nous avons utilisé pour notre étude le rayonnement incident monochromatisé issu de l'aluminium ($h\nu=1486.6$ eV).

- L'analyseur hémisphérique

Il permet de sélectionner les photoélectrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie cinétique. Son principe est basé sur la déviation des électrons par un champ électrique de façon à faire entrer des paquets d'électrons correspondant à une fenêtre d'énergie aussi étroite que possible à travers les fentes d'entrée d'un multiplicateur d'électrons.

- Chambre de traitement

L'enceinte ultravide est équipée d'un sas d'isolement permettant d'effectuer des traitements de l'échantillon comme un bombardement ionique à l'argon.

[131] J. Scofield, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 8 (1976) 12

6) Mesure de l'angle de contact

Une manière d'étudier les interactions entre liquide et substrat solide est d'étudier le dépôt d'une goutte sur ce solide, on parle alors de goutte sessile (littéralement goutte qui est assise, en opposition au cas de la goutte tombante). La goutte aura d'autant plus tendance à se répandre et à s'étaler que les interactions solide-liquide seront plus attractives que les interactions liquide-liquide.

L'angle de contact ou angle de Young, θ , est déterminé à l'aide des images d'une caméra numérique lors du dépôt d'une goutte sessile de liquide sur une surface solide. Les contours de la goutte sont analysés par une méthode de modélisation du cercle formé par la goutte avec une ligne de base déterminée. Cet angle de contact est déterminé comme l'angle formé par la tangente à l'intersection des lignes de contour de la goutte et de la ligne de base créée par le support :

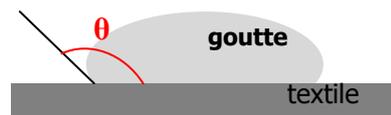


Figure 20: Schématisation du contact entre une goutte et un support textile, formant un angle de Young.

Protocole : Les mesures d'angle de contact sur les échantillons de tissu nus et apprêtés ont été réalisées avec un goniomètre à angle de contact *CAM 100* (*Sodexim, France*), fonctionnant selon la technique de la goutte sessile. Pour éviter une déformation de la goutte due à la gravité, une goutte d'environ $2\mu\text{L}$ a été choisie. On forme cette goutte grâce à une seringue à pas de vis micrométrique (*Hamilton 1mL*, $13.23\mu\text{L}$ par révolution), puis on abaisse la seringue qui est fixée sur un bras réglable verticalement, jusqu'au contact de la goutte avec le support. Trois mesures, variant de par les positionnements différents de la goutte sur le support, ont été effectuées pour déterminer les valeurs moyennes d'angle de contact avec une précision de $\pm 3^\circ$. Toutes les valeurs relevées correspondent à des angles de contact en conditions stationnaires (n.b. 60s après que la goutte ait été déposée).

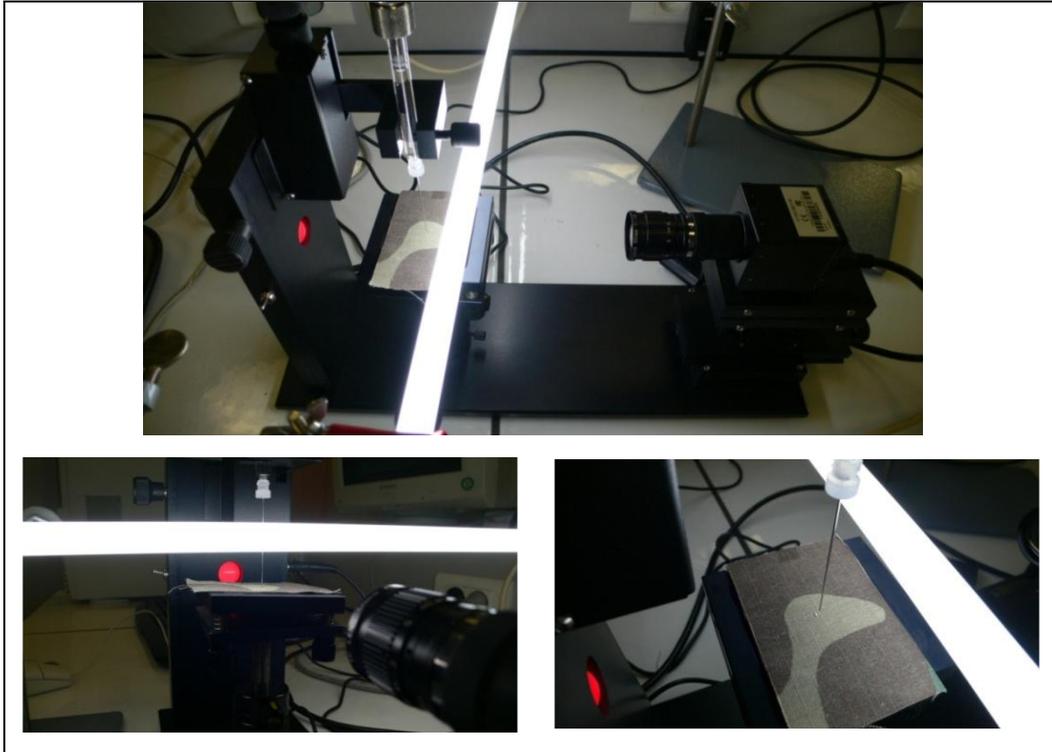


Figure 21: Appareillage et détails de mesure d'angle de contact avec le modèle CAM100.

7) Analyses thermiques

7.1) Oxydation en Température Programmée (OTP)

Sur le même principe que la réduction en température programmée (sous gaz réducteur, en général l'hydrogène) ou que la désorption en température programmée sous gaz inerte, l'oxydation en température programmée consiste à exposer l'échantillon en mode traversant, à un flux gazeux constitué d'oxygène dilué dans un gaz inerte, tout en augmentant sa température de façon régulière, permettant ainsi l'oxydation et la désorption d'espèces présentes à la surface du solide. Généralement, l'oxydation en température programmée permet de suivre et de quantifier, après calibration adéquate, la formation de CO, CO₂ ou H₂O provenant de l'oxydation d'espèces organiques de surface, mais également de SO₂ ou de NO₂ lorsque les espèces de surface contiennent les hétéroatomes soufre ou azote. Dans notre étude, le dégagement des molécules formées (CO₂, SO₂) ainsi que la consommation d'O₂ en fonction de la température, sont suivis en ligne par deux spectromètres de masse sous flux. L'oxydation en température programmée permet aussi d'avancer ou de confirmer des hypothèses quant à la présence de produits ou d'intermédiaires adsorbés à la surface du catalyseur après test. Ces

informations permettent souvent d'établir des mécanismes réactionnels ou d'identifier d'éventuels poisons qui bloquent les sites actifs et conduisent à la désactivation.

Protocole : On introduit 100mg du matériau solide pulvérulent dans un réacteur en U entre deux bouchons de laine de quartz, l'ensemble étant placé dans le four et chauffé sous flux d'un mélange oxydant O₂/He (O₂ = 5mL/min et He = 45mL/min), de la température ambiante à 950°C (15°C/min). La mesure de la production de CO₂ et de SO₂ par spectrométrie de masse en ligne donne des informations quantitatives sur les espèces présentes et adsorbées en surface.

Un schéma du montage expérimental est présenté sur la **Figure 22**.

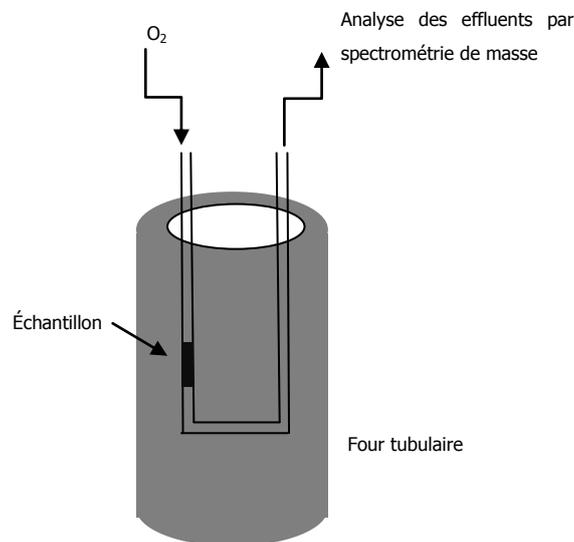


Figure 22: Montage expérimental utilisé pour l'OTP.

7.2) Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de mesurer, d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, mais également, d'autre part, de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulés ou adsorbés à la surface après test catalytique.

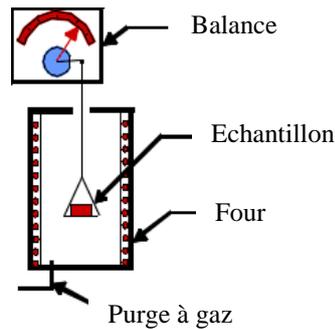


Figure 23: Schéma de principe d'une analyse thermogravimétrique.^[132]

Protocole : L'échantillon est placé dans un creuset situé sur un bras de la balance, puis le système est purgé sous azote. La température du four est alors progressivement augmentée à raison de 15°C/min jusqu'à 900°C sous atmosphère O₂/N₂, la balance enregistrant la masse de l'échantillon à intervalles réguliers, pour une précision d'environ 0.1 µg.

8) Analyse chimique

Les teneurs en titane, oxygène, tungstène et soufre ont été déterminées par spectrométrie d'émission plasma au *Service Central d'Analyse* du CNRS (Vernaison).

9) Analyses infrarouge et spectre d'absorption UV-Vis

9.1) Infrarouge à transformée de Fourier - IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur la transmission d'un rayonnement infrarouge au travers du matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser les fonctions chimiques présentes à la surface du matériau.

Lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm⁻¹ correspond, en général, au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules adsorbées.

Protocole : la première étape consiste à réaliser une pastille à 10% massique des matériaux à analyser dans un matériau invisible aux infrarouges. Dans ce cas, nous utiliserons une pastille

[132] www.gpm.epfl.ch/analytics/tga.htm, accès le 01/09/08

constituée de 10mg de catalyseur et de 90mg de bromure de potassium anhydre (KBr). Cette pastille est ensuite fixée sur un support spécifique, puis analysée en transmission.

9.2) UV-Vis à réflectance diffuse

La technique "classique" de mesure d'absorption de rayonnements UV et visibles est généralement appliquée à la transmission/absorption en phase liquide. Dans notre étude, nous avons cependant utilisé un spectrophotomètre à sphère intégratrice permettant de construire le spectre d'absorption de la lumière UV-Visible d'une poudre solide, par réflexion dans une chambre spécifique.

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par la matière. Quand cette matière est soumise à un rayonnement du domaine UV-Vis, où, à température ambiante, elle se trouve dans son état fondamental, aussi bien électronique que vibrationnel, les transitions (absorptions) se produisent pour tous les niveaux d'énergie supérieurs permis par les règles de sélection. L'échantillon va donc pouvoir absorber des photons et changer son état énergétique électronique. On comprendra que le nombre de photons absorbés entraîne une diminution en intensité du rayonnement UV-Vis transmis.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus sur un spectrophotomètre *Varian CARY 100 SCAN* équipé d'une cellule (sphère intégratrice) à réflectance diffuse *labsphere DRA-CA-30I* (les parois internes sont recouvertes de PTFE, diamètre de 70mm).

Protocole: La première étape consiste à effectuer un zéro en utilisant une référence (BaSO_4) qui n'absorbe pas dans la zone énergétique à analyser. La poudre à analyser est ensuite déposée dans un porte échantillon spécifique puis analysée à des longueurs d'onde comprises entre 800 et 200nm.

Quelques mesures spécifiques ont également été réalisées en phase liquide, selon un mode double cuves et double faisceaux.

**Chapitre V : Catalyseurs à base de TiO_2 de phases
cristallographiques mixtes anatase/rutile**

1) Concepts et rappels sur l'utilisation de phases mixtes anatase/rutile

L'activité photocatalytique de TiO₂ dépend de nombreux paramètres, incluant la cristallinité, la structure cristallographique, la présence d'hétéroatomes ou d'impuretés, la surface spécifique ou encore la densité de surface en groupements hydroxyles ; cependant, un des facteurs les plus influents reste sa forme cristallographique. Le dioxyde de titane utilisé en tant que photocatalyseur est principalement employé sous deux formes, anatase et rutile. Il a été montré que l'anatase est généralement la phase ayant la meilleure activité, due principalement à son rendement quantique parmi les plus élevés ^[133]. Rappelons que le TiO₂ de structure anatase est un semi-conducteur possédant une bande interdite d'environ 3.2 eV, ce qui nécessite de l'irradier par des longueurs d'onde inférieures à 380 nm pour l'activer (UVA ou proche UV). Il a déjà été reporté dans la littérature que l'association d'une phase rutile à du TiO₂ de structure anatase pouvait être bénéfique pour un certain nombre de réactions activées par les UV-A, par exemple pour l'oxydation photocatalytique du phénol et de l'acide formique en phase liquide ^[134], pour celle de CH₃CHO en phase gaz ^[135] ou encore pour l'oxydation photocatalytique partielle en phase liquide du propan-2-ol en acétone ^[136].

Le TiO₂ de structure rutile possède, quant à lui, une bande interdite plus réduite, entre 2.8 et 3.0 eV ^[137]. Par conséquent, ce semi-conducteur peut être activé par des longueurs d'onde un peu plus grandes pouvant aller jusqu'à 420 nm, ce qui correspond au début du visible (bleu). Malheureusement, le rendement quantique de TiO₂ rutile est plus faible que celui de la structure anatase. Associer TiO₂ de structure rutile à TiO₂ de structure anatase aura le double avantage (i) d'augmenter l'efficacité photocatalytique grâce à une séparation spatiale des charges, qui résulte du couplage des semi-conducteurs et de la formation d'hétérojonctions, (ii) de permettre une activation des semi-conducteurs couplés par la lumière visible via l'absorption du rutile, par un effet d'antenne ^[138].

De même, il est communément admis que le niveau d'activité sous illumination UV-A d'une poudre commerciale (P25 Degussa), composée de 80% d'anatase et de 20% de rutile, dépasse

[133] J. Augustynski, J. Electrochim. Acta 38 (1993) 43

[134] B. Sun, P.G. Smirniotis, Catal. Today 88 (2003) 49

[135] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, Ang. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2811

[136] R.B. Cundall, R. Rudham, M.S. Salim, Faraday Trans. 72 (1976) 1642

[137] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6716

[138] L. Shi, D. Weng, J. Envir. Sci. 20 (2008) 1263

celui d'une phase anatase ou rutile pure, ceci pour de nombreuses réactions ^[139]. Cette augmentation significative d'activité photocatalytique est attribuée, par différents auteurs, au couplage des phases anatase et rutile qui conduit à la formation d'hétérojonctions et par conséquent au transfert interfacial de charges photogénérées, ce qui permettra de les séparer spatialement ^[140]. Ce phénomène, issu d'un couplage de deux semi-conducteurs, possédant des énergies de bande de valence et de conduction idéalement disposées peut se schématiser selon la **Figure 24** lors d'une irradiation par une longueur d'onde appartenant au spectre solaire (UV-A + visible). Dans ce cas, les particules d'anatase sont activées exclusivement par la petite fraction d'UV-A du spectre solaire, cette fraction permettant par ailleurs aussi d'activer les particules de rutile (présentant une énergie d'activation photocatalytique plus faible). L'irradiation par la lumière visible (moins énergétique) n'est capable d'activer que les particules de rutile. Lorsque ces deux phases au contact sont illuminées par un rayonnement solaire, elles bénéficient à la fois des UV-A, qui représentent environ 4% du spectre totale, et du visible environ 43%. Ainsi, dans cette configuration, les deux semi-conducteurs peuvent être activés simultanément et on obtient un transfert vectoriel de charges photogénérées, ce qui signifie qu'on a, à la fois transfert des électrons photogénérés promus et situés sur la bande de conduction de l'anatase vers celle du rutile et possibilité de transfert des trous photogénérés de la bande de valence du rutile vers celle de l'anatase, même si ce dernier paraît moins évident si l'on considère les positions énergétiques respectives des bandes de valence. Ce phénomène de transfert de charges conduit à une meilleure séparation des charges photogénérées, limitant ainsi les probabilités de recombinaison et leur permettant, par conséquent, de réagir de façon plus efficace avec les molécules organiques adsorbées en surface des particules. Ceci a pour effet un meilleur rendement photocatalytique. Le contact très intime entre les particules d'anatase et de rutile va favoriser le transfert des trous/électrons photogénérés et donc favoriser ce concept d'"interaction positive". D'un autre point de vue, la taille moyenne des particules de rutile étant généralement plus importante que celle de l'anatase, un "excès" de rutile pourrait réduire le nombre de sites actifs pour l'oxydation (principalement attribués à l'anatase) et ainsi faire baisser l'activité du matériau. Ce phénomène pourrait expliquer l'apparition d'un maximum d'activité et d'un ratio anatase/rutile optimal. *Wu et al* ^[141] ont observé une

- [139] (a) R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid state Chem.* 92 (1991) 178 (b) B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmil, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B* 35 (2001) L1 (c) A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 293 (d) K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove, B. Sercu, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 2255
- [140] (a) T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82 (b) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* 244 (2003) 383 (c) K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki, Y. Harima, *Chem. Phys. Lett.* 428 (2003) 338
- [141] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, *Catal. Today* 93-95 (2004) 863

meilleure dégradation photocatalytique du méthanol et de l'hexane pour des ratios représentatifs voisins (85/15 et 88/12 respectivement), ratios observés dans de nombreuses autres publications et existant dans la composition du photocatalyseur de référence P25 Degussa[®].

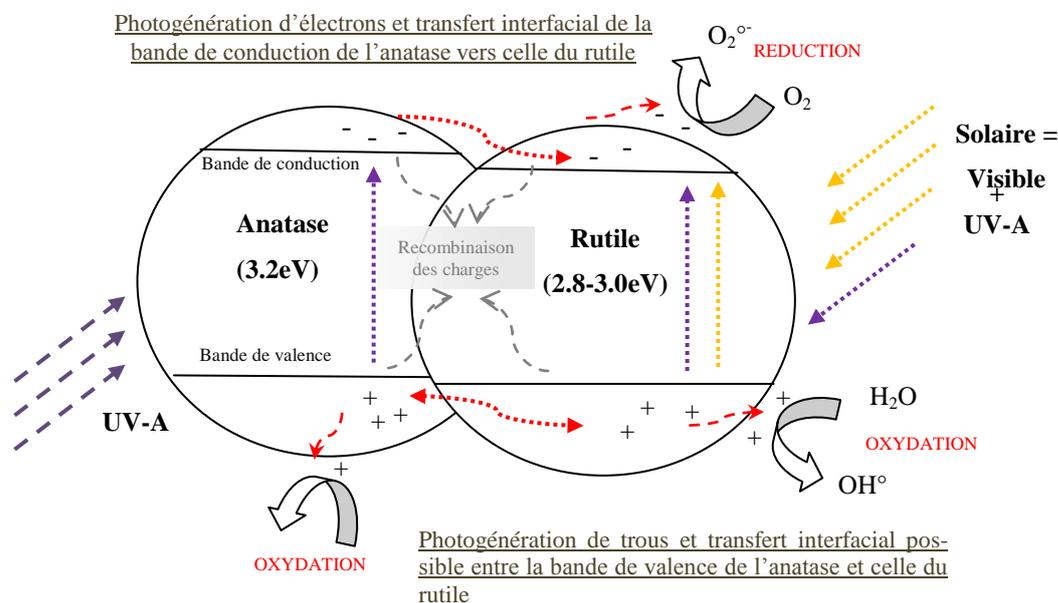


Figure 24: Schéma proposant un mécanisme vectoriel (bilatéral) de transfert d'électrons/trous photo-induits entre les particules d'anatase et de rutile, permettant une séparation des charges et limitant ainsi les recombinaisons.

2) Synthèse des matériaux

Les matériaux à base de dioxyde de titane de phases mixtes anatase/rutile que nous étudierons dans ce travail ont été synthétisés par voie sol-gel. Nous avons volontairement choisi de modifier cette synthèse par l'ajout de porogènes ou structurants. Cette technique ainsi que la méthode de synthèse seront développées dans cette partie.

2.1) Choix du précurseur

Le précurseur généralement utilisé dans la synthèse de TiO₂ commercial (notamment TiO₂ P25 de Dégussa) est le tétrachlorure de titane anhydre TiCl₄^[142], même si la voie sulfate est également employée (TiO₂ Millenium par exemple). Cependant, ce composé réagit violemment avec l'eau et doit être manipulé sous atmosphère inerte pour que son hydrolyse puisse être contrôlée. De plus, il faut considérer la présence de quatre ions chlorures par atome de titane lors de la réaction, ce qui peut avoir un effet non proportionné sur les propriétés du ma-

[142] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis, Science and Technology*, Kondansha & Springer Ed., 2002, p. 34

tériau final ^[143]. Parallèlement, les composés organiques habituellement utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes de titane, et plus particulièrement un précurseur commercial, l'isopropoxyde de titane, dans lequel l'atome de titane tétraédrique est entouré de quatre groupements OR (R: CH(CH₃)₂). Il existe de nombreuses études sur la synthèse, la chimie et les propriétés des alcoxydes de titane dans la littérature ^[144]. Les propriétés physico-chimiques de l'isopropoxyde de titane sont présentées dans le **Tableau 5**.

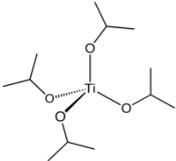
nom	formule	Masse molaire	Densité (g/cm ³)	T°C fusion	T°C ébull.	solubilité	fournisseur	pureté
Isopropoxyde de titane	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti 	284.26 g/mol	0.937	18°C	185°C	La plupart des solvants organiques	Aldrich	99%

Tableau 5: Quelques propriétés physico-chimiques de l'isopropoxyde de titane.

2.2) Choix des structurants ou porogènes utilisés

Le *porogène* est une espèce chimique qui favorise la formation de pores en étant piégé au sein du matériau lors de la synthèse. Sa décomposition et son évacuation de la matrice au cours du traitement thermique post-synthèse laissent place à de la porosité, cette dernière pouvant être plus ou moins structurée (on parle alors de structurant) et de taille variable. Il existe différentes sortes de porogène, possédant des propriétés et caractéristiques distinctes. Pour pouvoir comparer l'efficacité de ces porogènes, nous avons choisi ici des propriétés bien différentes : longues chaînes amphiphiles permettant la formation de micelles, un tensioactif ionique (ammonium quaternaire cationique en vue d'un auto-assemblage) ou alors un chélatant pour modifier la cinétique de cristallisation. L'ajout de porogènes devrait ainsi favoriser, entre autres, un contrôle et une augmentation de la porosité conduisant à une surface spécifique plus importante ^[145].

Le **Tableau 6** montre les différents porogènes utilisés dans la synthèse des matériaux photocatalytiques de phases mixtes anatase/rutile ainsi que leurs principales caractéristiques et utilisations.

[143] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, *Chem. Mater.* 16 (2004) 846

[144] (a) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Tyorii, T. Kato, Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5911 (b) P. Sawunyama, A. Yasumori, K. Okada, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 795 (c) J. Sabate, M.A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, C.G. Hill Jr, *J. Catal.* 127 (1991) 167

[145] (a) F. Bosc, A. Ayrat, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 133 (b) A.C. Lee, R.H. Lin, C.Y. Yang, M.H. Lin, W.Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 275

Nom	Formule	Caractéristiques usuelles
PEG Poly(éthylène glycol)		Polymère hydrosoluble, utilisé comme épaississant dans les cosmétiques
PVA Poly(vinyle alcool)		Surfactant non-ionique, lubrifiant dans le port des lentilles de contact
BRIJ56 Décaoxyéthylène cétyl éther		Surfactant amphiphile, stable en milieu basique et acide
CTAB Bromure de cetyltriméthylammonium		Surfactant amphiphile cationique, propriétés tensioactives

Tableau 6: Les différents porogènes utilisés dans la synthèse de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile.

2.3) Synthèses sol-gel de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile

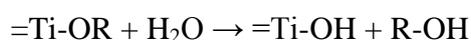
Nous nous sommes basés sur une méthode de préparation des catalyseurs par voie sol-gel partant de l'isopropoxyde de titane comme précurseur. Cette technique de synthèse sol-gel, technique connue depuis longtemps ^[146], permet un contrôle des paramètres physico-chimiques les plus déterminants. De plus, il s'agit d'une méthode de chimie douce, permettant une grande souplesse au niveau des modifications, mais aboutissant aussi à des synthèses homogènes d'une grande pureté et répétables, ceci à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Ces températures inférieures permettent également, le cas échéant, d'atteindre des surfaces spécifiques élevées. La réactivité du précurseur est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

- L'hydrolyse, qui correspond à la première étape d'activation.
- La polymérisation (ou condensation), qui est l'étape de croissance des chaînes.

L'hydrolyse débute dès l'ajout d'eau dans la solution, par une substitution nucléophile sur l'atome de titane avec transfert de proton et départ du groupement R-OH.

L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



[146] J. Ebelmen, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 25 (1847) 854

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide (ou basique). Dans ce cas, un groupe alcoxyde portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée, ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe OR.

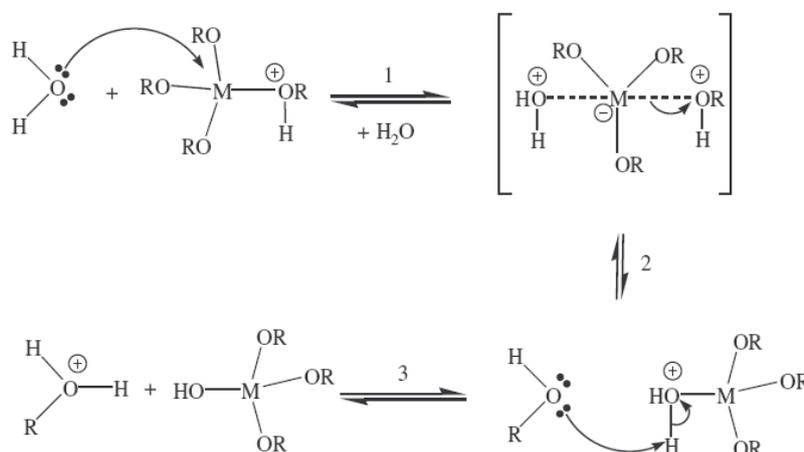


Figure 25: Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène général est complexe car quatre mécanismes peuvent être concurrents: l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation. Cependant, dans le cas du titane, seules l'alcoxolation et l'oxolation existent ^[147].

Tout d'abord, le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'en suit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont Ti-O-Ti avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (**Figure 26**).

[147] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, *Molecular characterization of composites interfaces*, Krupa G. Ishida H., Plenum, New York, **1985**

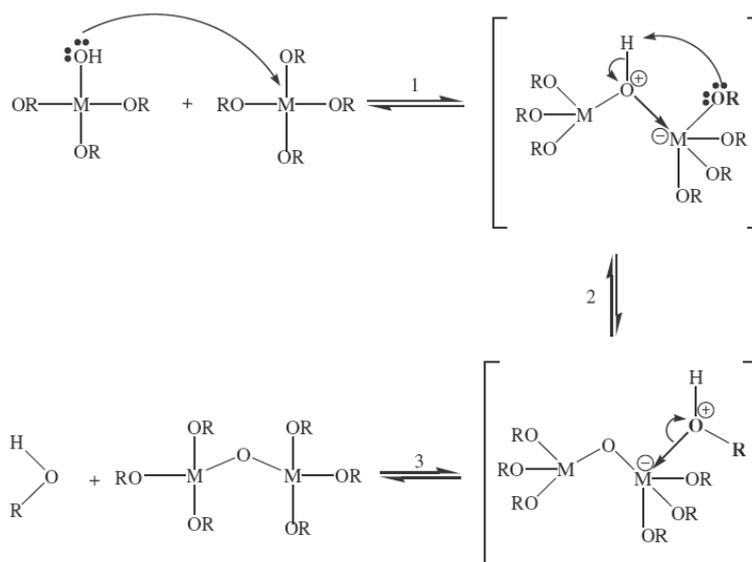


Figure 26: Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques.

L'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (**Figure 27**).

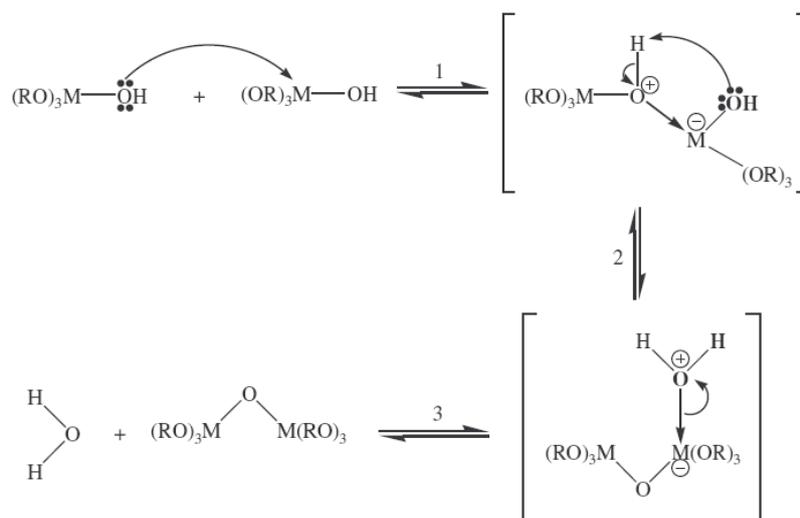


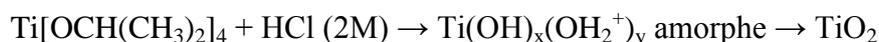
Figure 27: Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques.

Les réactions de polymérisation entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de dioxyde de titane colloïdales qui forment des "sols" puis des "gels".

Ces étapes de nucléation et de croissance forment des particules sous contrôle cinétique selon un chemin réactionnel correspondant aux conditions imposées au système (acidité, concentration, température...), mais les produits formés au cours du temps ne sont pas nécessairement dans l'état de stabilité thermodynamique. Ce "vieillissement" ou mûrissement de la suspen-

sion, qui s'effectue sur une échelle de temps pouvant être très grande (plusieurs jours), permet au système d'accéder à l'état stable. C'est pourquoi, il s'accompagne souvent de la modification de certaines des caractéristiques physiques ou chimiques des particules, comme l'augmentation de la taille des particules, le changement de type cristallin ou morphologique [148]. La voie d'élaboration du matériau autorise une grande diversité de mise en forme. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel par exemple, le matériau final prend des formes différentes : matériaux massiques, fibres, poudres, aérogels, composites, films,...

Ce processus, réalisé en milieu acide conduit à des intermédiaires de réaction en solution, qui, nous verrons, sont à l'origine de la croissance des phases anatase ou rutile.



Dans notre cas, en présence d'acide chlorhydrique concentrée (2M), la formation de TiO₂ répond à un mécanisme de dissolution – précipitation, c'est-à-dire que les particules vont se former selon la solubilité et les affinités entre les complexes intermédiaires formés dans le système [149]. Bosc *et al* ont montré l'évolution de la taille des particules colloïdales en fonction du temps de mûrissement après hydrolyse [149], représentée sur la **Figure 28**.

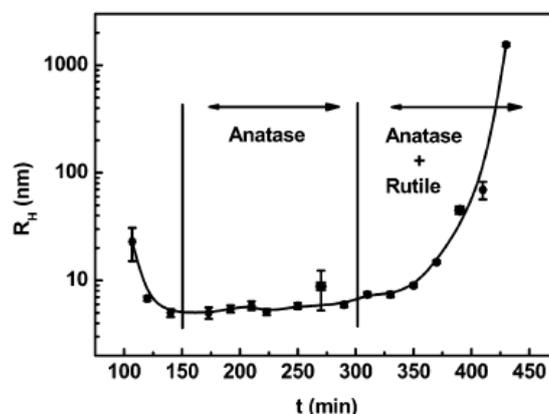


Figure 28: Evolution du rayon hydrodynamique R_H de particules d'oxyde de titane colloïdales en fonction de la durée de mûrissement [149].

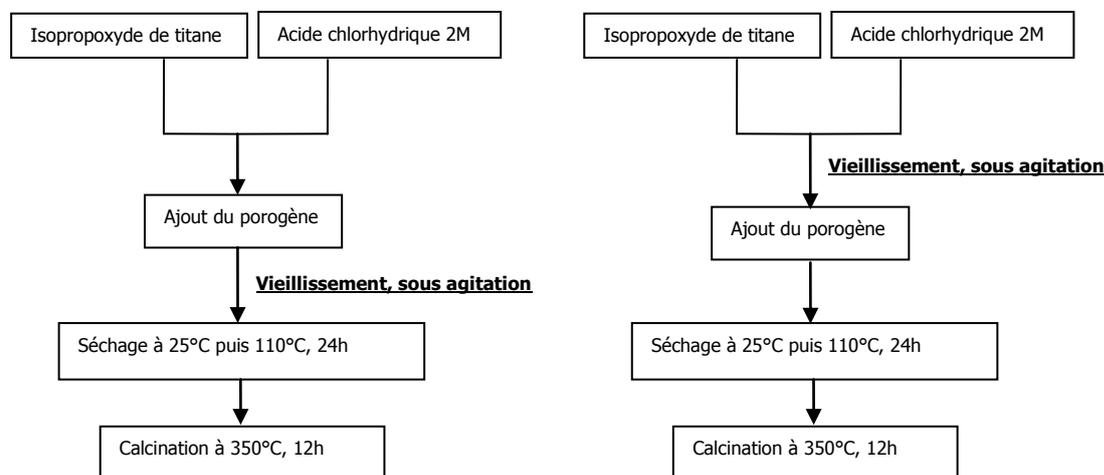
On remarque que la peptisation du précipité initial arrive seulement après 2h de réaction. Le sol résultant, composé uniquement de phase anatase, demeure stable durant environ 3h, avant l'apparition des premières cristallites de rutile suivie d'une augmentation du rayon hydrodynamique. Un mûrissement de 48h est nécessaire pour obtenir une phase pure de rutile.

[148] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions, CNRS Editions, p.58 (1994)

[149] F. Bosc, A. Ayral, P-A. Albouy, C. Guizard, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2463

Une approche innovante de ce type de synthèse a consisté à rajouter différents types de porogène lors de ce processus de dissolution – précipitation.

La méthode de synthèse peut se schématiser comme suit, selon les deux options :



Nous nous sommes basés sur les résultats d'une étude précédente d'optimisation ^[150], qui avait consisté à faire varier différents paramètres tels que la concentration en titane dans le sol, le rapport molaire entre HCl et Ti, et celui entre H₂O et Ti (taux d'hydrolyse), ainsi que la température d'hydrolyse et la durée de vieillissement du sol intervenant dans le processus de dissolution-précipitation. Les différents paramètres, finalement retenus, pour obtenir *un sol stable avec un minimum d'ions chlorures* sont regroupés dans le **Tableau 7**.

Concentration final en Ti du sol	[Ti] = 1.0 mol.L ⁻¹
Rapport HCl/Ti	1
Taux d'hydrolyse	20
T°C d'hydrolyse et de vieillissement du sol	30°C

Tableau 7: Paramètres de synthèse de l'hydrosol retenus pour la synthèse de nanocristaux de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile.

Nous avons ainsi choisi d'adapter ces paramètres déjà optimisés par ailleurs et de faire varier la composition du mélange réactionnel par ajout d'un ou plusieurs équivalents molaires d'un promoteur de porosité, ou porogène, ainsi que par la variation de la température de calcination finale.

[150] F. Bosc, Synthèse et caractérisation de couches minces de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ anatase, thèse de l'Université de Montpellier, **2004**

Mode opératoire : L'isopropoxyde de titane a été hydrolysé par addition, sous agitation vive, d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹. Dans un premier temps, il y a formation d'un précipité, qui va progressivement se transformer en un sol laiteux. Ensuite, après un vieillissement contrôlé dépendant des paramètres de la synthèse, il se produit une stabilisation par des charges de surface (peptisation) ce qui donne lieu à un sol quasi-transparent. Une fois le vieillissement de 48h opéré, le mélange est séché sous agitation à température ambiante, puis à 100°C avant d'être calciné.

Nous avons opéré selon deux modes d'ajout du porogène, (i) soit avant la phase de mûrissement, (ii) soit après la phase de mûrissement.

3) Caractérisations des catalyseurs de phases mixtes anatase/rutile

3.1) Étude de la structure poreuse

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres intervenant dans la synthèse sol-gel afin d'augmenter la surface spécifique et d'optimiser la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés :

- Nous avons tout d'abord examiné l'influence, sur la surface spécifique, de l'ajout du porogène ou structurant *avant ou après la phase de mûrissement*. Nous avons remarqué une nette diminution de la surface spécifique lors de l'ajout du porogène après l'étape de mûrissement, ainsi qu'une augmentation du rapport anatase/rutile, comparé à l'ajout du structurant avant la phase de vieillissement. Il a par conséquent été convenu que **l'ajout du porogène se ferait avant la phase de mûrissement**.
- Nous avons, par la suite, fait varier différents paramètres influant lors de la synthèse sol-gel de matériaux mésoporeux, comme le *nombre d'équivalent* de porogène/structurant introduits dans le sol, sa *masse molaire* ainsi que la *température de calcination* finale.

Le **Tableau 8** résume les principaux résultats obtenus au niveau des surfaces spécifiques résultantes, en prenant par exemple le PEG comme porogène.

Nous avons ainsi pu montrer que, pour une température de calcination donnée, la surface spécifique pouvait convenablement être optimisée en fonction de la quantité de porogène introduite dans la synthèse, ainsi que de sa masse molaire ; ainsi l'ajout d'un équivalent molaire de

PEG 4000 conduit à la surface spécifique la plus élevée. La température d'élimination du porogène a une grande incidence sur la surface spécifique. En effet, un porogène ou structurant mal éliminé conduit à une obstruction d'une partie de la porosité, diminuant ainsi la surface spécifique (à priori surtout dans le cas du PEG10000, qui est plus difficile à éliminer que le PEG4000). Augmenter la température de calcination revient donc à faciliter l'élimination du porogène. D'autre part, il est bien connu qu'une augmentation de la température conduit à un frittage des nanoparticules, ce qui a été confirmé par les mesures de tailles de cristallites réalisées d'après les diagrammes de DRX. En principe, on pourrait donc s'attendre à un double effet opposé de l'augmentation de la température en terme de surfaces spécifiques.

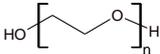
PEG 	Masse molaire	Equivalent porogène/précurseur Ti	Température de calcination		
			350°C	400°C	450°C
	4000	1	190 m ² /g	130 m ² /g	48 m ² /g
	4000	3	150 m ² /g	100 m ² /g	40 m ² /g
	10000	1	109 m ² /g	45 m ² /g	21 m ² /g

Tableau 8 : Variation de la surface spécifique d'un échantillon TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile en fonction de la masse molaire du porogène PEG, du nombre d'équivalent PEG/précurseur Ti et de la température de calcination finale.

Les meilleures surfaces spécifiques ont été obtenues pour une masse molaire de PEG de 4000, pour 1 équivalent de porogène par rapport à l'alcoxyde et une température de calcination de 350°C. De plus, une analyse thermogravimétrique des matériaux obtenus avec le PEG4000 nous a montré qu'après calcination pendant 2h à 350°C, plus aucune perte de masse n'était observée, confirmant que la totalité du porogène était éliminée dès 350°C. Ceci confirme que la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de 350°C à 450°C résulte bien uniquement d'un phénomène de frittage.

L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption nous renseigne sur la texture poreuse des différents échantillons. La **Figure 29** nous montre les isothermes d'adsorption/désorption de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB, le PEG et le PVA (à titre d'exemples) comme porogènes/structurants. Les isothermes sont ici de type IV, **caractéristiques des solides mésoporeux**, l'adsorption se faisant à basse pression relative, puis à haute pression relative. Les hystérèses sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) et/ou non consolidés (agglomérats), avec **une uniformité des pores**.

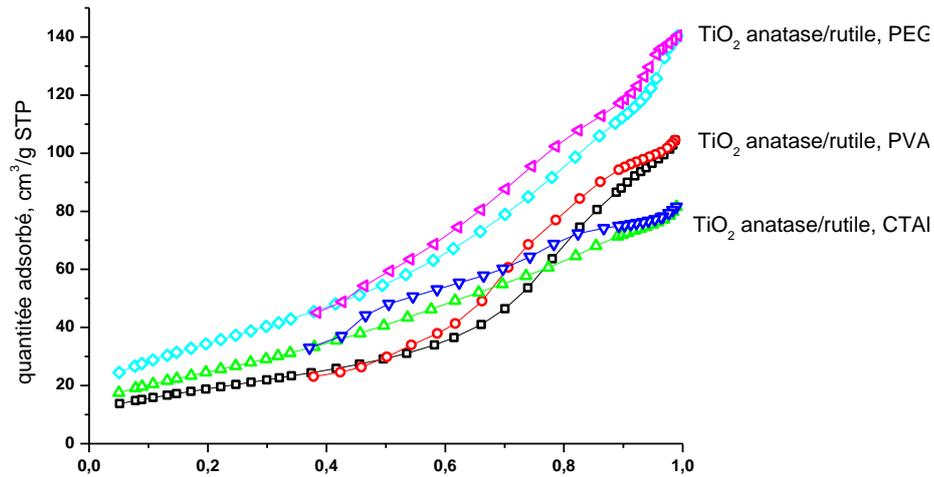


Figure 29: Isothermes d'adsorption/désorption de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB, PEG et PVA comme porogènes ou structurants.

L'ensemble des caractéristiques poreuses des matériaux synthétisés par voie sol-gel utilisant les différents porogènes/structurants est présentée dans le **Tableau 9**.

La première phase d'adsorption des isothermes nous informe sur la surface spécifique des photocatalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile synthétisés par la méthode sol-gel. On remarque premièrement que, sans porogène, cette surface est faible, de l'ordre de 36m²/g. Lorsque l'on ajoute un porogène, les surfaces spécifiques augmentent considérablement selon une amplitude de 70 à 190m²/g, selon la molécule utilisé. Cette porosité est due à l'empreinte laissée par le porogène/structurant après son extraction de la masse du photocatalyseur par calcination, et va ainsi être différente selon "l'encombrement" et la nature chimique du porogène utilisé.

<u>porogènes</u>	<u>S_{BET}</u> m ² /g	<u>Diamètre</u> <u>moyen des</u> <u>pores</u>	<u>Volume</u> <u>poreux</u> cm ³ /g	<u>Type de</u> <u>pores</u>
sans	36	-	-	-
PEG	190	4nm	0.64	mésopores
PVA	150	4nm	0.28	
Brij56	100	10nm	0.35	
CTAB	70	6-7nm	0.18	

Tableau 9 : Principaux résultats de l'étude de la structure poreuse utilisant différents porogènes/structurants lors de la synthèse sol-gel de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile.

La distribution des diamètres de pores, comprise entre 4 et 10nm confirme bien la présence de mésopores. On constate néanmoins que la distribution poreuse pour les échantillons préparés par ajout de PVA et de PEG est centrée sur 4nm, alors qu'elle est bimodale et centrée sur 4 et 7nm lorsqu'on utilise le CTAB comme structurant (**Tableau 9**). Le porogène/structurant a ainsi une influence sur la taille des pores formés. Les diamètres de pores les plus importants sont obtenus avec le Brij56. Différents auteurs ont déjà montré le rôle de différents polymères organiques comme agents régulateurs de pores ^[151]. Outre le fait que l'influence des paramètres de préparation agit sur la surface spécifique et que l'ajout du porogène pendant la phase d'hydrolyse a un impact sur les propriétés du matériau final, il a également été mis en évidence que ce dernier influe sur la chimie en solution via les groupements fonctionnels des polymères et détermine ainsi la texture finale du solide. *Klimova et al* ^[152] ont, quant à eux, montré que l'utilisation de polypropylène glycol résulte en un plus grand diamètre de pores que le polyacrylamide ou encore l'alcool polyvinylique (PVA) sur un oxyde mixte TiO₂-Al₂O₃ préparé par voie sol-gel. Une polarité plus prononcée de certains composés peut entraîner des interactions plus importantes avec la surface des complexes de titane et avec le gel en solution. La formation de liaisons hydrogène entre ces porogènes et la surface des particules en formation dans le sol-gel a déjà été détectée par spectroscopie infrarouge. Les molécules organiques amphiphiles, ioniques ou non, plus ou moins volumineuses vont ainsi servir à former des mésophases par auto-assemblage. Ces mésophases serviront alors d'empreinte à un réseau inorganique. L'élimination des molécules lors de la calcination conduit à des réseaux inorganiques ayant une mésoporosité. Il semblerait que, d'après la littérature, cette mésoporosité puisse être ordonnée.

3.2) Structure cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 30**) nous montre la présence de deux phases cristallographiques, une phase TiO₂ anatase et une phase TiO₂ rutile, quel que soit le porogène/structurant utilisé. La phase anatase (représentée par A sur le diffractogramme) montre des angles de diffraction caractéristiques à 25.3, 39.0 et 48.0°, alors que la phase rutile (représentée par R) montre des angles de diffraction principalement à 27.4, 37.1, 42.0 et 54.3°, en comparaison aux valeurs reportées respectivement par les JCPDS Cards No. 21-1272 et 21-1276. Globalement, ces pics montrent une intensité modérée pour une largeur à mi-hauteur évasée, ce qui nous permet de mettre en avant les points suivants:

[151] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B.M. Smarsly, J. Tathousky, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 123

[152] T. Klimnova, E. Carmona, J. Ramirez, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1981

- (i) une faible taille des cristallites, corrélée à la largeur à mi-hauteur du pic principal, résultant d'une température de calcination modérée.
- (ii) la température de calcination peu élevée de 350°C représente un bon compromis, permettant de limiter le frittage et par conséquent de garder une haute surface spécifique tout en offrant une cristallisation suffisante du matériau.

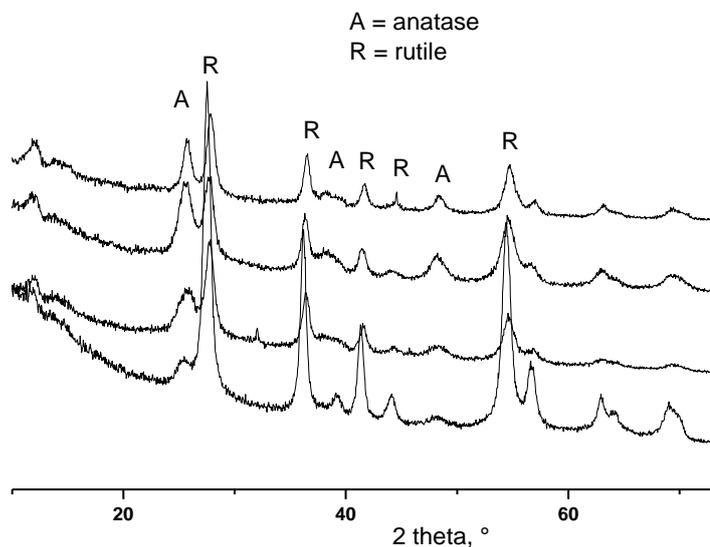


Figure 30: Diffractogramme de rayons X obtenus après 48h de vieillissement pour les catalyseurs à base de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant différents porogènes/structurants.

Néanmoins, le rapport relatif des phases anatase et rutile dépend du porogène utilisé lors de la synthèse sol-gel. On observe dans le **Tableau 10**, qu'en fonction des porogènes/structurants introduits, on peut moduler le rapport anatase/rutile ^[153].

porogènes	Taille des cristallites (nm)		rapport anatase/rutile
	anatase	rutile	
PEG	-	11	5:95
PVA	9	10	30:70
Brij56	7	10	50:50
CTAB	11	10	40:60
Sans porogène	-	28	-

Tableau 10 : Tailles des cristallites et rapports anatase/rutile des différents matériaux synthétisés avec les différents structurants

[153] M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Catal. Lett.* 123 (2008) 65

Le polyéthylène glycol et l'alcool polyvinylique favorisent tous deux la formation de la phase rutile (largement dans le cas du PEG, avec 95% de rutile), alors que le BRIJ56 présente une équivalence anatase/rutile ; le CTAB conduit à une proportion en rutile légèrement favorisée (60%). La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer, et montre une taille de $10 \pm 2 \text{ nm}$, quasi constante pour tous les échantillons. On remarquera que sans porogène, on obtient uniquement une phase rutile pour un diamètre approximatif de cristallites de 28nm, ce qui explique aussi la surface spécifique plus faible obtenue.

Ces différences de rapport anatase/rutile peuvent s'expliquer par la dissemblance d'affinité liant les porogènes/structurants et l'alcoxyde de titane en solution, ce qui va plus ou moins favoriser la formation d'une phase cristallographique par rapport à l'autre (**Figure 31**), mais également définir et contrôler la porosité du matériau.

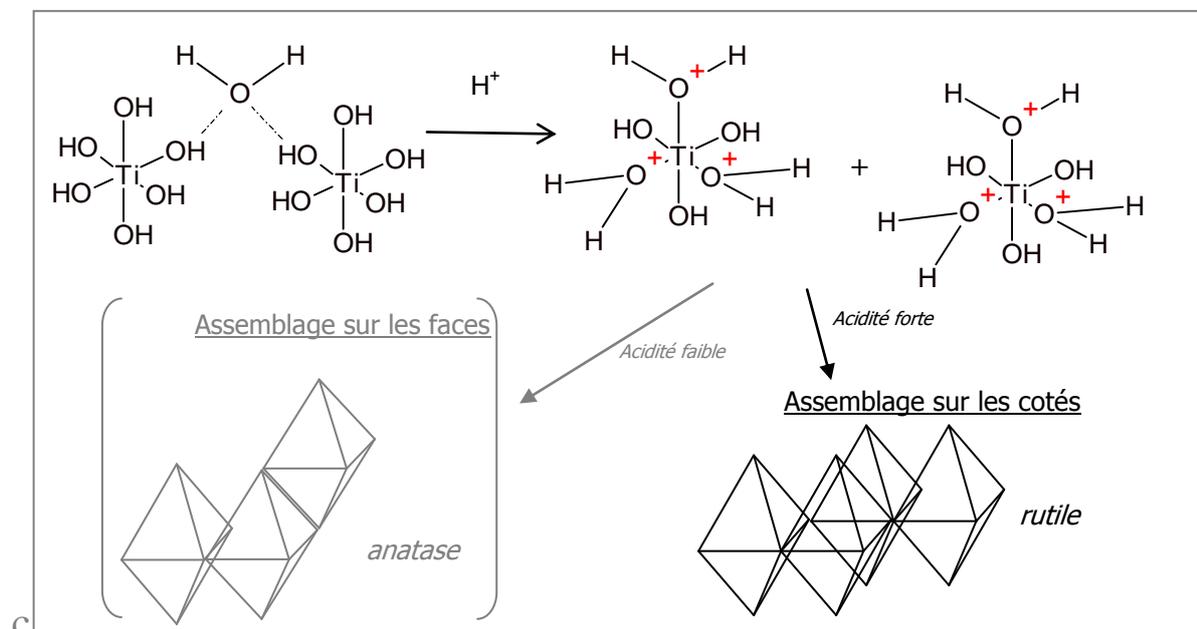


Figure 31 : Mécanisme général de formation de l'anatase et du rutile en solution acide.

Toutes les structures cristallographiques de TiO_2 sont constituées d'octaèdres TiO_6^{2-} , qui vont partager des coins et des arêtes de manière différente, ce qui conduit à la formation des différentes phases cristallographiques. En utilisant les deux paires d'électrons de l'oxygène, des molécules d'eau peuvent former un pont entre les groupements OH de surface de différents octaèdres en solution $\text{Ti}(\text{OH})_6$. Consécutivement, un réarrangement s'opère et suite à une déshydratation deux octaèdres vont partager la même arête. Pour former un noyau d'anatase ou de rutile, le placement du troisième octaèdre est crucial et conduit à la formation préférentielle d'une phase par rapport à une autre. **En solution acide forte**, les groupements hydroxyles des paires d'octaèdres partageant un côté sont *fortement* protonés. Quand un octaèdre voisin

s'approche de cette paire d'octaèdres, les répulsions électrostatiques entre les deux octaèdres voisins sont favorables à un partage de l'arête opposée. Il va donc se former une chaîne d'octaèdres en partageant continuellement les cotés opposés. Finalement, les différentes chaînes linéaires vont s'assembler en partageant différents ensembles pour former **une structure tridimensionnelle de rutile**. En solution **acide modérée**, les groupements hydroxyles des paires d'octaèdres partageant un coté sont *partiellement* protonés. La formation de chaînes linéaires d'octaèdres et en zigzag apparaissent simultanément, offrant la formation d'un **mélange d'anatase, de rutile et de brookite**. En solution **acide faible ou neutre, seule la phase anatase est favorisée thermodynamiquement**.

L'ajout d'un porogène/structurant va ainsi avoir une incidence sur la formation de ces noyaux d'anatase ou de rutile selon que la molécule, grâce à ses interactions avec l'alcoxyde en solution, limite la formation de l'une ou de l'autre phase.

3.3) Absorption de la lumière visible et détermination du band gap ou bande interdite

Les mesures de spectrophotométrie *UV-Vis* ont été enregistrées à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm (**Figure 32**), c'est-à-dire des UV-C jusqu'à la fin du spectre solaire. Ainsi, cette méthode de caractérisation des solides nous donne des indications sur les limites d'absorption dans le domaine spectral analysé. Elle permet, dans notre cas, de voir le déplacement de cette absorption vers la partie visible du spectre solaire ; ce déplacement vers des longueurs d'ondes plus élevées, également appelé "red shift", permet de mettre en évidence la possibilité, pour les matériaux, d'être activés par des longueurs d'onde appartenant au visible. Néanmoins, cette possibilité d'absorption dans le visible ne signifie pas forcément l'existence d'une activité photocatalytique dans le visible.

Si l'on compare par rapport au catalyseur référence (TiO₂ P25 Degussa), on observe un décalage net vers les longueurs d'onde du visible, mais également un gain considérable en intensité d'absorption dans cette partie du spectre chromatique. Tous les catalyseurs de phase mixtes anatase/rutile que nous avons synthétisés absorbent dans la partie visible du spectre lumineux, principalement dans le début du visible entre 400 et 430nm.

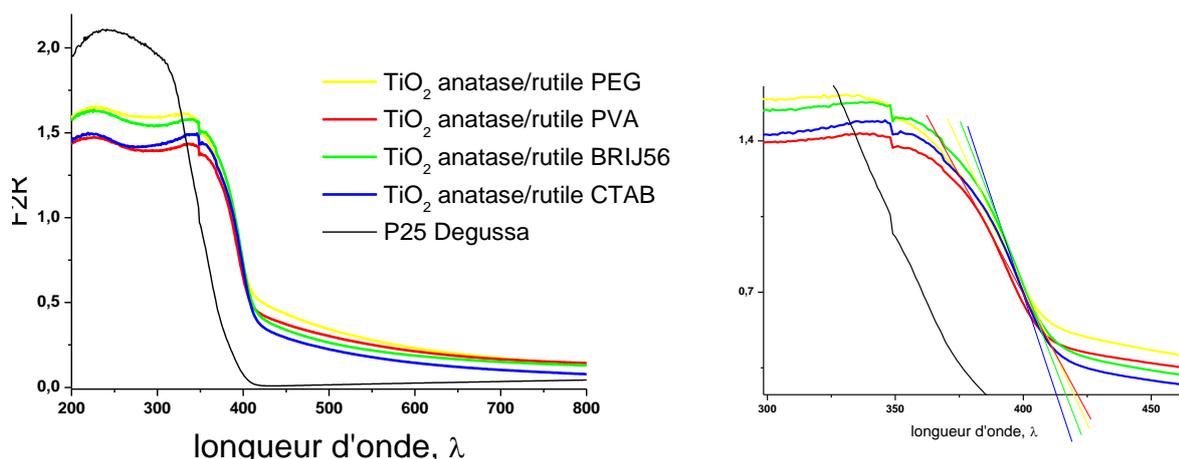


Figure 32 : Spectres UV-Vis des catalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile obtenus avec différents porogènes/structurants.

La bande interdite de nos matériaux synthétisés est mise en évidence si l'on trace la tangente à la courbe du maximum d'absorbance des spectres UV-Visible des différents photocatalyseurs. Ce maximum correspond à la position du point d'inflexion des courbes d'absorbance de la **Figure 32** (droite). La tangente au point d'inflexion coupe l'axe des abscisses en une longueur d'onde donnée. La longueur d'onde obtenue est alors utilisée pour calculer l'énergie de la bande interdite, selon l'équation :

$$E = hc/\lambda$$

E = énergie en J, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J/s, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, λ = longueur d'onde mesurée en m

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 11** :

échantillon	Bande interdite	Max absorption	Anatase/rutile
TiO ₂ anatase/rutile PEG	2.84	422nm	5/95
TiO ₂ anatase/rutile PVA	2.89	419nm	30/70
TiO ₂ anatase/rutile CTAB	2.91	415nm	40/60
TiO ₂ anatase/rutile Brij56	2.95	411nm	50/50

Tableau 11: Bande interdite et maximum d'absorption des principaux photocatalyseurs à base de TiO₂ de phases cristallographiques mixtes anatase/rutile.

Tous les échantillons ont montré une pente de la tangente au point d'inflexion très proche, et possèdent donc une bande interdite voisine calculée à 2.90 ± 0.05 eV. Cette bande interdite correspond aux contributions des phases TiO₂ anatase et rutile et montre la synergie opérée entre ces deux phases. D'ailleurs, on peut remarquer que le maximum d'absorption dans le visible augmente avec la proportion de phase rutile présente dans le matériau.

On peut par ailleurs noter que l'activité dans le domaine du visible d'une phase rutile pure obtenue par la même méthode sol-gel utilisant le PEG comme porogène, a déjà été mise en évidence pour la photo-oxydation du CO sur Pt/rutile ^[154].

3.4) Étude de la morphologie des échantillons de phases mixtes anatase/rutile

L'étude de la morphologie des matériaux synthétisés utilisant différents porogènes ou structurants a tout d'abord été menée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). A titre d'exemple, nous avons sélectionné l'échantillon utilisant le Brij56 comme structurant (**Figure 33**). Cette technique nous a montré que les particules s'agglomèrent pour former des agrégats de 5 à 10µm de diamètre. On voit toutefois que ces agglomérats sont constitués de formes particulières de diamètre bien plus faible. Ces agglomérats de TiO₂ montrent clairement une porosité résultant *in fine* de la méthode de préparation de la poudre. La cause de cette agglomération est essentiellement due aux interactions électrostatiques entre nanoparticules. Tous les échantillons ont présenté le même type de morphologie microscopique et le même phénomène d'agglomération, quelle que soit la nature du porogène (ou du structurant) utilisé.

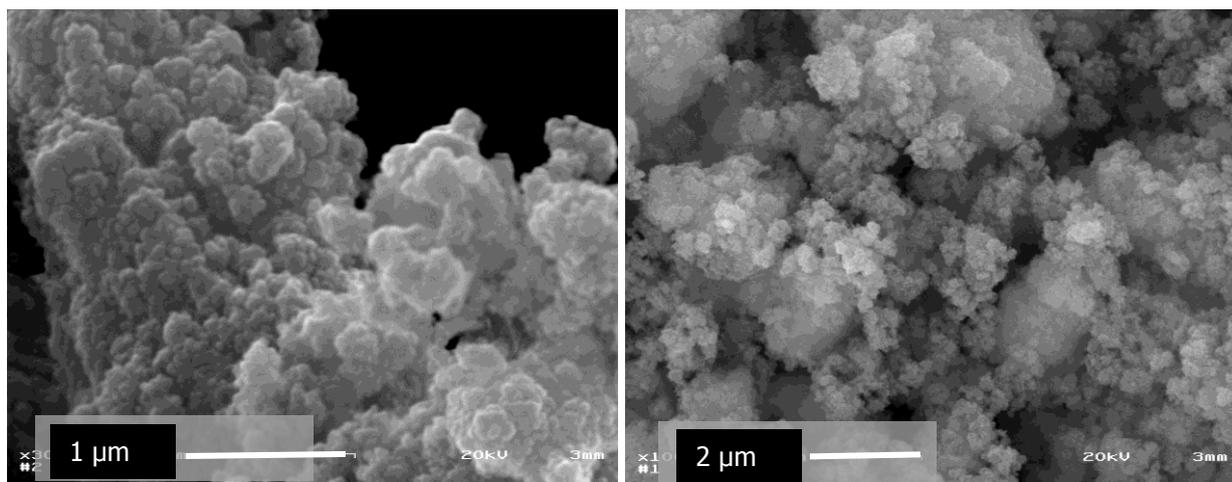


Figure 33 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon TiO₂ de phases anatase/rutile (50:50) utilisant le Brij56 comme porogène.

Les clichés de Microscopie Electronique à Transmission (MET) d'un échantillon préparé en utilisant le Brij56 comme porogène, présentés sur la **Figure 34**, nous ont montré que le diamètre des nanoparticules de TiO₂ élémentaires se situe entre 5 et 15 nm, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X obtenus précédemment. De plus, les nanoparticules présentent des plans réticulaires avec une parfaite cristallinité à la fois pour les phases TiO₂ ana-

[154] F. Bosc, A. Ayrat, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B* 69 (2007) 133

tase et rutile et une quasi absence de zones amorphes, ce qui confirme bien la bonne cristallinité du matériau.

Cette même technique nous a permis de déterminer deux valeurs moyennes de distance entre chaque plan cristallographiques de 0.35nm et 0.45nm, correspondant respectivement aux phases anatase (101) et rutile (110) ^[155].



Figure 34 : MET à haute résolution (gauche) de l'échantillon TiO_2 anatase/rutile (50:50) utilisant le Brij56 comme structurant. Exemple d'une particule d'anatase (gauche) et d'un mélange de phases anatase/rutile (droite).

3.5) Étude des états de surface - XPS

La spectroscopie de photoélectrons X nous a permis de déterminer la composition chimique de surface ainsi que l'état électronique des différents éléments en présence.

Le spectre général de l'analyse XPS de l'échantillon de TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB (40:60) comme porogène est présenté, à titre d'exemple, sur la **Figure 35**. Nous retrouvons les raies caractéristiques du titane, de l'oxygène et du carbone de contamination.

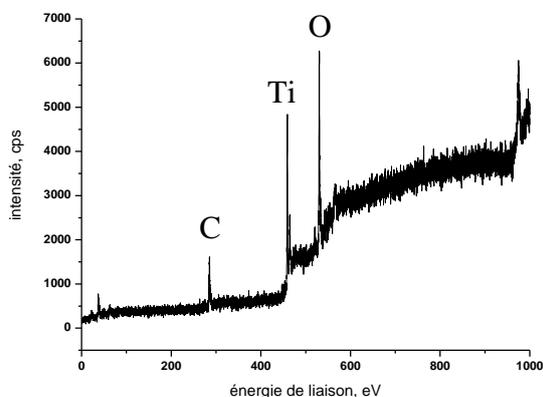


Figure 35: Spectre XPS général du TiO_2 anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène.

[155] Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci Technol.* 19 (2000) 585

Spectre du titane

Le spectre correspondant à la zone énergétique du titane Ti 2p est présenté sur la **Figure 36**. Le titane est présent sous forme d'un doublet spectral séparé par une énergie de 5.7eV caractéristique des orbitales Ti $2p^{3/2}$ et Ti $2p^{1/2}$, à des énergies de liaison respectives de 458.5 et 464.2eV correspondant à Ti^{4+} . Le rapport des aires de ces deux contributions est de 0.5, caractéristique des orbitales p.

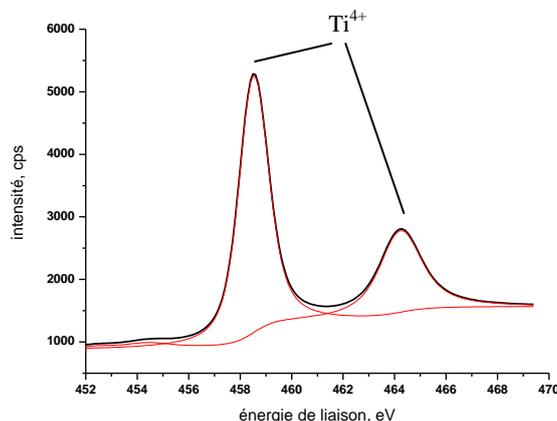


Figure 36: Spectre XPS du titane 2p après déconvolution pour le catalyseur TiO_2 de phases anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène.

Aucune contribution liée au titane sous forme Ti^{3+} n'a été détectée. Ainsi le matériaux semble ne posséder aucun (ou en dessous du seuil de détection) défaut de surface liés à la présence d'espèces Ti^{3+} .

Spectre de l'oxygène

Le spectre correspondant à la zone énergétique de l'oxygène O 1s est présenté sur la **Figure 37**. Après déconvolution du signal O 1s, il n'y a présence que de deux contributions.

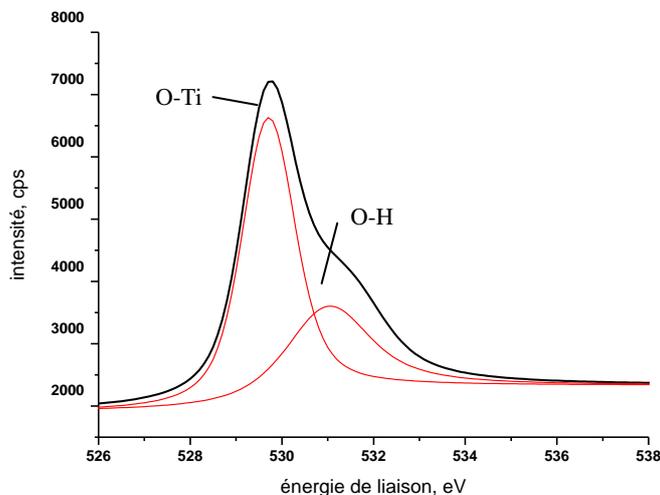


Figure 37: Spectres XPS de l'oxygène 1s après déconvolution pour le catalyseur TiO_2 de phases anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène.

Une première contribution à une énergie de liaison de 529.7eV a été attribuée à l'oxygène du réseau cristallin O-Ti. Une seconde contribution à une énergie de 531.2eV correspond aux groupements hydroxyles de surface, dans des proportions relativement importantes de 32% environ (**Tableau 12**).

Energies de liaisons	Attributions	Proportions relatives	Rapports Ti/O
529.7eV	O-Ti	61.07%	0.54
531.2eV	O-H	32.08%	-

Tableau 12: Tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour l'échantillon de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène.

Le rapport atomique de surface Ti/O de la contribution O-Ti de l'oxygène montre un rapport de 0.54, confirmant la stœchiométrie TiO₂ en surface de l'échantillon.

Les spectres Ti 2p et O 1s des autres échantillons TiO₂ de phases anatase/rutile synthétisés à partir des autres porogènes/structurants, le PEG, le PVA et le Brij56 présentent les mêmes caractéristiques de surface par XPS.

3.6) Etude des états de surface par IRTF

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier **avant et après calcination** de l'échantillon utilisant le Brij56 comme porogène sont présentés, à titre d'exemple, sur la **Figure 38**.

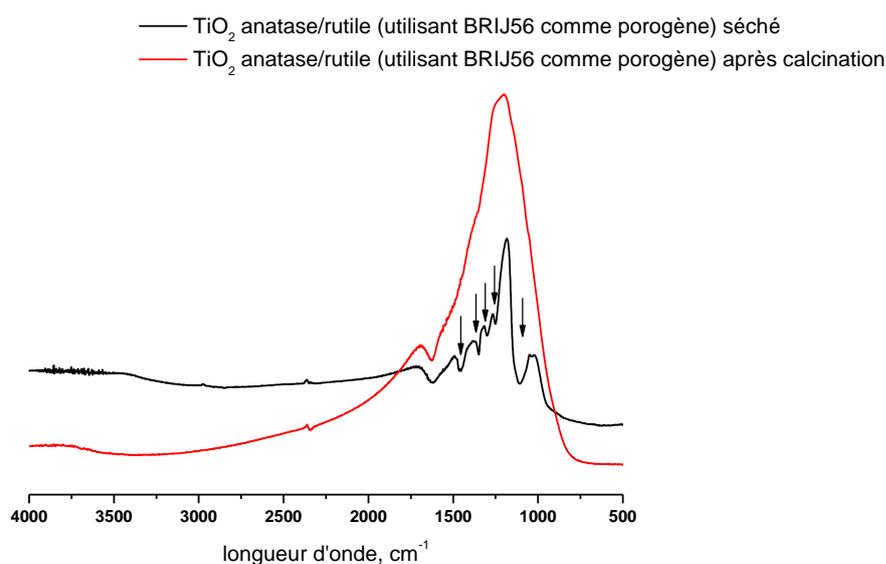


Figure 38: IRTF avant et après calcination à 350°C de l'échantillon TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile 50:50 (Brij56).

La comparaison de ces spectres permet de montrer et de confirmer la disparition du porogène ou structurant après calcination à 350°C. En effet, les absorptions des bandes caractéristiques du porogène BRIJ56, ou decaoxyéthylène céthyl éther, à des longueurs d'ondes de 1455, 1355, 1300, 1245 et 1110cm⁻¹ ont totalement disparues après calcination à 350°C.

La synthèse de photocatalyseurs à base de TiO₂ de phases cristallographiques mixtes anatase/rutile a montré un matériau mésoporeux offrant une grande capacité d'adsorption, avec une surface spécifique allant jusqu'à 190m²/g (en utilisant le PEG comme porogène). Suivant la nature du porogène ou structurant introduit avant la phase de mûrissement lors de la synthèse sol-gel, il est possible de moduler aisément le rapport anatase/rutile. Les microscopies électroniques et la diffraction des rayons X nous ont montré une parfaite cristallinité des phases anatase et rutile à une température de calcination de 350°C sous forme de nanoparticules de 5 à 15nm de diamètre partiellement agrégées sous forme d'agrégats de plusieurs dizaines de micromètres de large. Ces nanoparticules montrent une absorption dans le début du spectre visible principalement entre 400 et 430nm, supposant une capacité d'utilisation potentielle de ces photocatalyseurs sous illumination solaire. On note également que cette absorption dans le visible est fonction de la proportion de rutile dans le matériau mixte.

**Chapitre VI : Catalyseurs unidimensionnels à base
de nanotubes de titanates et d'oxyde de tungstène**

1) Concept

1.1) Introduction

Les nanostructures unidimensionnelles avec un grand rapport surface/volume sont en pleine expansion et à l'origine d'un grand nombre de recherches, principalement en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques, et plus encore depuis la découverte des nanotubes de carbone par *Iijima* en 1991. Ces nanotubes sont devenus un symbole de nouveauté et de développement rapide dans le domaine des nanotechnologies. *Tenne et al* ^[156] furent les premiers à synthétiser des nanotubes inorganiques (WS_2) ouvrant ainsi la voie à la découverte et à la mise en œuvre de nombreuses autres synthèses de composés unidimensionnels tels que MoS_2 , BN, SiO_2 , VO_x , $NiCl_2$, Au, Co, Fe, CdSe, $PbTiO_3$ etc. ^[157]. De nombreux efforts ont également été déployés pour synthétiser des nanotubes à base de titane, par l'intermédiaire de méthodes "template" ^[158], via un procédé sol-gel ^[159], par l'oxydation anodique ^[160] ou encore par traitement hydrothermal ^[161]. Ces matériaux unidimensionnels suscitent depuis peu un grand intérêt pour des applications photocatalytiques, en raison de la combinaison unique de leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique importante jusqu'à $400m^2/g$ ^[162], structurales, optiques, électroniques et de résistance à la corrosion), comparées à celle des nanoparticules de morphologie granulaire. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la **synthèse de nanotubes obtenus par voie hydrothermale**. En effet, la structure tubulaire spécifique de ces nanotubes, constitués de feuillets de titanates enroulés, facilite notablement le transfert des électrons photogénérés par l'activation lumineuse ^[163]. Ceci est expliqué par le fait que l'épaisseur des nanotubes est nettement moins importante que la longueur de diffusion des porteurs de charges; les trous photogénérés sont ainsi toujours à proximité de l'interface du semi-conducteur avec le média ^[164], ce qui en théorie limite leur recombinaison et augmente ainsi l'efficacité du processus photocatalytique. Dans ce contexte, et étant donné l'absence de joints de grains dans cette nanostructure tubulaire, on imagine aisément la limitation de recombinaison des charges, largement bénéfique au rendement photocatalytique. Les nano-

[156] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* 360 (1992) 444

[157] Une liste complète est présentée ici: M. Remskar, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1497

[158] M.S. Sander, M.J. Cote, W. Gu, B.M. Kile, C.P. Tripp, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2052

[159] X. Sun, Y.D. Li, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2229

[160] J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 21000

[161] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307

[162] A. Nakahira, W. Kato, M. Tomai, T/ Hissiki, K. Nishio, H/ Anitari, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239

[163] (a) T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, M. Sekino, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14055 (b) J.C. Xu, M. Lu, X.Y. Guo, H.L. Li, *J. Mol. Catal.* 226 (2005) 123

[164] (a) M. Graetzel, *J. Photochem. Photobiol. A* 164 (2004) 3 (b) J. Biquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruhles, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8106

tubes de titanates sont des semi-conducteurs à large bande interdite, estimée à 3.75eV ^[165]. Cette valeur est très proche de la valeur de bande interdite de 3.84 eV des nano-feuillets de titanates 2D, et bien plus élevée que la valeur de TiO₂ anatase (3.2eV). Les spectres de photoluminescence dans la littérature montrent des positions énergétiques coïncidant aux transitions luminescentes des nano-feuillets simples ou multi-parois, démontrant l'apparent comportement 2D de nanotubes unidimensionnels à température ambiante ^[166]. Ainsi, l'importance des caractéristiques de forme tubulaire est due ici au repliement des nanofeuillets selon un axe central. L'enroulement en feuillets selon un axe unidimensionnel conserve les propriétés optiques de la phase 2D et procure en revanche des propriétés électronique supplémentaire influençant l'activité photocatalytique.

1.2) Le couplage de semi-conducteurs

Le phénomène de couplage de semi-conducteurs, consistant à mettre en contact intime deux semi-conducteurs et conduisant ainsi à des semi-conducteurs composites, est très largement étudié dans le contexte des applications photocatalytiques. Ces systèmes couplés sont, pour la plupart binaires, mais des systèmes ternaires ont également été étudiés. Parmi les semi-conducteurs couplés, on relève le plus souvent TiO₂ particulaire de morphologie granulaire associé au sulfure de cadmium ^[167], CdS, et au trioxyde de tungstène ^[168], WO₃ (bande interdite de 2.8-3.0 eV), ce dernier étant plus stable et permettant une absorption dans le début du spectre visible. Les semi-conducteurs couplés sont choisis par rapport, (i) d'une part, à leur bande interdite qui doit permettre une absorption dans le proche UV ou dans le visible et, (ii) d'autre part, par rapport à la disposition adéquate des potentiels de leurs bandes de valence et de conduction. Ce dernier point est important si l'on veut obtenir un effet bénéfique en termes de transfert et de séparation des charges photogénérées. Dans notre cas, le couplage avec WO₃ devrait permettre, à la fois une absorption dans le début du visible par un effet d'antenne et une meilleure séparation des charges, augmentant ainsi l'efficacité photocatalytique. Un autre exemple très couramment utilisé de couplage de semi-conducteurs a déjà été reporté dans le *chapitre V* dans le cas du contact intime entre des particules de TiO₂ de phase anatase (bande interdite de 3.2 eV) et rutile (bande interdite de 2.8-3.0 eV). **Nous allons nous intéresser, ici,**

[165] T. Gao, Q. Wu, H. Fjellvag, P. Norby, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8548

[166] D.V. Bavykin, S.N. Gordeev, A.V. Moskalenko, A. Lapkin, F.C. Walsch, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8565

[167] (a) J. Cao, J.Z. Sun, H.Y. Li, J. Hong, M. Wang, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1203 (b) Y.G. Guo, J.S. Hu, H.P. Liang, L.J. Wan, C.L. Bai, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 196

[168] M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1923

au couplage entre le dioxyde de titane sous forme nanotubulaire et le trioxyde de tungstène.

Différents auteurs ^[169] ont déjà reporté (*cf. chapitre V*) le double effet de WO_3 associé à TiO_2 : (i) La première hypothèse est la présence d'espèces électro-acceptrices de surface, ce qui est un bon moyen de réduire le phénomène de recombinaison des électrons-trous. Dans ce cas, et comme W^{6+} peut être facilement réduit en W^{5+} , les électrons photo-excités et présents dans la bande de conduction de TiO_2 peuvent être facilement acceptés par WO_3 . Dans ce cas, WO_3 joue un rôle positif pour la séparation des charges photogénérées, qui est un des facteurs limitant dans une réaction photocatalytique.

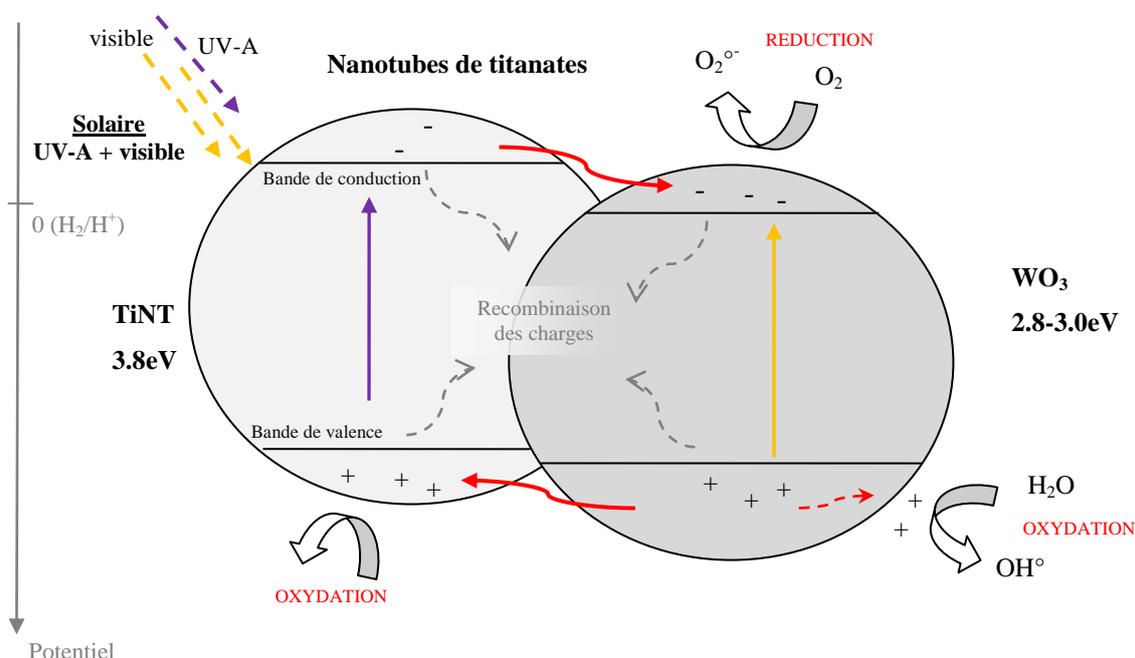


Figure 39: Schéma montrant l'activation par une illumination solaire à la fois de l'oxyde de tungstène et des nanotubes de titanates, ainsi que le transfert vectoriel des électrons et trous photogénérés.

(ii) Une autre explication, si l'on considère le couplage ou le contact intime entre deux semi-conducteurs, pourrait être le fait de prendre en compte la position respective des bandes de valence et de conduction relatives des nanotubes de titanate et WO_3 . Ici, l'oxyde de tungstène, avec une bande interdite variant entre 2.8 et 3.0 eV est aussi activable dans la partie visible du spectre solaire, et possède des potentiels de bandes de valence et de conduction plus élevés que ceux des nanotubes de titanate. Ainsi, le couple de semi-conducteurs, à la fois activés par

[169] (a) V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, *J. Catal.* 215 (2003) 128 (b) C. Martin, G. Solano, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Catal. Lett.* 49 (1997) 235

les radiations UV-A et visibles du spectre solaire, peut opérer à la fois un transfert d'électrons de la bande de conduction des nanotubes vers celle de WO_3 et un transfert de trous de la bande de valence de WO_3 vers celle des nanotubes. Cette séparation de charges limite la recombinaison des charges photogénérées et augmente ainsi l'efficacité de photo-oxydo/reduction.

Ce phénomène très similaire au couplage entre WO_3 et TiO_2 de morphologie classique granulaire peut être schématisé selon la **Figure 39**, qui présente l'activation par la lumière solaire du couple TiNT- WO_3 .

2) Synthèse des nanotubes de titanates par voie hydrothermale.

L'originalité de cette synthèse réside dans la mise en œuvre, en autoclave, d'un processus de dissolution-cristallisation en milieu basique concentré et à température relativement basse partant d'une poudre de TiO_2 déjà cristallisée.

2.1) Précurseur

Certains auteurs ont montré que des structures initiales pulvérulentes de TiO_2 anatase et rutile pouvaient former des nanotubes par synthèse hydrothermale, et que la taille des particules de départ n'avait aucun effet sur la formation des nanotubes ^[170]. Il existe cependant une étude qui montre qu'en utilisant des particules initiales de rutile de taille micrométrique, une phase TiO_2 rutile était toujours visible même après 168h de réaction ^[171]. Il est donc, à priori, nécessaire d'avoir des nanoparticules finement structurées pour obtenir des nanotubes dans un délai raisonnable. La surface spécifique des nanotubes est, par contre, un paramètre relié à la taille des cristallites de TiO_2 utilisées comme précurseur. En effet, lorsque la taille des particules est supérieure à 50nm, une baisse significative de la surface spécifique des nanotubes résultant a été observée ^[172]. L'utilisation de TiO_2 amorphe ou de TiOSO_4 conduit en revanche, dans les mêmes conditions de réaction, à une morphologie de nanofibres plutôt que de nanotubes. Le matériau TiO_2 P25 (Dégussa) de phases mixtes anatase/rutile (80:20) est relativement peu onéreux et présentant une taille de particules comprise entre 25 et 55nm est le plus couramment utilisée comme précurseur de titane dans les réactions hydrothermales de synthèse de

[170] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 37021

[171] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239

[172] Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Colloids Surf. A* 241 (2004) 173

nanotubes. Nous utiliserons ainsi cette poudre commerciale pour réaliser nos synthèses de nanotubes, ce qui permettra également au vu du coût modéré du précurseur de synthétiser des quantités relativement importantes de nanotubes.

Différents précurseurs contenant du tungstène peuvent être utilisés pour obtenir des matériaux à base de WO_3/TiO_2 . *Zayim et al* utilisent de l'hexachlorure de tungstène WCl_6 puis calcinent le matériau final à 400°C ^[173] ; *Pan et al* ont synthétisé WO_3/TiO_2 en utilisant un alcoxyde de tungstène, le pentaéthoxyde de tungstène stabilisé dans du 2,4-pentadione ^[174], alors que *Ke et al* ont utilisé un sel, le tungstate de sodium Na_2WO_4 ^[175] ; ces précurseurs possèdent, soit le désavantage d'être très réactifs à l'air ou au contact de l'eau, soit d'être insolubles en milieu aqueux. L'alternative que nous avons choisie est l'utilisation de paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sel de tungstène d'un coût relativement modéré et déjà à l'origine de différentes études dans notre laboratoire ^[176]. Ce sel a la particularité d'être soluble en milieu aqueux et de se décomposer par traitement thermique en WO_3 et en produits volatils tels que NO_2 , ne laissant aucun résidu à la surface du matériau. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Paratungstate d'ammonium pentahydraté	composition	Masse molaire (g/mol)	Densité	CAS	solubilité
	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3132,64	2,3	11120-25-5	H_2O

Tableau 13: Tableau présentant les principales caractéristiques du paratungstate d'ammonium utilisé lors de la synthèse de TiNT-WO_3 .

2.2) Mode opératoire

La méthode de synthèse peut être schématisée d'après la **Figure 40**. Les nanotubes de titanates sont synthétisés par traitement hydrothermal en autoclave d'une poudre de TiO_2 commerciale (P25 Degussa, 1.5g) dans de la soude concentrée (10 M, 100mL) à 130°C pendant 48 heures. La poudre obtenue est ensuite dispersée dans un grand volume d'eau distillée (500mL), filtrée sous vide, lavée abondamment avec HCl (1M) jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH 6-7) puis rincée à l'eau distillée par centrifugation, et enfin séchée à 110°C pendant 15h. L'étape de neutralisation/rinçage est très importante et déterminante pour la formation et la structure des nanotubes obtenus (*cf. partie A, Chap. III*).

[173] E.O. Zayim, P.Liu, S.-H. Lee, C.E. Tracy, J.A. Turner, J.R. Pitts, S.K. Deb, *Solid State Ionics* 165 (2003) 65

[174] J.H. Pan, W.I. Lee, *Chem. Mater.* 18 (2006) 847

[175] D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, *Mater. Lett.* 62 (2008) 447

[176] (a) V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, *J. Catal.* 215 (2003) 129 (b) V. Keller, F. Garin, *Catal. Comm.* 4 (2003) 377

Ce matériau unidimensionnel ainsi obtenu peut être couplé à WO_3 par imprégnation classique à partir du sel de tungstène (paratungstate d'ammonium), puis calciné 2h à 380°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). L'imprégnation s'effectue sous agitation et en présence d'un large excès d'un mélange eau/éthanol 50:50 en volume. L'ensemble est maintenu à température ambiante pendant quatre heures, puis évaporé lentement avant l'étape de calcination à 380°C .

Deux méthodes d'ajout de WO_3 ont été réalisées et comparées : (i) l'imprégnation avec le sel de tungstène, directement sur les nanotubes séchés, TiNT-H, suivie de l'étape unique et finale de calcination pendant 2h à 380°C . Le matériau obtenu est noté TiNT- WO_3 . (ii) l'imprégnation avec le sel de tungstène sur les nanotubes préalablement calcinés à 380°C (TiNT380), suivie d'une étape de calcination finale pendant 2h à 380°C . Le matériau obtenu est noté TiNT380- WO_3 .

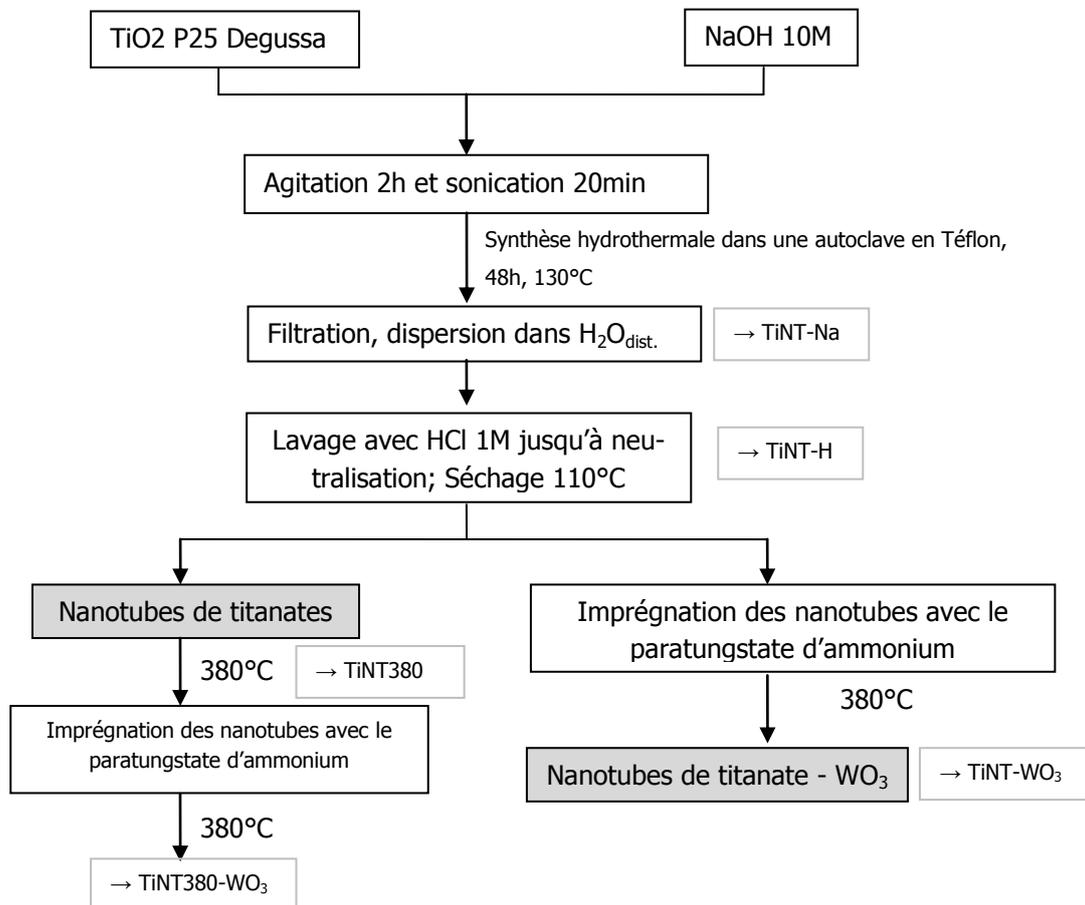


Figure 40: Principe de la synthèse des nanotubes de titanates.

3) Caractérisations

N.b. : L'apparition et l'application assez récente de la synthèse de nanotubes de TiO_2 ou plus précisément de titanates par la méthode hydrothermale a donné jour à de nombreuses publications traitant des caractérisations de ces matériaux. Les compositions et structures exactes de ces nanotubes ne sont pourtant pas encore complètement élucidées, ainsi que la plupart des caractéristiques électroniques et de surface.

3.1) Structure cristallographique des nanotubes de titanates, TiNT

➤ **TiNT sans WO_3**

Afin de différencier les réflexions cristallographiques par diffraction des rayons X des phases anatase ou rutile de celles d'autres phases, nous avons comparé le diffractogramme de certaines de ces nanoparticules de TiO_2 des phases mixtes anatase/rutile (*cf. Chap. V*) avec ceux des matériaux synthétisés par voie hydrothermale. Ainsi les diffractogrammes des matériaux obtenus directement après synthèse hydrothermale, avant rinçage acide, TiNT-Na, après rinçage acide, TiNT-H, puis calcinées à $380^\circ C$, TiNT380, sont comparées sur la **Figure 41**.

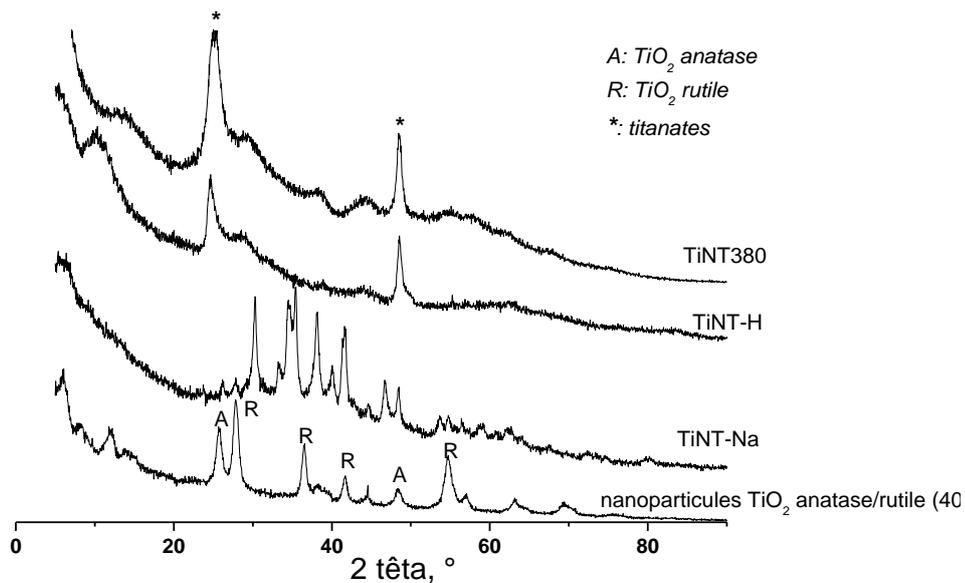


Figure 41 : Diffractogrammes RX des différents échantillons obtenus au cours de la synthèse, comparés avec le cas des nanoparticules de TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile (40:60) utilisant le CTAB comme porogène;

TiNT-Na : nanofeuillets contenant encore du sodium, avant rinçage acide ; TiNT-H : nanotubes de titanates formés après rinçage acide.

De manière générale, les diagrammes DRX des nanostructures synthétisées par traitement hydrothermal ne révèlent pas les raies cristallographiques caractéristiques de l'anatase, du rutile ou même encore de la brookite. En revanche, le diffractogramme des nanostructures avant rinçage à l'acide chlorhydrique (TiNT-Na) montre une structure cristallographique de

type titanate de sodium ($2\theta = 30.2^\circ, 34.4^\circ, 35.5^\circ, 38.1^\circ, 41.6^\circ$), proche des compositions $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ou $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, selon *Sauvet et al* [177].

Les nanotubes formés après rinçage, et après rinçage puis calcination à 380°C montrent un profil cristallographique identique ($2\theta = 24.6^\circ, 28.5^\circ, 48.6^\circ$). Certains auteurs attribuent la structure cristallographique des nanotubes rincés à l'acide à une structure intermédiaire du type $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [178] pour lesquelles les ions sodiums n'auraient pas été complètement remplacés par des atomes d'hydrogène. Dans notre cas, aucun résidu sodique n'a été détecté, ni à la microanalyse X élémentaire couplée au MET, ni en analyse chimique, ni en spectroscopie de photoélectrons X (*cf.* VI.3.7). Basé sur nos résultats expérimentaux et sur les travaux précédents, il est donc plus approprié d'attribuer la structure de nos nanotubes à une variante structurale du type $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Après traitement à l'acide, le diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un **matériau unidimensionnel tubulaire** avec un angle de diffraction aux bas-angles autour de $10,0^\circ$ qui se décale légèrement vers les grands angles et diminue nettement en intensité après calcination à 380°C . Ce changement est dû à la déshydratation intrinsèque (élimination des molécules d'eau) qui provoque un resserrement des mailles cristallines. Ce phénomène entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois des nanotubes, confirmée par microscopie électronique à transmission présentée sur la **Figure 42**. Cette "contraction" du nanotube lors de la calcination va très légèrement modifier le diamètre tubulaire total vers un diamètre plus petit. Ce changement peut s'expliquer par le mécanisme même de formation des nanotubes formulé par *Peng et al*. En effet, l'enroulement des nanofeuillets de titanates est à l'origine de la forme tubulaire. Sous une contrainte de température, il va se produire une déshydratation inter-feuillets et donc un léger repli du nanotube sur lui-même (voir schéma de la **Figure 42**). Lors de ce processus, le diamètre tubulaire va être légèrement réduit mais aussi le diamètre interne, celui des parois augmentant en parallèle. La microscopie électronique à transmission à haute résolution nous a permis de déterminer des distances inter-feuillets, avant et après calcination, de 9.5 et 8Å respectivement, ce qui est en accord avec de nombreux auteurs dont *Suzuki et al* [179], qui ont réalisé une étude des caractéristiques des tubes en fonction de la température de calcination.

[177] A. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508

[178] X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2229

[179] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 982

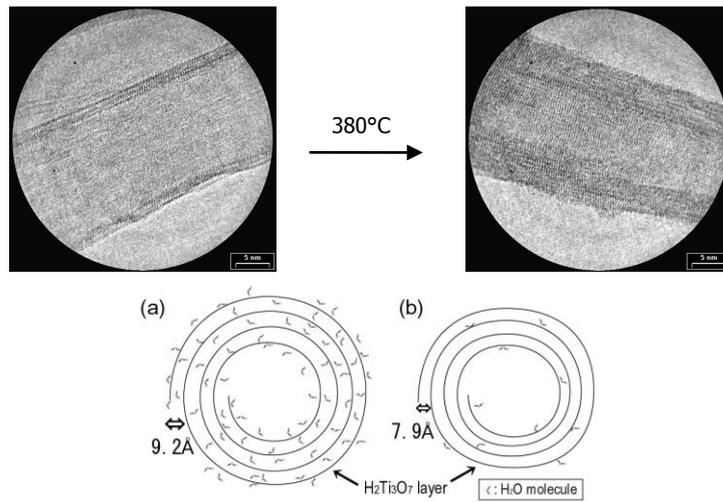


Figure 42: Microscopie électronique à transmission montrant le resserrement des nanotubes lors de la calcination à 380°C, résultant en des parois plus épaisses, et en une distance interfeuillet plus faible ^[49].

➤ TiNT modifié avec WO₃

La **Figure 43** présente le diffractogramme des nanotubes de titanates couplés à de l'oxyde de tungstène WO₃, aussi noté TiNT-WO₃. Rappelons que dans ce cas, l'imprégnation avec le sel de tungstène a été réalisée directement sur l'échantillon lavé et séché, suivie d'une calcination postérieure et finale à 380°C. Deux teneurs en WO₃ ont été représentées, à 4 et 8% massique. On peut remarquer que l'on ne distingue aucun pic de diffraction de l'oxyde de tungstène sur l'échantillon avec 4% de WO₃. Ceci est certainement dû à la limite de détection de l'appareil de diffraction des rayons X, en général autour de 5% en masse d'un échantillon.

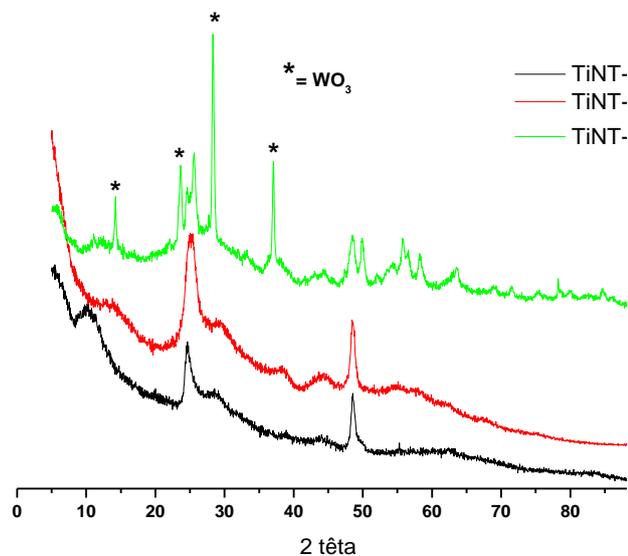


Figure 43: Diffraction des rayons X des échantillons TiNT-H et TiNT-WO₃ 4et 8%.

Lorsque le pourcentage d'oxyde de tungstène augmente à 8%, les pics caractéristiques de l'oxyde de tungstène sont détectés, avec des raies principales à 12.8°, 23.1°, 28.0° et 36.2°, correspondant au trioxyde de tungstène WO₃ monoclinique (JCPDS No.83-950). On peut cependant remarquer que, dans ces limites de détection, on ne détecte aucun pic supplémentaire attribuable à une phase mixte de type W_xTi_{1-x}O₂ (dans ces conditions de synthèse et de calcination), comme déjà observé dans la littérature ^[180]. Néanmoins, cette hypothèse doit être confortée par d'autres techniques de caractérisation au vu des limites de détection somme toutes relativement importantes de la DRX.

Nous avons également pu réaliser, au sein de l'IAE "Institut of Advanced Energy", à l'Université de Kyoto (Japon) une série de diffractogrammes en température programmée.

- ✓ Nous avons, en premier lieu, effectué une étude sur les nanotubes de titanates obtenus après rinçage à l'acide (TiNT-H). Nous avons remarqué la stabilité de cette forme cristallographique sous forme de titanates tubulaires jusqu'à une température critique située autour de 400°C. Au-delà de cette température, les angles de diffraction indiquent le passage à une phase TiO₂ anatase. Cette phase restera stable jusqu'à une température de 900°C, où la phase TiO₂ anatase se transformera progressivement en TiO₂ de phase rutile.
- ✓ Les diffractogrammes en température obtenus sur les échantillons TiNT-WO₃ révèlent une stabilité thermique jusqu'à une température d'environ 500°C, par rapport à 400°C sur les échantillons sans WO₃, au dessus de laquelle la phase titanate tubulaire se réarrange en une phase anatase. La transition de phase TiO₂ anatase vers rutile s'opère dans ce cas à une température avoisinant 1000°C ce qui est également supérieure à la température de transition relevée sur les échantillons sans WO₃. Il semblerait donc que la modification des nanotubes de titanates avec le trioxyde de tungstène, sous forme d'imprégnation d'un sel de paratungstate sur les TiNT-H séchés, suivie d'un traitement thermique à 380°C, entraîne une meilleure thermo-stabilité cristallographique de ce système, améliorée d'environ 100°C. Cette constatation a aussi été mise en évidence par microscopie électronique à transmission présentée ultérieurement dans ce chapitre (*cf.* VI.3.2). Ce phénomène de stabilisation des phases cristallographiques a déjà été mentionné dans la littérature, dans le cas de la présence d'ions sodiums résiduels intercalés entre les feuillettes des nanotubes lors d'un rinçage partiel ^[181]. En effet, il a été montré que ces nanotubes contenant une faible proportion d'ions sodium peuvent être stabilisés et maintenir leur structure cristal-

[180] D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, *Mater. Lett.* 62 (2008) 447

[181] X.M. Sun, Y.D. Li, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2229

lographique et morphologique tubulaire jusqu'à une température de 550°C. Ce phénomène est très intéressant car il permet d'étendre la stabilité structurale mais également de conserver la morphologie tubulaire unidimensionnelle jusqu'à 500°C contre 400°C avec des nanotubes "non-modifiés".

La **Figure 44** synthétise l'évolution de la structure cristallographique lors de l'étape de calcination.

Avant la première transition de phase, deux types de déshydratation peuvent être observés, la déshydratation intercouches à basse température et intracouches à plus haute température. Le processus de déshydratation des nanotubes sans tungstène semble entraîner l'élimination à la fois intra- et intercouches des groupements OH, responsable du resserrement des nanofeuillets, jusqu'à la destruction complète de la structure tubulaire à plus haute température. A faible température, la déshydratation ou l'élimination des groupements OH intercouches ne conduit qu'à un léger changement du diamètre des nanotubes. Quand la température augmente, il s'en suit une déshydratation intracouches conduisant à terme à un changement de structure cristallographique (changement de phase) et une destruction de la morphologie nanotubulaire.

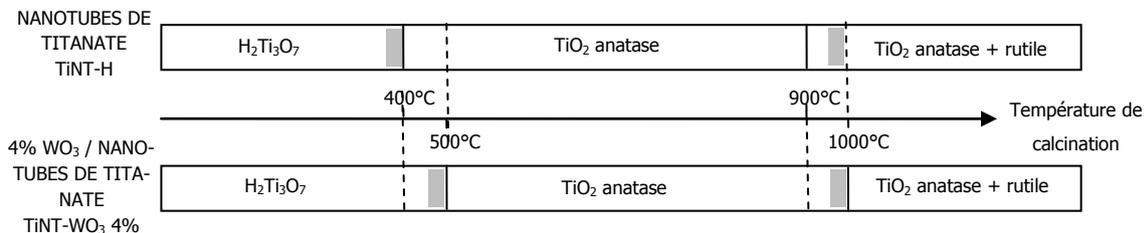


Figure 44: Évolution de la structure cristallographique. La partie grisée représente la zone de transition de phase.

En revanche, pour les nanotubes avec WO₃, le traitement thermique jusqu'à des températures avoisinant 500°C induit, certes une déshydratation intercouches suivie d'une déshydratation intracouches mais ce dernier type de déshydratation ne semble affecter, dans un premier temps, que la distance intercouches sans, visiblement, détruire la structure tubulaire, qui serait stabilisée grâce aux inclusions de WO₃ au sein de l'édifice.

3.2) Morphologie et composition élémentaire des nanotubes de titanates

- La **microscopie électronique à balayage** effectuée sur les nanotubes TiNT-WO₃, (**Figure 45**) révèle une agglomération de ces derniers, en un amas fibreux pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres, formant un enchevêtrement de fines structures. A un grandissement un peu plus important (droite), on peut remarquer la présence de matériaux unidimensionnels de quelques centaines de nanomètres de longueur. Dans de nombreux travaux, on peut noter que les nanotubes peuvent être partiellement désagglomérés en utilisant une agitation aux ultrasons, technique spécialement nécessaire pour la réalisation des images en microscopie électronique à transmission (MET). Cependant, naturellement, les nanotubes tendent à s'agglomérer. Cette agglomération est d'autant plus accentuée lorsque les tubes sont courts, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ou en d'autres termes, lorsqu'ils possèdent une énergie de surface plus importante. Nous verrons que ce phénomène d'agglomération/agrégation demeure un problème surtout dans le cas de dépôt et d'immobilisation de ces structures sur un substrat ou support ^[182].

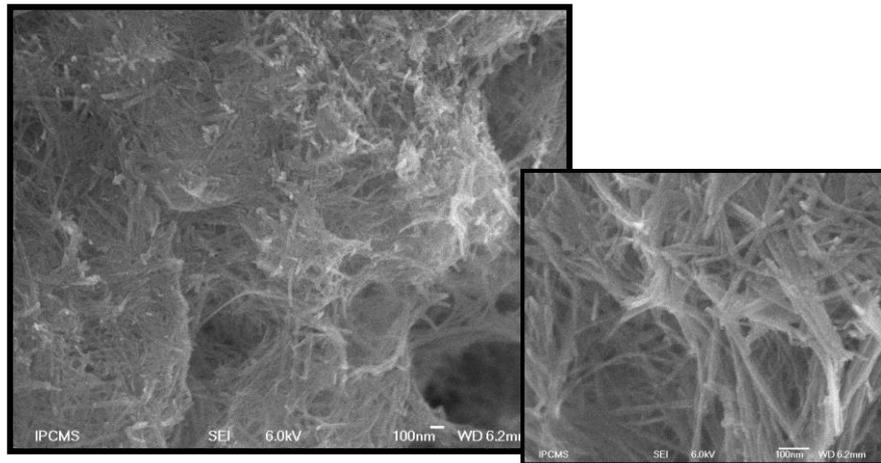


Figure 45: Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

On peut cependant noter que **la sélectivité très importante** de la synthèse hydrothermale conduit à un rendement exclusif en nanostructures unidimensionnelles puisqu'on ne distingue plus de particules de morphologie granulaire, observations effectuées sur un nombre représentatif de clichés MEB. Le couplage avec WO₃ ne modifie absolument pas cette morphologie, révélée par MEB. On peut remarquer que ces observations générales de morphologie sont également valables pour les nanotubes rincés sans calcination, TiNT-H.

[182] Y. Suzuki, B. Pichon, M. Grandcolas, V. Keller-Spitzer, S. Yoshikawa, IUMRS, 9 décembre **2008**, publication à venir

- La **microscopie électronique à transmission** confirme la morphologie tubulaire de ces matériaux (**Figure 46**). On peut distinguer sur le cliché une vue transversale d'un nanotube TiNT-H obtenu après rinçage avec HCl, montrant l'enroulement des feuillets autour de l'axe du nanotube. Ces nanotubes sont composés en moyenne de 2 à 6 feuillets de titanates.

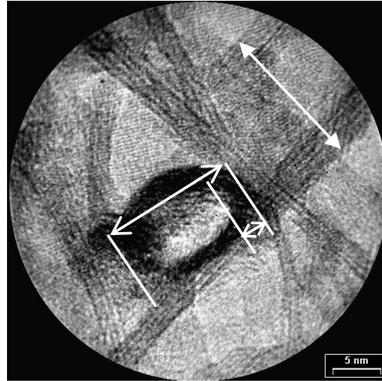


Figure 46 : Microscopie électronique à transmission (MET) des nanotubes de titanates rincés avec HCl TiNT-H, montrant une vue transversale d'un tube.

Les **Figure 48 abcd** nous montrent globalement l'évolution de la morphologie des nanostructures unidimensionnelles aux différentes étapes de la synthèse (traitement de rinçage, de calcination avec ou sans ajout de WO_3).

- Tout d'abord on peut voir que, sans rinçage acide, TiNT-Na, on n'observe quasiment aucun nanotube (**Figure 48a**), mais des feuillets d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur pour plusieurs centaines de nanomètres de longueur.
- Après le traitement acide, TiNT-H, on observe une quasi totalité de nanotubes (**Figure 48b**). Les nanotubes de titanates rincés avec HCl puis séchés sont ouverts aux deux extrémités et possèdent quelques centaines de nanomètres de longueur et un diamètre compris entre 10 et 20 nm, pour une épaisseur de parois multicouches d'environ 2 nm.
- La calcination à 380°C du matériau **sans imprégnation préalable avec le sel de tungstène**, TiNT380, va largement dégrader la morphologie de ces nanotubes ; on observe des cassures et des particules se désagréant du tube principal (**Figure 48c**).
- En calcinant les nanotubes de titanates à une température de 380°C **après imprégnation avec le sel de tungstène**, pour cristalliser WO_3 , TiNT- WO_3 , cette épaisseur de paroi augmente pour atteindre environ 5 nm (**Figure 48d**). On note surtout dans ce cas une préservation de la morphologie initiale sans dégradation des tubes. Dans ce dernier cas, en présence d'oxyde de tungstène, la morphologie tubulaire est donc maintenue, avec des tubes uniformes en taille et en distribution et des particules de WO_3 situées à l'intérieur et l'extérieur

des nanotubes. La **Figure 48d** révèle une décoration des nanotubes de titanate par des îlots de WO_3 . La présence de l'élément tungstène (issu de WO_3) sur la totalité de l'échantillon a été confirmée par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) présentée sur la **Figure 47**. La présence massive de cuivre provient de la grille d'analyse.

On peut noter que, lorsque l'on augmente encore d'avantage la température de calcination, la morphologie tubulaire disparaît progressivement ce qui conduit à l'obtention de nanoparticules sphériques de TiO_2 .

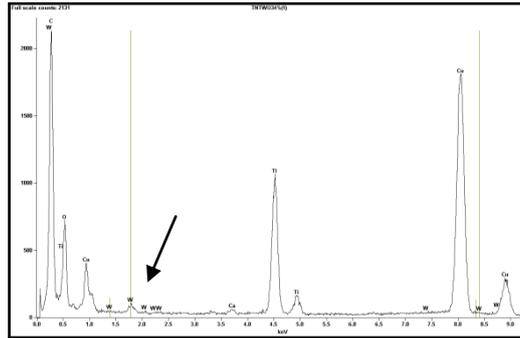


Figure 47: Spectre EDX général de l'échantillon TiNT-WO_3 4%.

La morphologie tubulaire de ces nanomatériaux fait, par nature, que la distribution des particules de WO_3 ainsi que le contact TiO_2/WO_3 est plus intime, ce qui devrait considérablement favoriser les phénomènes de transfert de charges entre ces deux semi-conducteurs et ainsi augmenter l'activité photocatalytique. La morphologie unidimensionnelle des nanotubes de titanates devrait permettre une surface de contact largement accrue (en comparaison avec une morphologie granulaire de TiO_2) avec les nanoparticules de WO_3 ainsi que la formation de "nano-jonctions tridimensionnelles" exaltant encore d'avantage le phénomène de délocalisation et de séparation des charges.

Le **Tableau 14** reporte les résultats de l'analyse élémentaire, en tungstène, des échantillons préparés à différentes teneurs en oxyde de tungstène, et montre une bonne relation entre la valeur théorique de tungstène ajoutée et celle réellement obtenue.

photocatalyseur	Teneur théorique en WO_3 ajoutée	Teneur réelle en WO_3
TiNT-WO_3 2%	2	1.7
TiNT-WO_3 4%	4	3.7
TiNT-WO_3 8%	8	7.8

Tableau 14: Teneur théorique et réelles en WO_3 de TiNT-WO_3 2, 4 et 8%.

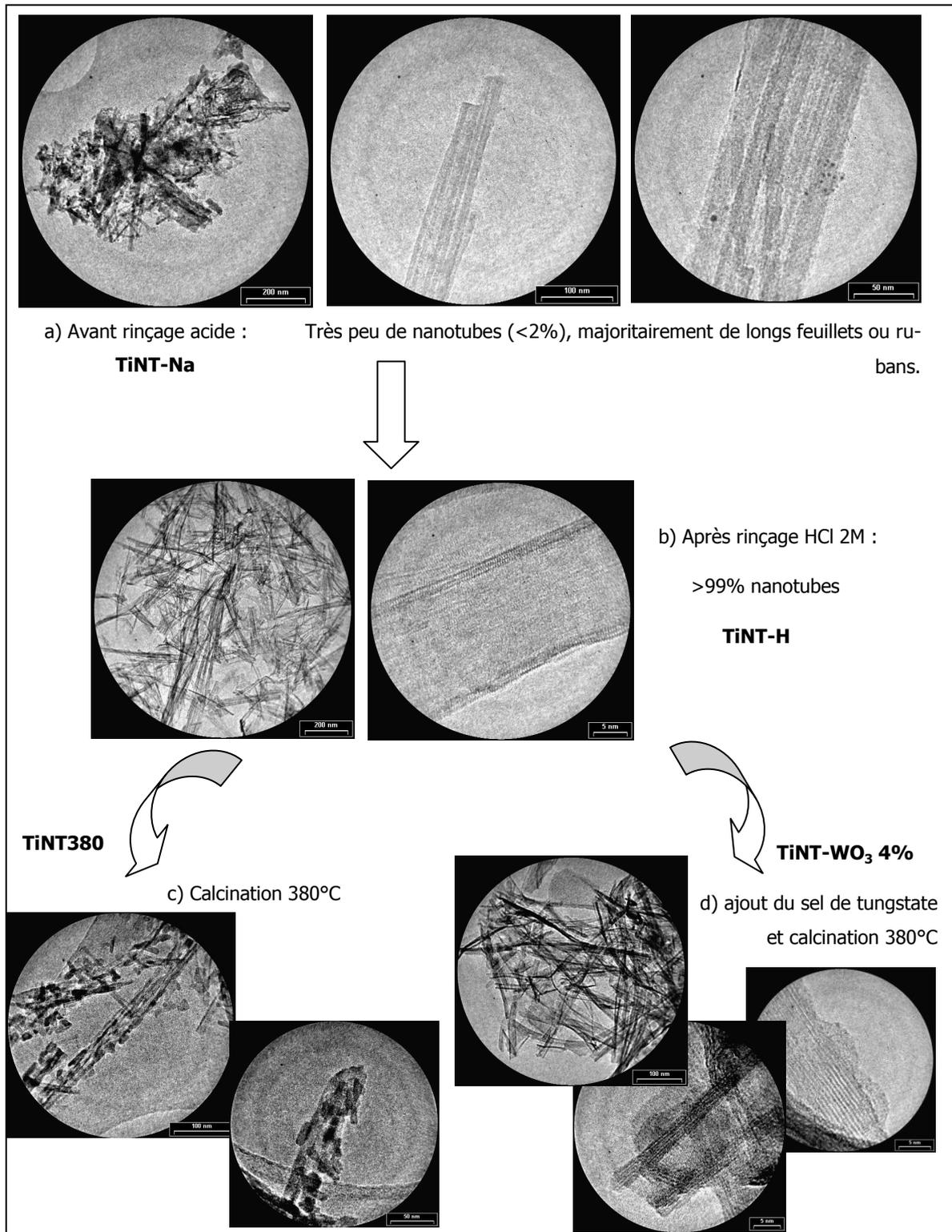
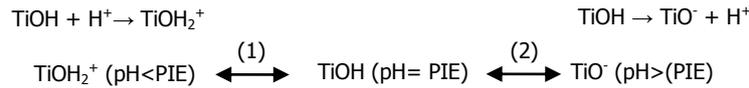


Figure 48 : Séquence d'événements étudiée par microscopie électronique à transmission lors de la formation de nanotubes de titanates: a) avant rinçage acide, TiNT-Na, b) après rinçage, TiNT-H, et après calcination : c) calcinés à 380°C, TiNT380, d) calcinés à 380°C après imprégnation avec le sel de tungstène, TiNT-WO₃ 4%.

3.3) Point isoélectrique

Le point isoélectrique (PIE) est un paramètre important lorsque l'on travaille avec des particules en solution, et lorsque l'on veut déposer des nanomatériaux sur un substrat de façon homogène. Le point isoélectrique correspond au pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe avec **des charges de surface nulles**. Ce phénomène résulte des propriétés amphotères de surface de certains oxydes, qui traduisent le caractère acide ou basique d'une surface, en fonction du pH.



D'après les équilibres ci-dessus, l'addition d'une solution de pH inférieur au PIE déplace l'équilibre (1) vers la gauche augmentant ainsi le nombre de charges positives à la surface: le solide se comporte ainsi comme un échangeur d'anions. Inversement, l'addition d'une solution de pH supérieur au PIE déplace l'équilibre (2) vers la droite: le nombre de charges négatives et donc le caractère échangeur cationique du solide augmente.

Dans notre cas, ayant choisi l'imprégnation par échange anionique en partant du paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme mode de dépôt de l'oxyde de tungstène, il nous faudra travailler en dessous du PIE. Par ailleurs, le pH utilisé fixe également la structure des anions tungstates en solution. En effet, plusieurs espèces d'anions tungstates (polymériques ou non) peuvent exister en solution en fonction du pH, comme résumé sur la **Figure 49**.

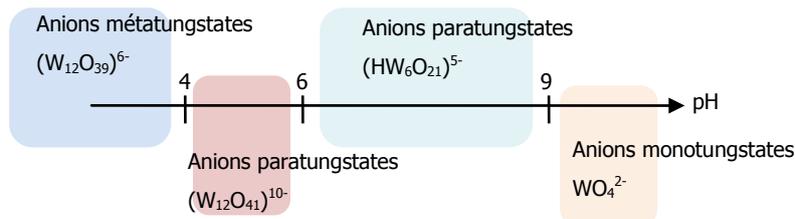


Figure 49: Les différentes structures d'anions tungstates en solution en fonction du pH.

Nous avons, pour notre part, réalisé l'imprégnation à des valeurs de pH proches de 5 (eau distillée), ce qui correspond au domaine d'existence des anions paratungstates $(\text{W}_{12}\text{O}_{41})^{10-}$ possédant 12 atomes de tungstène dans leur structure.

Nous avons réalisé les mesures de PIE à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, France) sur un ZetaSizer MALVERN[®] à titrage automatique (**Figure 50**).

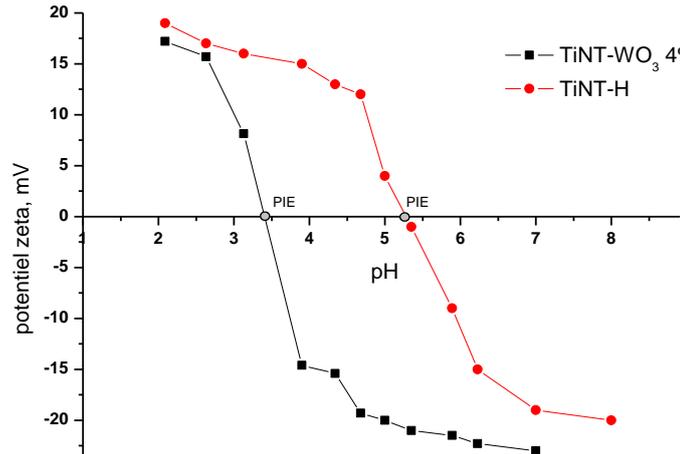


Figure 50: Potentiel zêta en fonction du pH pour la détermination du point isoélectrique.

Les nanotubes de titanates obtenus après rinçage, TiNT-H, présentent un point isoélectrique de 5.3 en accord avec différents auteurs. Cette valeur indique une légère acidité de surface liée à la composition même de surface des nanotubes.

L'adjonction de 4% d'oxyde de tungstène va avoir un effet important sur ce point de charge nulle, avec une valeur de PIE bien plus faible, autour de pH=3.4 ; l'oxyde de tungstène est utilisé depuis longtemps en catalyse hétérogène pour son pouvoir acidifiant de surface ^[183]. Le point isoélectrique de cet oxyde seul a été évalué entre 0.2-0.5 ^[184] et est donc considéré à juste titre comme un oxyde acide.

Le point isoélectrique représente aussi le pH auquel les nanoparticules en suspension sont le moins stables, en raison d'un phénomène d'agrégation plus marqué, dû principalement aux liaisons de Van der Waals créées entre les nanoparticules en suspension. En effet, selon la théorie de stabilisation électrostatique en solution ^[185], une valeur absolue importante du potentiel zêta résulte en une augmentation des répulsions électrostatiques entre les particules, et entraîne ainsi une meilleure stabilité de la suspension ^[186]. De ce fait, il sera nécessaire pour obtenir un dépôt homogène des nanotubes de titanates et des composites TiNT-WO₃ 4%, de travailler avec une suspension ayant un pH le plus éloigné possible de 5.3 et 3.4, respectivement. Ces zones dans lesquelles on limite les interactions électrostatiques correspondent à une limitation du phénomène d'agglomération des nanoparticules en suspension.

[183] L.H. Gielgens, M.G. van Kampen, M.M. Broek, R. van Hardeveld, V.J. Ponc, *J. Catal.* 154 (1995) 201

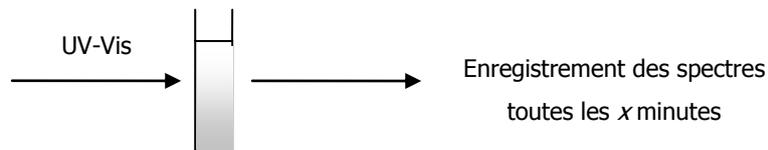
[184] M. Kosmulski, *Chemical properties of material surfaces*, Marcel Dekker (2001)

[185] J. Ren, J. Shen, S.C. Lu, *Science and Technology of particles dispersion*, Chemical Industry Press, Beijing (2005) p. 74-85

[186] H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, Y. Yin, *Letters to the Editor, Carbon* 45 (2007) 203

3.4) Suspension des nanostructures tubulaires

Nous avons également utilisé, en complément avec les méthodes de mesure de charges de surface, la spectroscopie UV-Visible pour étudier la vitesse de sédimentation des nanostructures unidimensionnelles dans un mélange eau/éthanol 50:50. Ce mélange de solvant eau/éthanol correspond, par ailleurs, à la composition de la solution de mise en suspension pour le dépôt des photocatalyseurs dans le réacteur ou par la suite sur les supports ou substrats réels. Le principe repose sur l'enregistrement d'un spectre d'absorption de la lumière traversant une suspension contenant les nanomatériaux (1g.L^{-1}), et cela à intervalles réguliers jusqu'à décantation totale.



Sédimentation = diminution du maximum d'absorption du composé analysé

La sédimentation des nanostructures va entraîner la diminution progressive du maximum d'absorption du composé analysé. En analysant cette baisse du maximum d'absorption en fonction du temps, nous pouvons tracer une courbe de sédimentation qui sera caractéristique du solide en suspension dans un solvant donné.

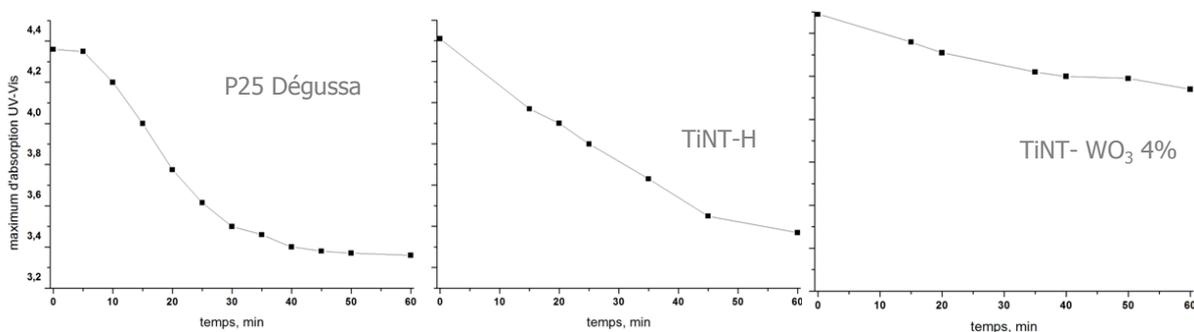


Figure 51: Évolution du maximum d'absorption UV-Vis de différents matériaux à base de nanotubes de titanates, TiNT-H et TiNT- WO₃ 4%, comparé à celle obtenue sur le catalyseur de référence TiO₂ P25 en suspension à 1g/L dans le mélange eau/éthanol 50/50.

La **Figure 51** montre les résultats obtenus lors de l'évolution du maximum d'absorption UV-Vis des suspensions contenant les matériaux à base de nanotubes de titanates, comparés au photocatalyseur de référence TiO₂ P25 (Dégussa), dans une même amplitude d'absorption. La suspension de TiO₂ P25 (Degussa) a montré la vitesse de décantation la plus rapide avec une diminution brusque après seulement quelques minutes de sédimentation. Les nanotubes de titanates formés après rinçage acide, TiNT-H, ont montré une décantation progressive jusqu'à une quasi stabilisation observée même après 2h, due à la sédimentation quasi complète du

matériau. Nous pouvons constater que le matériau composite TiNT-WO₃ 4% conduit à une meilleure stabilité dans ce mélange eau/éthanol 50:50. Même après plusieurs heures en suspension statique, on observe une stabilité conséquente de la suspension, mise en évidence par une valeur élevée et quasi stable du maximum d'absorption. Ces propriétés nous confortent dans l'utilisation du mélange eau/éthanol pour la mise en suspension (à 1g/L) des nanomatériaux tubulaires pour un dépôt ultérieur sur les différents substrats utilisés.

3.5) Étude de la texture poreuse

Outre les différences purement structurales, ces matériaux diffèrent également en termes de surface spécifique et de porosité, ces caractéristiques ayant une influence incontestable sur l'activité photocatalytique.

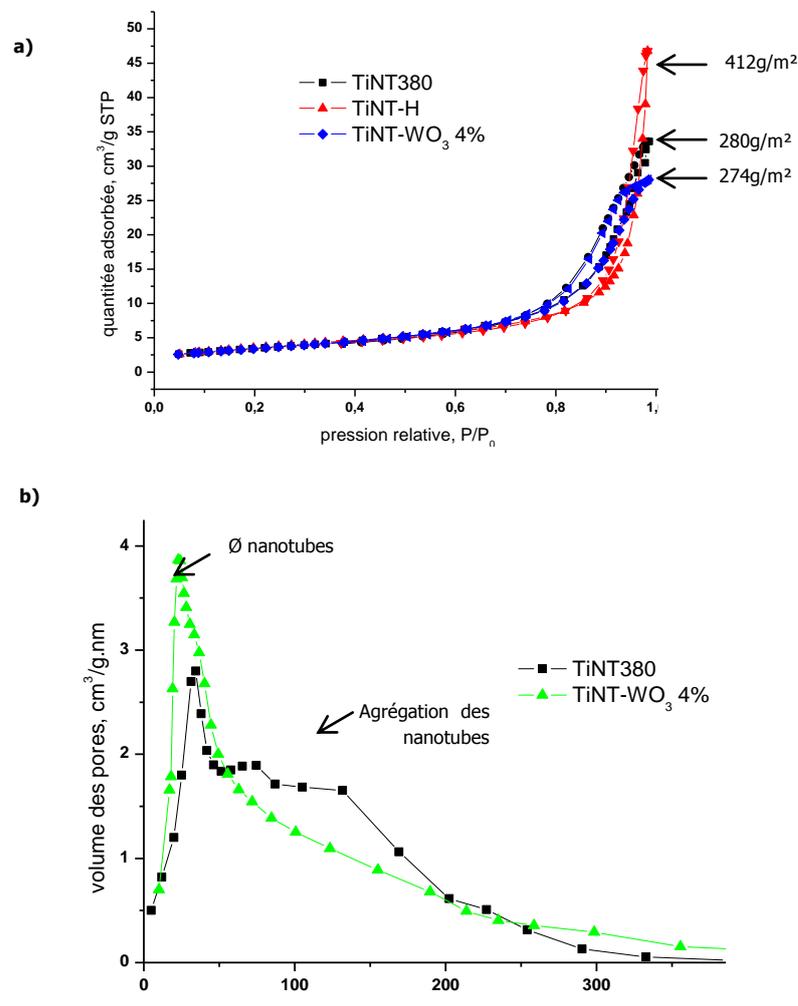


Figure 52: (a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les échantillons TiNT-H, TiNT380 et TiNT-WO₃ 4%; (b) distribution poreuse de TiNT380 et TiNT-WO₃ 4%.

La **Figure 52a** présente les courbes isothermales d'adsorption/désorption de l'azote pour les nanotubes de titanates après rinçage acide et séchage, TiNT-H, calcinés à 380°C, TiNT380, ainsi que pour le composite TiNT-WO₃ 4%. Quand la pression relative P/P_0 augmente, la condensation capillaire apparaît, résultant en une augmentation graduelle en adsorption, à des valeurs de pression relatives moyennes, puis subséquemment en une augmentation exponentielle à des pressions plus élevées. Les isothermes d'adsorption/désorption montrent ainsi un caractère poreux de type IV avec une boucle d'hystérèse liée à la présence de mésoporosité, typiquement caractérisée par des tailles de pores comprises entre 2-50nm.

La surface spécifique du TiNT-WO₃ 4% est de 274 m²/g, ce qui est très important comparé au précurseur utilisé (P25 Degussa) qui possède une surface spécifique de 50m²/g. La distribution des diamètres de pores est, quant à elle, présentée sur la **Figure 52b**. Cette distribution est centrée sur un diamètre moyen des pores d'environ 4-5nm (50Å). Ce maximum situé à des diamètres de pores très petits, correspond au diamètre interne des nanotubes autour de 5nm (en cohérence avec les diamètres mesurés par microscopie électronique à transmission).

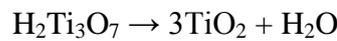
Pour comparaison, les nanotubes de titanates formés, après rinçage à l'acide puis séchés, sans ajout d'oxyde de tungstène et donc sans calcination, ont montré une surface spécifique encore plus élevée de 412m²/g, due principalement à une surface interne (corrélée au diamètre interne) plus importante qu'après traitement thermique à 380°C. Ces mêmes nanotubes calcinés à 380°C montrent une surface spécifique de 280m²/g, surface équivalente au composite TiNT-WO₃ 4%. L'ajout d'oxyde de tungstène n'a donc pas d'effet sur la surface spécifique développée, qui reste extrêmement intéressante.

3.6) Analyses thermogravimétriques

Cette technique est utile pour quantifier la perte de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous un flux d'un gaz vecteur. Une perte de masse peut traduire un changement soit de surface (molécules adsorbées, physisorbées, résidus post-test...) soit de structure (changement de phase) ou de morphologie.

Les analyses thermogravimétriques de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% et du photocatalyseur commercial P25 (Degussa) sont présentées sur la **Figure 53**. La perte de masse du matériau P25, jusqu'à 150°C, est essentiellement due à l'élimination d'eau. Le tracé correspondant à TiNT-WO₃ 4% nous montre deux zones principales de pertes de masse durant l'augmentation de température sous air. Ces pertes de masse ont été attribuées à deux phénomènes :

- I) Une première perte d'environ 6% en masse, la plus importante, observée entre 80 et 250°C, a été principalement attribuée à l'élimination progressive des molécules d'eau adsorbées à la surface interne/externe des nanotubes mais également présentes en positions intra et inter-feuillets. On remarquera que l'élimination des molécules d'eau s'étend sur une plage de température plus large, comparée à TiO₂ commercial de morphologie granulaire ; ceci peut s'expliquer par le confinement des molécules d'eau à l'intérieur du tube et entre les nano-feuillets le composant.
- II) La deuxième perte de masse est estimée à environ 1% de la masse totale et apparaît pour des températures comprises entre 430°C et 550°C. Elle est attribuée à la dégradation de la morphologie tubulaire résultant en la formation de nanoparticules d'oxyde de titane de structure anatase, selon :



En corrélation avec les résultats issus des caractérisations DRX et MET, ce changement morphologique est certainement initié par une déshydratation inter-feuillets lors du passage de la phase titanate vers la phase TiO₂ anatase qui démarre à une température d'environ 430°C.

Le profil thermogravimétrique des nanotubes de titanates sans WO₃, TiNT380 (non représenté ici), a montré les mêmes pertes de masse, corrélées à la dégradation morphologique. Cependant cette perte de masse apparaît à une température inférieure (vers 350°C) sur les nanotubes sans WO₃, ce qui confirme à nouveau la stabilité morphologique induite par la présence de WO₃, imprégné dans des conditions bien particulières.

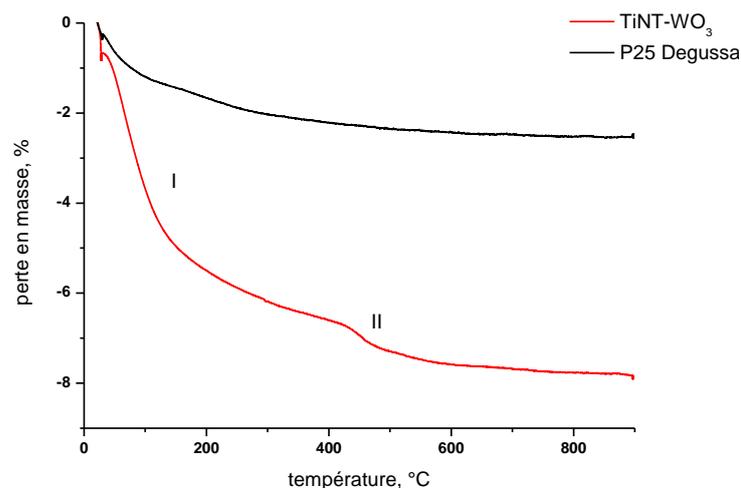


Figure 53: Comparaison des analyses thermogravimétriques des matériaux TiNT- WO₃ 4% et TiO₂ P25 (Degussa).

3.7) Etats et compositions de surface

Les échantillons ont été caractérisés par Spectroscopie de Photoélectrons X pour analyser les éléments présents en surface des photocatalyseurs mais également les environnements chimiques du titane, de l'oxygène et du tungstène. Nous nous focaliserons sur la comparaison des effets d'une imprégnation du tungstène **avant ou après calcination des nanotubes**. Les échantillons correspondant sont notés TiNT380-WO₃ 4% (imprégnation des tubes après calcination) et TiNT-WO₃ 4% (imprégnation des tubes avant calcination) (cf. figure 27, VI.2.2).

✓ Sur TiNT380-WO₃ 4%

Rappelons que la particularité de cet échantillon réside dans le fait que l'imprégnation avec le sel de tungstène a été réalisée après calcination des nanotubes à 380°C ; après imprégnation l'échantillon a encore subi une calcination finale dans le but de décomposer le précurseur et de cristalliser WO₃.

Spectres du titane

Le spectre XPS relatif à l'élément titane Ti 2p de l'échantillon TiNT380-WO₃ 4%, est présenté sur la **Figure 54**.

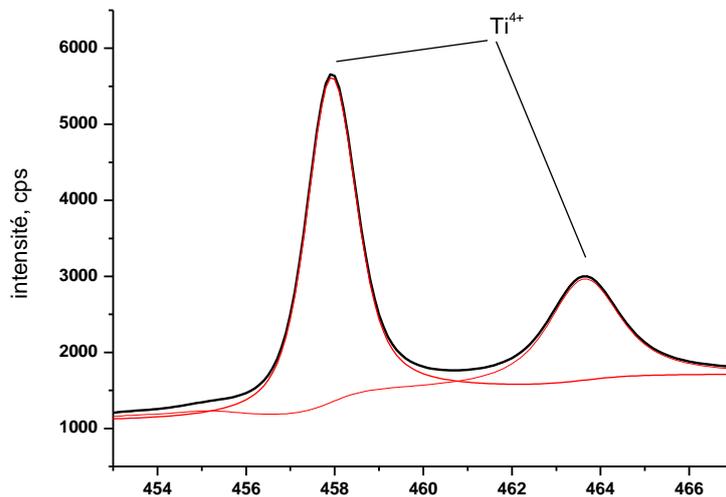


Figure 54: Spectres XPS du titane Ti2p pour l'échantillon TiNT380-WO₃ 4%.

Le spectre, constitué d'un seul doublet Ti 2p^{3/2} – Ti 2p^{1/2} (avec des intensités relatives Ti 2p^{1/2} = 0.5 * Ti 2p^{3/2}), se situe à des énergies de liaison respectives de 457.7 et 463.5eV, que nous pouvons associer à des espèces Ti⁴⁺.

Cependant, aucune contribution, se situant à des énergies de liaisons plus faibles, que l'on aurait pu attribuer à Ti^{3+} , n'a été détectée.

Spectre de l'oxygène

La **Figure 55** présente le spectre XPS relatif à l'oxygène O 1s. La déconvolution de ce spectre conduit à trois contributions principales, à des énergies de liaison de 529.0, 529.8 et 531,8eV correspondant respectivement, à des espèces superficielles O-Ti, O-H et O-W. La concentration majoritaire (42.7%) correspond aux espèces superficielles O-Ti du réseau cristallin de TiO_2 . La seconde contribution (34.1%) est corrélée aux espèces hydroxyles O-H de surface. On note également la présence de liaisons de surface O-W (23.2%) attribuée aux espèces superficielles WO_3 (**Tableau 15**).

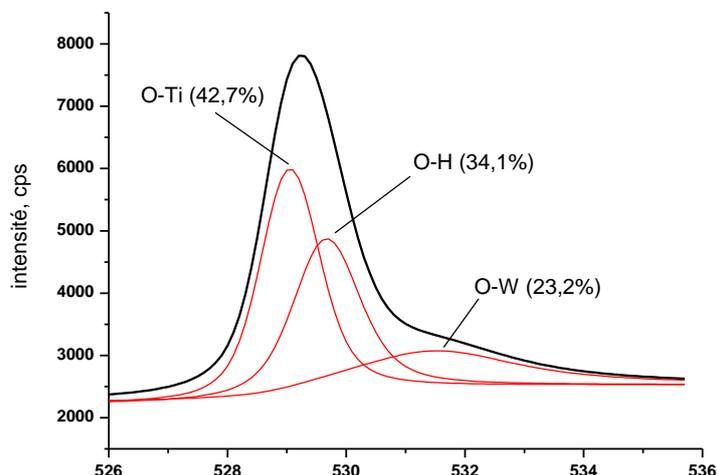


Figure 55 : Spectres XPS de l'O1s après déconvolution pour l'échantillon TiNT380- WO_3 4%.

Energies de liaisons	attributions	Proportions relatives
529.0eV	O-Ti	42.7%
529.6eV	O-H	34.1%
531.8eV	O-W	23.2%

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour l'échantillon TiNT380- WO_3 4%.

Spectre du tungstène

La zone énergétique comprise entre 32 et 40eV, correspondant au tungstène W4f, présentée sur la **Figure 56** nous indique un spectre relativement complexe.

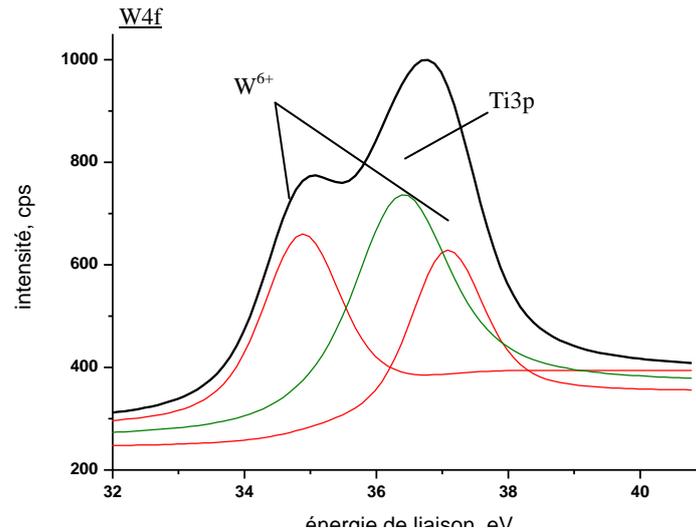


Figure 56: Spectres XPS du tungstène W4f de l'échantillon TiNT380-WO₃ 4%.

La déconvolution de ce spectre complexe a montré la présence de deux contributions. Une première contribution, correspondant au doublet W4f^{7/2} - W4f^{5/2} à des énergies de liaison de 34.8 et 37.1eV respectivement, est attribuée à une forme W⁶⁺ associée à l'oxyde de tungstène WO₃ [187]. La deuxième contribution, à une énergie de 36.2eV, est attribuée à une raie secondaire du titane, issue des orbitales Ti3p. Notons que, sur ces matériaux obtenus par imprégnation du tungstène après calcination des nanotubes, **aucune liaison ni interaction entre les atomes superficiels de titane et de tungstène** n'a été mise en évidence, ni sur le spectre du Ti2p ni sur celui de W4f.

✓ TiNT-WO₃ 4%

Dans ce cas, l'imprégnation avec le paratungstate d'ammonium a été effectuée sur les nanotubes séchés, suivie d'une étape de calcination unique et finale à 380°C.

Spectres du titane

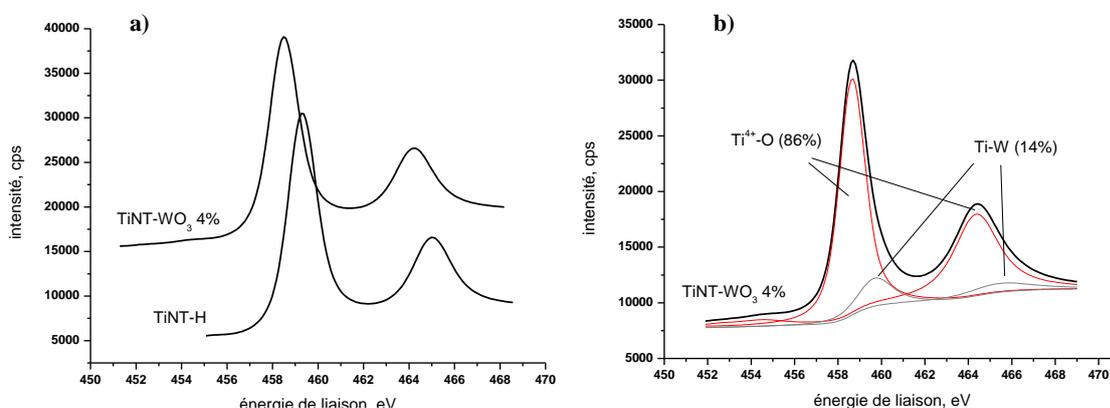
Les **Figures 57** montre les spectres XPS du titane dans la zone énergétique comprise entre 454 et 458eV, pour i) les nanotubes rincés à l'acide puis séchés, TiNT-H, et pour ii) l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

On observe, en première approche pour l'échantillon TiNT-WO₃ 4%, que le spectre du Ti2p (**Figures 57a**) est constitué principalement du doublet Ti 2p^{3/2} - Ti 2p^{1/2}, situé à des énergies de liaison respectives de 458.4 et 464.2eV, caractéristique de Ti⁴⁺, toujours en accord avec les valeurs de la littérature [51]. Néanmoins ces énergies sont décalées de 0.7eV par rapport à la

[187] L.F. Cheng, X.T. Zhang, B. Lin, H.Z. Wang, Y.C. Li, Y.B. Huang, Z.L. Du, *Nanotechnology* 16 (2005) 1341

même contribution Ti^{4+} relevée pour l'échantillon précédent TiNT380-WO₃. A titre comparatif, les spectres XPS des nanotubes non calcinés, mais uniquement séchés, TiNT-H, montrent également la présence majoritaire de ce doublet, mais à des énergies de liaison un peu plus élevées, de 459.3 et 465eV. Ce léger décalage peut être dû à un environnement chimique différent du Ti^{4+} .

Si l'on compare, de manière plus détaillée, les spectres du Ti 2p des échantillons TiNT-H et TiNT-WO₃ 4% (**Figures 57b**), on note une légère dissemblance perceptible au niveau de la descente du pic attribué à Ti 2p 3/2 et possédant un petit épaulement à une énergie de liaison d'environ 458.9eV. Après déconvolution, cette légère asymétrie a été corrélée à une contribution supplémentaire, **assignée à des espèces superficielles Ti-W** et qui correspond à 14% du signal total du titane (**Figures 57b**).



Figures 57: Spectres XPS de la zone énergétique correspondant à Ti 2p (a) pour les nanotubes rincés à l'acide et séchés, TiNT-H, et pour TiNT-WO₃ 4%, (b) après déconvolution pour l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

On peut également remarquer, qu'aucune contribution associée au titane sous forme Ti^{3+} n'a été détectée. Ainsi le matériau ne semble posséder aucun (ou très peu, en dessous du seuil de détection) défaut de surface lié à la présence d'espèces Ti^{3+} .

Spectre de l'oxygène

Les spectres correspondant à l'oxygène 1s, représentés sur la **Figure 58**, révèlent après déconvolution, trois principales contributions à 529.8 eV, 530.7 eV et 531.8eV. Ces contributions avaient déjà été relevées pour le matériau TiNT380-WO₃ 4% mais à des énergies de liaison globalement décalées d'environ 0.8eV vers les basses énergies pour les deux premières contributions. La encore, cette observation, en accord avec le décalage retenu sur le signal du Ti2p, confirme clairement la modification d'environnement chimique de certains atomes d'oxygène et du titane entre les échantillons TiNT380-WO₃ et TiNT-WO₃. La

première contribution à 530.0 eV est due à l'oxygène lié au titane Ti^{4+} (Ti-O), la seconde contribution à 531.1 eV a été attribuée au groupements hydroxyles de surface OH et la dernière contribution à 531.9eV à des espèces O-W.

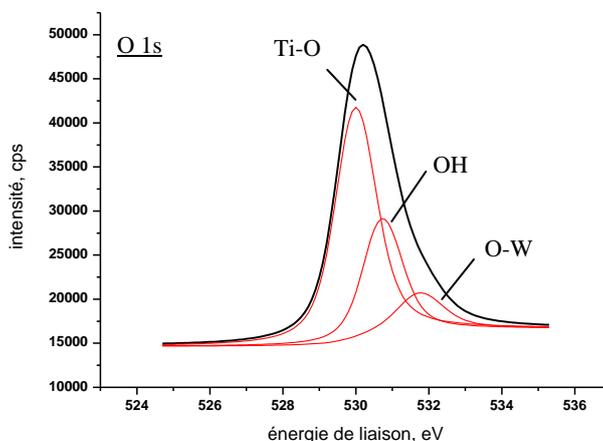


Figure 58: Spectre XPS de l'oxygène 1s pour l'échantillon TiNT-WO₃.

Energies de liaisons	Attributions	Proportions relatives
529.8eV	O-Ti	60.44%
530.7eV	O-H	28.10%
531.8eV	O-W	11.46%

Tableau 16: Proportion relative des différentes contributions de l'oxygène O1s pour le catalyseur TiNT-WO₃ 4%.

La contribution relativement importante de l'oxygène provenant des groupements hydroxyles de surface OH montre à nouveau la potentialité de ces nanomatériaux en terme de réactivité photocatalytique, réactions dans lesquelles ces groupements sont supposés contribuer aux réactions oxydo-reductives à la surface du photocatalyseur.

Spectres du tungstène

Les spectres XPS correspondant à la gamme d'énergie de liaison du tungstène (**Figure 59**) révèlent, après déconvolution, la présence d'un signal complexe de plusieurs contributions.

La contribution majoritaire est constituée d'un doublet à des énergies de liaison de 35.6 et 37.9 eV, que l'on peut attribuer respectivement aux orbitales $W 4f^{7/2}$ et $W 4f^{5/2}$ du W^{6+} . On note également une contribution atypique, due à la présence d'une raie annexe provenant du Ti 3p à une énergie de 36.7 eV [188].

[188] M.A. Cortes-Jacome, M. Morales, C. Angeles Chavez, L.F. Ramirez-Verduzco, E. Lopez-Salinas, J.A. Toledo-Antonio, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6605

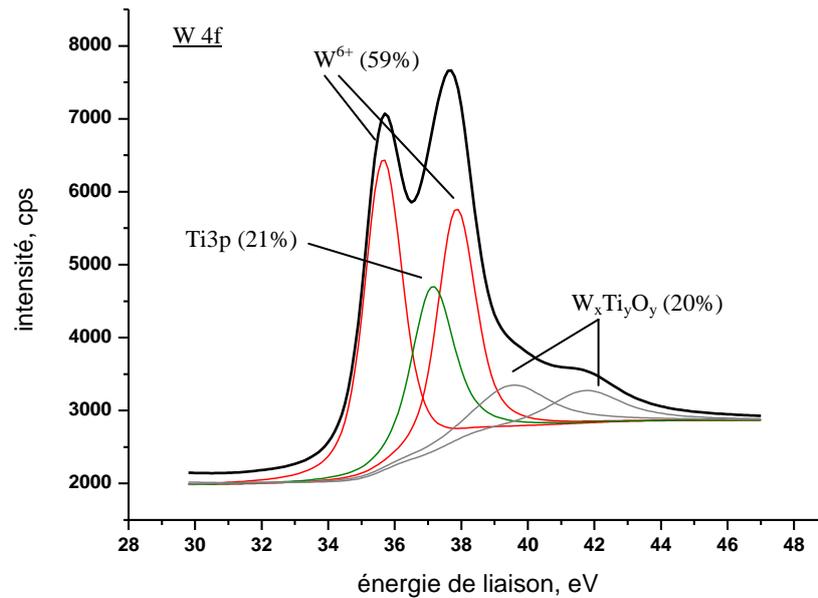


Figure 59: Spectre XPS de la zone correspondant à W 4f.

Globalement, on peut remarquer que ces deux contributions se situent à des énergies de liaison décalées d'environ 0.8eV par rapport aux mêmes contributions mises en évidence sur l'échantillon TiNT380-WO₃ 4%, ce qui renforce encore l'hypothèse d'un environnement chimique différent (entre les échantillons TiNT380-WO₃ 4% et TiNT-WO₃ 4%) aussi pour le tungstène. Un second doublet W 4f^{7/2} – W 4f^{5/2}, de contribution relative plus faible est mis en évidence à des énergies de liaison plus élevées, inhabituelles pour le tungstène et correspond à une espèce superficielle nouvelle. Notons que, généralement, pour une espèce chimique donnée comme le titane ou le tungstène, un déplacement vers des énergies de liaison plus élevées croissantes est caractéristique d'un état d'oxydation plus important ou, plus généralement, d'une déficience électronique induite par l'environnement chimique de l'élément en question. Dans notre cas on peut attribuer cette nouvelle contribution, la plus haute en énergie, à une espèce superficielle W_xTi_yO_z, en accord avec la contribution Ti-W décalée sur le spectre du Ti 2p du catalyseur TiNT-WO₃ 4%. Notons aussi que la mise en évidence de cette espèce superficielle sur le spectre de O 1s est nettement moins évidente, étant certainement noyée dans les signaux intenses correspondant aux contributions de l'oxygène de structure lié au titane, des groupements hydroxyles et surtout de l'oxygène lié au tungstène dans WO₃. Ainsi, dans le cas de la présence d'une espèce superficielle W_xTi_yO_z, sa présence est surtout visible au niveau du spectre du W 4f, en raison principalement des sections efficaces plus grandes (donc d'une sensibilité plus importante) des orbitales W4f^{7/2} et W4f^{5/2} [6]. On met surtout l'accent sur le fait que ces espèces superficielles W_xTi_yO_z n'ont pas

été détectées sur le catalyseur TiNT380-WO₃ 4% obtenu par imprégnation du tungstène sur les nanotubes déjà calcinés à 380°C.

Nous supposons que cette phase résulte du contact intime entre les nanotubes de titanates et les particules d'oxyde WO₃.

Nous verrons plus tard que ces espèces superficielles W_xTi_yO_z vont être déterminantes pour une activation dans la partie visible du spectre.

Rapports atomiques de surface W/O en fonction de la teneur en oxyde de tungstène

Nous avons étudié les rapports atomiques de surface W/O pour les photocatalyseurs TiNT-WO₃ 2%, 4% et 8%.

On observe d'après la **Figure 60** que les rapports W/O augmentent progressivement avec la teneur en oxyde de tungstène. Cependant, l'augmentation de ce rapport n'est pas linéaire (dans la gamme de concentration considérée), avec l'augmentation de la teneur en oxyde de tungstène ce qui témoigne par ailleurs d'un dépôt non-uniforme d'espèces tungstates. C'est ce qu'a également noté *DiGregorio* sur des structures oxydes de tungstène supportés sur ZrO₂ [189].

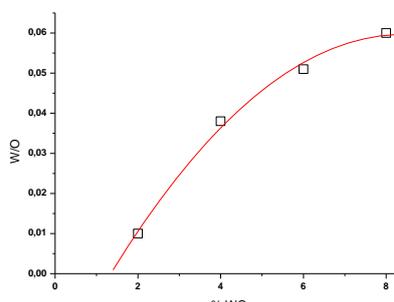


Figure 60 : Rapports atomiques de surface W/O pour TiNT-WO₃ 2, 4, 6 et 8%.

3.8) Infrarouge à transformée de Fourier IRTF

Le spectre infrarouge de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% est présenté sur la **Figure 61** et nous renseigne sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau analysé. Celui-ci montre une absorption des groupements -OH entre 3000 et 3500cm⁻¹. Plus particulièrement, cette absorption correspond à l'élongation des groupements hydroxyles chimisorbés au niveau des sites d'adsorption de surface, ainsi qu'à la contribution des groupements hydroxyles de l'eau dissociée et moléculairement adsorbé. La présence d'une

[189] F. Di Gregorio, *Structure et propriétés catalytiques des oxydes de tungstène supportés sur oxyde de zirconium pour les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. Correlations avec des mesures XPS*, thèse de l'Université Louis Pasteur, **2003**

bande à 1632cm^{-1} a été attribuée, quant à elle, aux molécules d'eau adsorbées à la surface du photocatalyseur ^[190]. L'absorption importante observée entre 1000 et 500cm^{-1} correspond aux bandes vibrationnelles Ti-O du matériau.

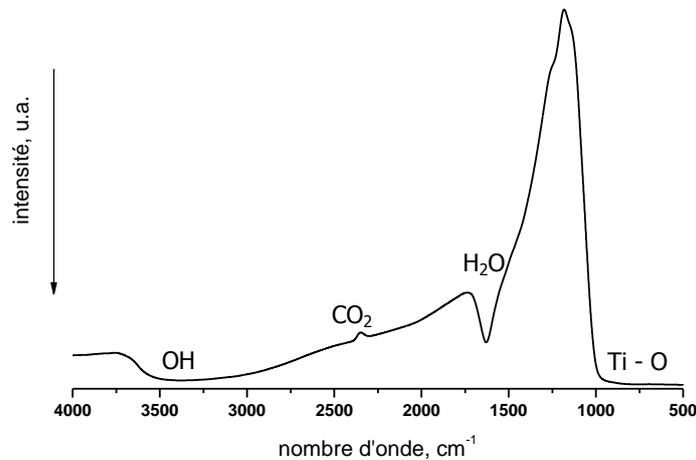


Figure 61: Spectre IR-TF de l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

A travers cette analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous avons, à nouveau, pu apprécier la présence de groupements hydroxyles à la surface du photocatalyseur, pouvant être nécessaire à une bonne activité photocatalytique.

3.9) Absorption UV-visible

Nous avons pu voir précédemment la différence d'états de surface des catalyseurs suivant que l'on imprègne les nanotubes de titanates avec le sel du tungstène avant ou après calcination de ces derniers. Il a ainsi été montré que l'imprégnation du tungstène avant calcination des nanotubes (TiNT-WO₃ 4%) engendrait la formation d'espèces superficielles voire d'une nouvelle phase W_xTi_yO_z, que l'on peut supposer à l'interface entre les deux semi-conducteurs. Au regard des absorptions UV-visibles (**Figure 62**), cette particularité semble également avoir un effet sur l'absorption dans la partie visible du spectre solaire où **seul l'échantillon TiNT-WO₃ a montré une absorption relativement importante dans des gammes de longueur d'onde du visible entre 400 et 550nm.**

[190] M. Koneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, Springer, Kodansha (2002) p.117

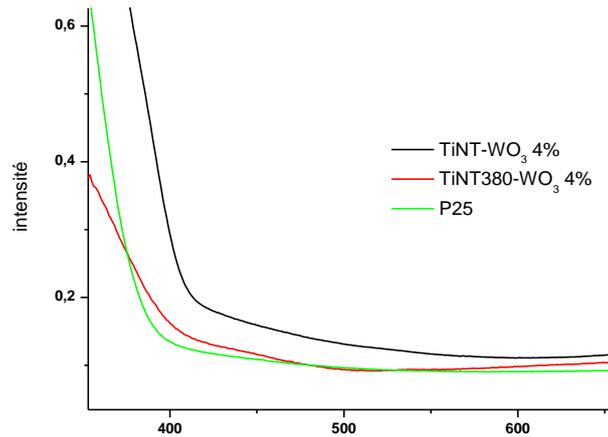
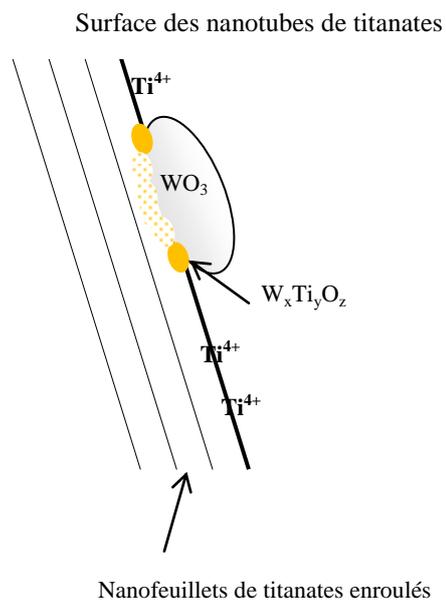


Figure 62: Spectres UV-Vis comparatifs centrés sur la gamme de longueur d'onde 350-650nm entre P25, TiNT380-WO₃ 4% et TiNT-WO₃ 4%.

Nous avons ainsi vu dans ce chapitre que la réaction hydrothermale de particules TiO₂ P25 (Dégussa) de dioxyde de titane dans de la soude concentrée à 130°C amenait à la formation de nanotubes de titanates, sous une forme cristallographique proche de H₂Ti₃O₇. Ces nanostructures unidimensionnelles de quelques centaines de nanomètres de longueurs et de 5 à 15nm de diamètre, présentent, avant calcination, une grande surface spécifique de l'ordre de 400m²/g. L'ajout d'un second semi-conducteur WO₃ réduit la surface à 270m²/g, due à une température de calcination avoisinant 380°C entraînant un repli du nanotube sur lui-même. Cependant, l'imprégnation du sel de tungstène avant ou après calcination des nanotubes est déterminante. Dans le cas exclusif d'une imprégnation sur des nanotubes non préalablement calcinés, mais suivie d'une calcination finale à 380°C, nous avons mis en évidence, en plus d'espèces W⁶⁺ majoritaires attribuées à WO₃ octaédrique, la présence d'espèces superficielles W_xTi_yO_z. Ces espèces superficielles, qui n'ont pas été détectées par DRX (soit en raison d'une proportion globale en dessous de la limite de détection, soit en raison d'une absence de cristallinité) sont supposées être localisées à l'interface entre WO₃ et les nanotubes de titanates, témoignant ainsi d'une surface de contact intime relativement étendue entre ces deux phases. Apparemment, cette phase est déterminante pour une absorption intéressante dans le visible.

Le schéma suivant résume, aux vues des caractérisations obtenues, la surface de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% :



Il est possible que cette phase $\text{W}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ existe sur la totalité de l'interface, mais la spectroscopie de photoélectrons X et sa profondeur d'analyse de quelques dizaines d'angströms ne permet pas d'avoir accès à cette information.

PARTIE C

TESTS PHOTOCATALYTIQUES

ET

CARACTERISATIONS

APRÈS TESTS

Les tests photocatalytiques que nous avons menés au laboratoire peuvent être divisés en deux parties, selon que l'agent chimique se trouve sous forme de gouttelettes immobilisées ou sous forme gazeuse sous flux, en contact avec le revêtement photocatalytique. Selon l'un ou l'autre des cas, le mode et la durée de contact entre l'agent chimique (ou le simulant) et le matériau (ou revêtement) photocatalytique seront complètement différents. L'effet le plus notable concerne la durée de contact, de l'ordre de quelques secondes quand l'agent circule sous flux gazeux, et de l'ordre de plusieurs minutes, voire plusieurs heures, lorsqu'il est déposé sous forme de gouttelettes. Il est donc très important de traiter ces deux cas différemment, par deux approches appropriées.

Une *première série* de tests sera présentée pour étudier la dégradation du DES, simulant les agents soufrés (ypérite, lewisite,...), véhiculé dans l'air par flux gazeux. A cet effet, deux types de matériaux photocatalytiques seront testés, les matériaux de phases mixtes anatase/rutile (*cf. partie B chapitre V*) et les nanotubes de titanates (*cf. partie B chapitre VI*). Leur réactivité vis-à-vis de la dégradation du DES en phase gaz sera comparée au photocatalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa). Nous verrons l'influence cruciale du taux d'humidité, de la concentration initiale en réactif, de la modification du photocatalyseur par de l'oxyde de tungstène et aussi de la teneur en oxyde de tungstène.

Une *deuxième série* de tests va ensuite aborder la dégradation de microgouttes de DMMP, simulant les organophosphorés (sarin, soman, VX,...) et étant principalement utilisé sous forme d'aérosols (persistant sur la plupart des substrats sous forme de microgouttes). Les tests réalisés au centre d'études du Bouchet sur agent réel déposé sous forme de gouttelettes seront aussi traités dans cette partie. Le principal enjeu, ici, est de pouvoir montrer la faisabilité d'un textile auto-décontaminant dans le cadre de protection du fantassin sur un terrain militaire, et lors du post-traitement de décontamination.

Chapitre VII :
Dégradation du DES sous flux en phase gaz

1) Protocole et montages expérimentaux

Le dispositif expérimental de test sous flux, mis au point et utilisé pour ce travail, permet de comparer l'activité photocatalytique de dégradation du DES des différents matériaux synthétisés, mais également d'étudier les mécanismes réactionnels et les phénomènes de désactivation éventuelle.

1.1) Pilote utilisé pour les tests sous flux

Le pilote permettant de réaliser les tests sous flux, conçu et élaboré au laboratoire, est schématisé sur la **Figure 63** :

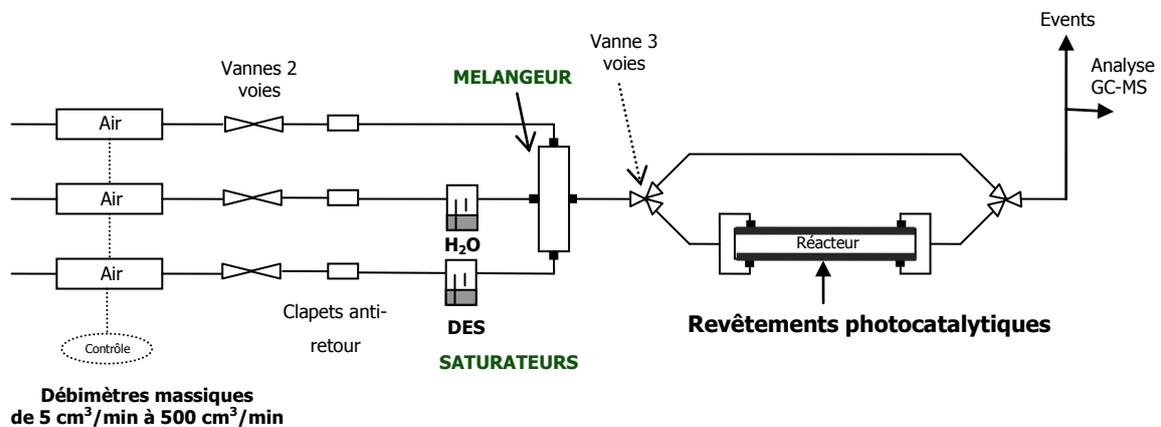


Figure 63: Pilote de test sous flux de DES.

Le pilote est constitué d'une arrivée d'air divisée en trois voies, i) une voie d'air sec, ii) une voie d'air humide et iii) une voie permettant de véhiculer le DES en phase gaz. L'alimentation en gaz vecteur (air) est fournie par des bouteilles d'air synthétique (N₂(80)/O₂(20)). Les vapeurs d'eau et de DES sont générées, séparément, par un flux d'air barbotant dans des saturateurs contenant l'eau et le DES à l'état liquide. Les concentrations gazeuses d'eau et de DES sont ainsi directement liées à leurs pressions partielles à une température donnée, mais dépendent également du taux de dilution issu du mélange des flux provenant des différentes voies. Un béccher double enveloppe traversé par un flux d'eau permet de thermostatier le saturateur et d'obtenir un flux de concentration constante. Ainsi, les concentrations respectives en DES gazeux et en humidité peuvent être déterminées de la manière suivante :

$$[\text{DES}]_{\text{ppm}} = \left(\frac{p_{\text{DES}}^T}{P_{\text{atm}}} \right) * 10^6 * D_{\text{DES}} / D_{\text{TOT}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\%} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^T}{P_{\text{atm}}} \right) * D_{\text{H}_2\text{O}} / D_{\text{TOT}}$$

Avec

p_{DES}^T : pression partielle du DES à la température T du saturateur

P_{atm} : pression atmosphérique

D_{DES} : débit en air de la voie DES

D_{H_2O} : débit en air de la voie H₂O

$D_{air\ sec}$: débit d'air sec

D_{TOT} : débit total = $D_{air\ sec} + D_{DES} + D_{H_2O}$

Par définition, le taux d'humidité relative est égal à 100% pour la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C, ce qui correspond à 24 Torr soit à 3% de la pression atmosphérique. Ainsi, le taux d'humidité relative, %HR est défini comme :

$$\%HR = ([H_2O]_{\%} / 3) * 100$$

Les débits sont fixés et réglés à l'aide de débitmètres massiques. Ce pilote permet ainsi de contrôler le débit total ainsi que les concentrations en humidité relative (%HR) et en sulfure de diéthyle (DES). Le mélange réactionnel peut être dirigé, grâce à une vanne trois voies, soit sur le photoréacteur, soit sur le "by-pass" pour être analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), ce qui permet de quantifier, en fonction du temps, la disparition des réactifs mais également l'apparition de produits de réaction en phase gazeuse.

Le photoréacteur de laboratoire utilisé est de type annulaire concentrique et est décrit sur la **Figure 64**. Cette configuration, à symétrie axiale, permet d'offrir de bonnes conditions d'éclairage du catalyseur et d'assurer un bon contact gaz/catalyseur. Deux entrées et deux sorties à chaque extrémité du réacteur permettent une bonne distribution du flux gazeux. Le revêtement photocatalytique, constitué de 420 mg de photocatalyseur, est déposé sur la paroi interne du tube externe (à raison de 1mg/cm², ce qui correspond à une surface géométrique exposée de 420 cm²). Pour réaliser le dépôt, le photocatalyseur est mis en suspension dans un solvant adéquat (eau/éthanol), agité pendant plusieurs heures sous agitation magnétique, puis 30min aux ultra-sons ; la suspension homogène est ensuite déposée à l'aide d'une pipette pasteur sur la paroi interne du photoréacteur, chauffé et en rotation axiale. L'illumination est assurée par une lampe UV-A ou solaire (PHILIPS, 8W) glissée dans le tube interne. Les spectres d'émission (ou de densité spectrale) des différentes lampes sont présentés en **annexe 3**.

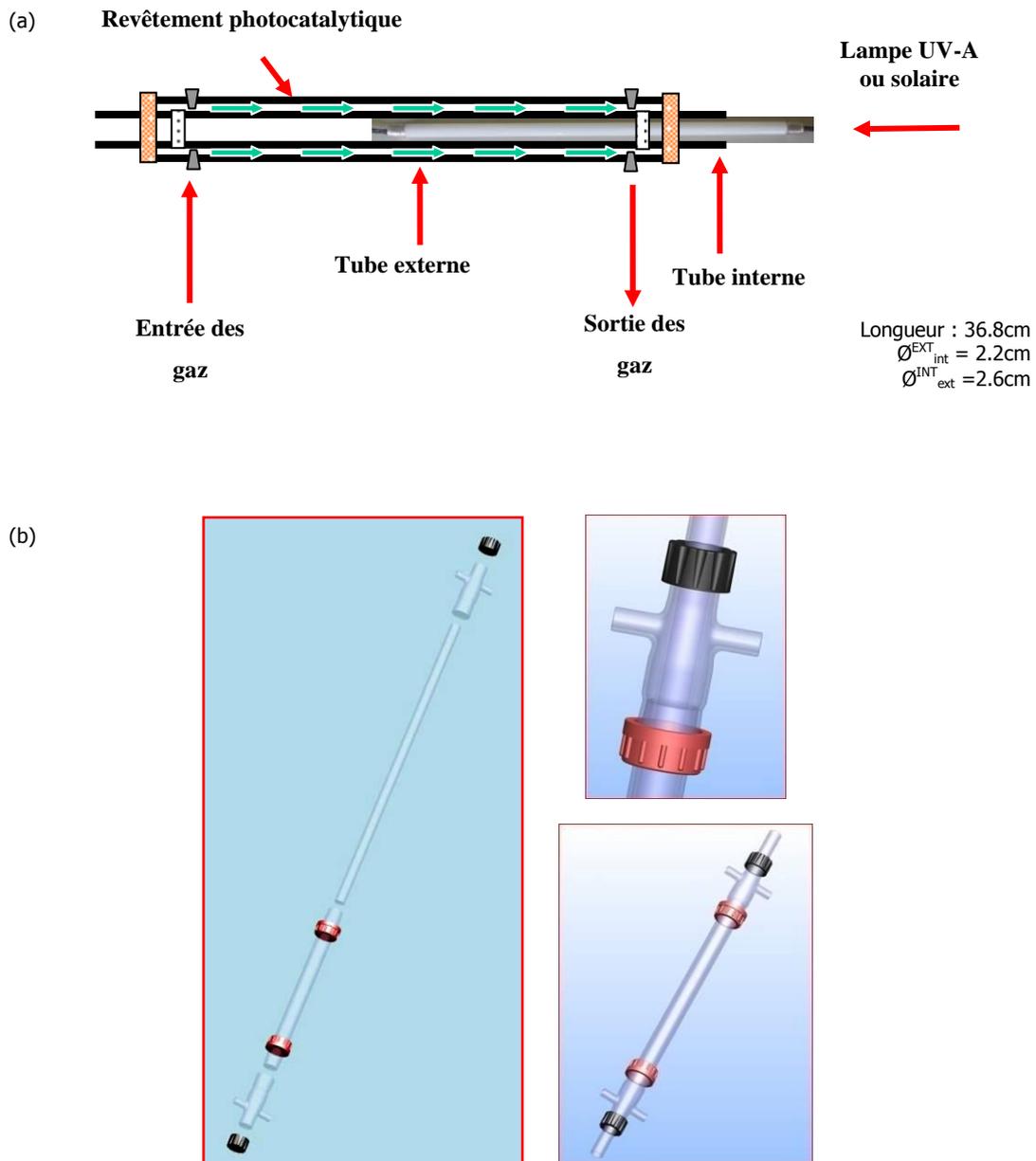


Figure 64: Vue schématique (a) et tridimensionnelle (b) du réacteur photocatalytique double enveloppe du type annulaire concentrique.

1.2) Méthode analytique

L'outil analytique de base utilisé dans cette étude est une chromatographie en phase gazeuse (GC) AGILENT 6890N couplée à deux détecteurs, un détecteur catharométrique à conductibilité thermique (TCD) et un spectromètre de masse (MS-quadrupôle 5973N). Une vanne dix voies du chromatographe permet d'alimenter en parallèle les deux boucles d'injection et d'injecter leur contenu dans deux colonnes différentes reliées aux détecteurs. Les caractéris-

tiques des 2 colonnes de séparation et la méthode analytique sont reportées dans le **Tableau 17**.

Colonnes	TCD	HP PLOT Q Dimensions : 30m * 0.32mm Phase stationnaire : polystyrène-divinylbenzène Epaisseur de la phase stationnaire : 20µm (1mL/min)
	MS	HP-5MS Dimensions : 30m*0.32mm Phase stationnaire : (5% phényl)-méthylpolysiloxane Epaisseur de la phase stationnaire : 1 µm (1mL/min)
Température de l'injecteur		250°C (mode split, ratio 1/50)
Température du détecteur	TCD	250°C
	MS	230°C quadrupôle
Gaz vecteur		Hélium
Programmation en température		

Tableau 17: Caractéristiques des colonnes de séparation, et méthode analytique de la GC-MS utilisée.

Le sulfure de diéthyle peut être dégradé (ou oxydé) en différents intermédiaires ou produits de réaction, adsorbés à la surface du photocatalyseur et/ou présents dans la phase gazeuse. D'après l'étude bibliographique, nous avons retenu quatre principaux produits susceptibles de nous informer sur les mécanismes probables impliqués dans la réaction photocatalytique de dégradation du sulfure de diéthyle : le disulfure de diéthyle, le diéthylsulfoxyde, le diéthyle sulfone et le 3-(éthylthio)propanol. Le **Tableau 18** résume l'ensemble des temps de rétention des réactifs DES et H₂O utilisés dans notre étude, ainsi que des produits ou intermédiaires susceptibles d'être détectés en phase gazeuse et issus des réactions photocatalytiques.

Noms	Réaction	t _r (min)
REACTIFS		
Sulfure de diéthyle	-----	3.3 (GC-MS)
H ₂ O	-----	7.5 (GC-TCD)
PRODUITS POTENTIELS		
Disulfure de diéthyle	Clivage de la liaison C-S	7.1 (GC-MS)
Diéthylsulfoxyde	Oxydation du soufre central	7.7 (GC-MS)
Diéthyle sulfone	Oxydation du soufre central	8.4 (GC-MS)
3-(éthylthio)propanol	Issu de la β-oxydation	8.6 (GC-MS)

Tableau 18: Temps de rétention des principaux réactifs et produits de la réaction photocatalytique.

1.3) Protocole des tests sous flux

Le protocole pour réaliser les tests sous flux comporte trois étapes : 1) une première étape consiste à fixer les débits et les concentrations en DES et en eau du mélange réactionnel sur le "by-pass", 2) une fois le mélange réactionnel stabilisé en débit et en concentration, on bascule le flux sur le photoréacteur afin de permettre d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption des réactifs sans illumination, 3) une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on allume la lampe et on suit l'évolution des réactifs et des produits de réaction en fonction de la durée sous illumination.

Les résultats photocatalytiques ont été obtenus dans une configuration de flux léchant le revêtement photocatalytique déposé sur la paroi interne du photoréacteur. La dégradation photocatalytique du DES a été réalisée à des concentrations variant entre 100 et 1000ppm (respectivement 0.4 et 4g_{DES}/m³), pour des taux d'humidité relative, %HR, compris entre 0 et 80%, à un débit total de 50cm³/min et à température ambiante (environ 22°C).

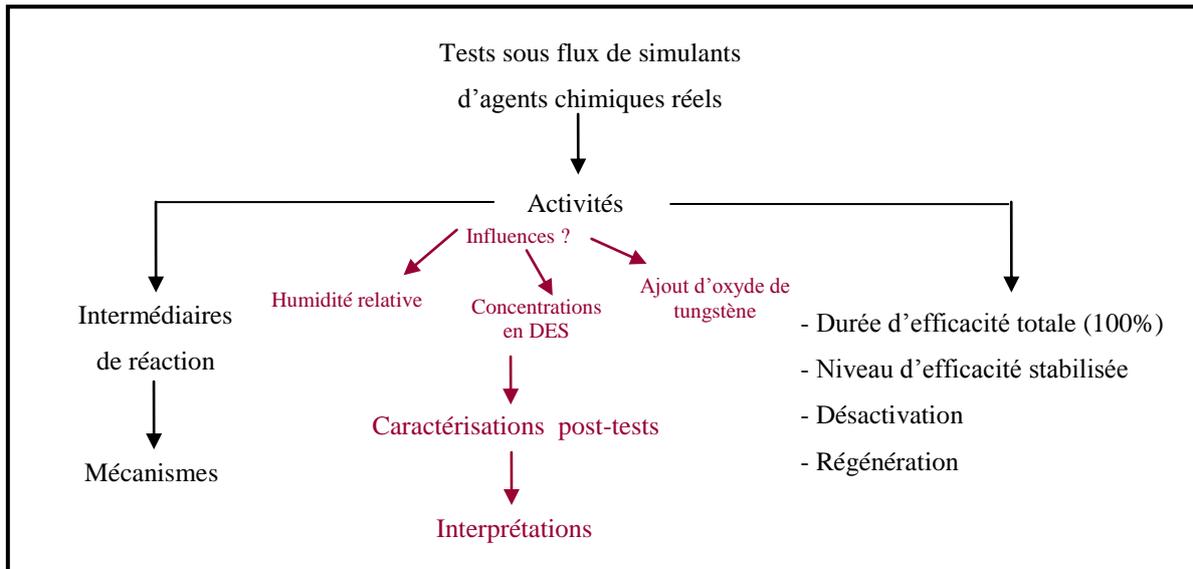
Des tests préliminaires n'ont montré aucune dégradation significative du DES dans le noir ou par photolyse directe (lumière UV-A, visible ou solaire sans photocatalyseur). Les résultats décrits dans la suite de cette étude correspondent donc bien à une activité photocatalytique. Cette approche, bien qu'assez éloignée d'une mesure d'efficacité de décontamination directe sur substrat contaminé, a néanmoins permis de tester, de comparer et d'optimiser le matériau photocatalytique proprement dit en termes :

- i) de durée de dégradation totale ou complète (à 100%) de l'agent chimique,
- ii) d'efficacité ou de conversion stabilisée,
- iii) de désactivation éventuelle du matériau,
- iv) de possibilité de régénération.

Par la suite, seuls les matériaux les plus performants dans les conditions réactionnelles décrites ci-dessus seront testés dans des conditions plus réalistes directement pour la décontamination des substrats contaminés par des gouttelettes d'agents chimiques.

1.4) Démarche générale

La démarche générale pour l'étude de la dégradation des simulants d'agents chimiques réels a été suivie selon le schéma:



Les tests de dégradation ont été réalisés de manière standard et comparative, pour des durées d'illumination de 6h, 8h ou 10h, sous flux continu de DES. On peut noter que les contraintes réelles de protection nécessitent de réaliser des tests d'efficacité sur une durée minimale de 6h sous exposition constante de l'agent chimique.

L'influence de certains paramètres expérimentaux, tels que l'humidité relative du milieu ou encore la concentration initiale en DES, sera analysée et corrélée à l'activité et à la stabilité des matériaux photocatalytiques synthétisés et de référence (TiO_2 P25 Dégussa). Les analyses des produits de réaction, couplées aux caractérisations post-tests utilisant des techniques spécifiques et complémentaires, nous permettront d'avancer des hypothèses relatives aux mécanismes réactionnels mis en jeu et d'appréhender l'origine des phénomènes de désactivation éventuelle. Enfin, des protocoles de régénération seront envisagés et validés expérimentalement.

2) Résultats des tests de dégradation photocatalytique du DES sous flux

2.1) Etude préliminaire et comparative avec le catalyseur référence TiO_2 P25 (Dégussa)

Le photocatalyseur de référence le plus généralement choisi pour des études photocatalytiques, TiO_2 P25 (Dégussa), est un matériau de phases mixtes anatase/rutile, composé de 80%

d'anatase et de 20% de rutile, possédant une surface spécifique de $50\text{m}^2/\text{g}$ et une taille moyenne de cristallites d'environ 32 nm. Ce photocatalyseur a tout d'abord été testé pour une concentration initiale en sulfure de diéthyle de 1000ppm. Cette concentration (1000ppm ou $4\text{g}_{\text{DES}}/\text{m}^3$) correspond à une configuration de forte contamination gazeuse en toxique, cependant rarement atteinte dans des conditions de contamination réelle.

Nous avons choisi de tester ce photocatalyseur de référence sous illumination UV-A et solaire, pour bien montrer l'apport ou la contribution de la longueur d'onde d'activation lumineuse sur l'activité photocatalytique. La **Figure 65** représente les résultats de la dégradation de 1000ppm de DES en fonction du taux d'humidité relative et de la nature de l'activation lumineuse. L'allure générale des courbes, quel que soit le taux d'humidité relative, révèle un pic intense de dégradation, qui apparaît dans les premières minutes suivant l'allumage de la lampe UV-A ou solaire, suivi d'une désactivation plus ou moins rapide pour arriver à une conversion stabilisée. Il semble que la conversion maximale dépende d'un taux d'humidité relative ; néanmoins, la fréquence de prélèvement et d'analyse étant d'environ dix minutes, il est difficile d'apprécier la position précise du pic correspondant au maximum d'activité. Cependant on peut observer, sous activation UV-A ou solaire, une gamme optimale pour le taux d'humidité compris entre 20 et 80%. Dans cette gamme optimale d'humidité, on arrive à une conversion stabilisée d'environ 13% sous illumination UV-A et d'environ 22% pour une activation solaire. En revanche, en l'absence d'humidité relative, la conversion de DES chute rapidement pour devenir nulle. Dans le cas d'une activation solaire, on peut noter une synergie qui résulte d'un apport à la fois des UV-A et du visible pour activer le photocatalyseur P25, même en ne considérant l'apport que d'une faible part d'UV-A dans l'émission de la lampe solaire. On peut raisonnablement supposer que la phase rutile (c'est-à-dire 20% de la masse du photocatalyseur P25, de bande interdite plus faible $\approx 2.8\text{-}3.0\text{ eV}$) participe à l'activité dans le visible de par sa possibilité d'absorption dans le début du visible (entre 400 et 420nm).

Les principaux points marquants, tirés de ces expériences préliminaires sont les suivants :

- ✓ Importance de se trouver dans une gamme d'humidité relative optimale au sein du milieu réactionnel. Ce taux devra être maintenu entre 20 et 80% pour obtenir les meilleures activités de dégradation.
- ✓ Dans ces conditions optimales, l'utilisation d'une activation solaire (UV-A + visible) peut conduire à une synergie, permettant au catalyseur de référence TiO_2 P25 de phases mixtes anatase/rutile de posséder une activité intéressante.

Les mêmes tendances ont également été mises en évidence pour des tests réalisés à des concentrations initiales en DES de 350ppm (non représentées ici).

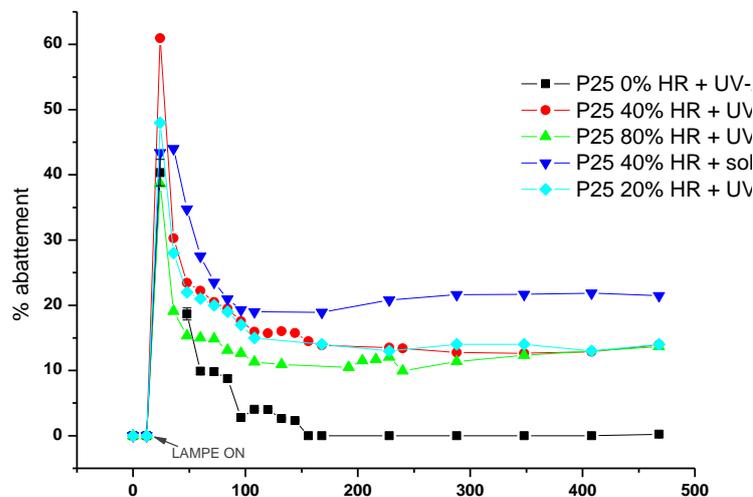


Figure 65 : Tests préliminaires de dégradation du DES sur le photocatalyseur TiO_2 P25(Dégussa).

2.2) Sur catalyseurs TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile synthétisés

L'activité photocatalytique des différents matériaux de phases mixtes anatase/rutile synthétisés et caractérisés en détail (*cf. partie B chapitre V.3*) sera étudiée en fonction :

- i) de la concentration en DES,
- ii) des proportions relatives des phases anatase/rutile et de la surface spécifique, ces deux caractéristiques dépendant directement de la nature du porogène ou du structurant utilisé lors de la synthèse sol-gel.
- iii) de l'ajout d'un autre semi-conducteur, le trioxyde de tungstène, WO_3 .

➤ Influence des proportions relatives des phases anatase/rutile

Rappelons que nous avons mis en évidence dans le chapitre V (*cf. partie B chapitre V.3.1*) qu'il était possible de moduler, en fonction de la nature du porogène ou du structurant introduit pendant l'étape de peptisation lors de la synthèse sol-gel, à la fois le rapport des phases cristallographiques anatase/rutile, la taille moyenne des cristallites et par conséquent la surface spécifique des matériaux composites synthétisés. La **Figure 66** montre l'évolution de l'abattement du DES (350ppm, 40%HR) sous illumination solaire selon les différents structurants ou porogènes utilisés lors de la synthèse de ces nanomatériaux. Nous avons choisi, arbitrairement et à titre comparatif, un taux d'humidité relative de 40% appartenant à la gamme optimale, entre 20 et 80% mise en évidence précédemment pour TiO_2 P25 (Dégussa).

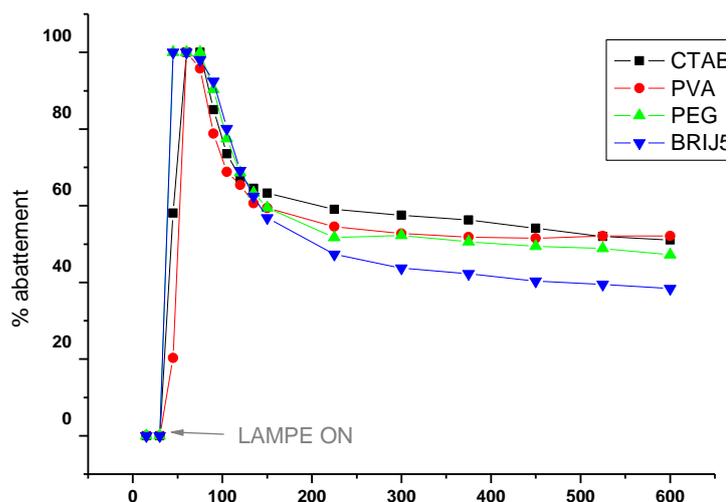


Figure 66 : Evolution de l'abattement (%) du DES (350ppm à 40%HR et à 50cm³/min) en fonction de la durée sous illumination solaire, sur les différents photocatalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant différents structurants ou porogènes

Tous les photocatalyseurs ont montré une même tendance de dégradation du sulfure de diéthyle, avec une première phase de dégradation totale du simulant d'agent chimique, suivie d'une forte désactivation puis d'une stabilisation de l'activité. L'activité, en terme de conversion stabilisée, est assez similaire, quel que soit le porogène utilisé, à l'exception du Brij56, qui conduit à une conversion à l'équilibre plus faible d'environ 40% mais reste encore supérieure à celle du catalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa). Pour les autres matériaux, on observe des conversions stabilisées de l'ordre de 50-55%. En ce qui concerne les durées de dégradation totale, on peut les estimer dans une fourchette variant entre 25 et 60 minutes, en prenant respectivement le PVA et le PEG comme porogènes.

Les mêmes photocatalyseurs ont également été testés pour une concentration en sulfure de diéthyle de 100ppm, les résultats étant indiqués dans le **Tableau 19**.

Les remarques précédentes, mises en avant pour la dégradation photocatalytique du DES à 350ppm, peuvent globalement être étendues à la dégradation du DES à 100ppm, c'est-à-dire :

- Une activité initiale totale de dégradation du DES de durées variables, allant de 60 à 120 minutes, suivie d'une désactivation progressive pour arriver à une conversion stable.
- Une activité stable au bout de 10 heures sous flux de DES, variant de 45% (en prenant le PVA comme porogène), à 60% (en prenant le CTAB comme structurant).

En résumé, que ce soit à 350 ou 100ppm de DES, aucun matériau TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile ne présente conjointement la durée de conversion totale la plus élevée et la conver-

sion à l'équilibre la plus importante. Ainsi, le choix du catalyseur le plus adapté dépendra du type d'application envisagée, soit pour une réponse initiale la plus efficace et la plus longue possible, soit pour une action la plus importante possible sur la durée, encore après quelques heures sous flux continu d'agent toxique. **Le CTAB présente un bon compromis entre ces deux critères.**

Porogène ou structurant utilisé	Anatase/rutile	S _{BET}	Durée de dégradation totale	% d'abattement après 10h de réaction
350ppm DES				
CTAB	40/60	70m ² /g	40min ±10min	55%
PVA	30/70	150m ² /g	25min ±10min	55%
PEG	5/95	190m ² /g	60min ±10min	50%
BRIJ56	50/50	100m ² /g	50min ±10min	40%
100ppm DES				
CTAB	40/60	70m ² /g	70min ±10min	60%
PVA	30/70	150m ² /g	60min ±10min	45%
PEG	5/95	190m ² /g	120min ±10min	50%
BRIJ56	50/50	100m ² /g	100min ±10min	50%

Tableau 19: Récapitulatif des résultats de dégradation photocatalytique du DES (350 et 100ppm à 40%HR) sous illumination solaire obtenus sur les catalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile.

➤ Influence de la concentration en DES

La concentration initiale en DES a, logiquement, une influence sur l'activité du photocatalyseur. Etant donné que le photocatalyseur de phases mixtes anatase/rutile (40:60), obtenu en utilisant le CTAB comme structurant, présente un bon compromis entre durée à conversion totale et à l'équilibre (au bout de 10h sous flux continu), nous l'avons choisi pour réaliser une étude un peu plus détaillée de l'influence de la concentration initiale en DES sur l'activité du photocatalyseur. Les résultats des tests photocatalytiques sous flux de sulfure de diéthyle à des concentrations de 100, 350 et 1000ppm à 40%HR (taux fixé arbitrairement et appartenant à la gamme optimale comprise entre 20 et 80%) sous illumination solaire sont présentés sur la **Figure 67**.

On remarque, tout d'abord, que nous obtenons une dégradation totale seulement pour des concentrations de 100 et 350ppm, cela pour une durée de 80 et 40 minutes, respectivement.

Pour une concentration de 1000ppm, seul un abattement maximum de 85% durant quelques minutes a été observé. Il s'en suit une forte désactivation du photocatalyseur, puis une stabilisation de l'activité de dégradation à 15%. Il semble ainsi, que dans nos conditions expérimentales, il existe une concentration limite ou maximale au-delà de laquelle le catalyseur i) ne peut plus dégrader totalement, même initialement, la quantité de DES à son contact, certainement en raison d'une insuffisance de sites actifs par rapport aux molécules de réactifs arrivant et, ii) se désactive beaucoup plus rapidement en raison d'une accumulation d'intermédiaires et de produits de réaction. La somme de ces deux effets, que nous ne pouvons discriminer, explique l'activité photocatalytique médiocre observée avec cette concentration élevée en DES.

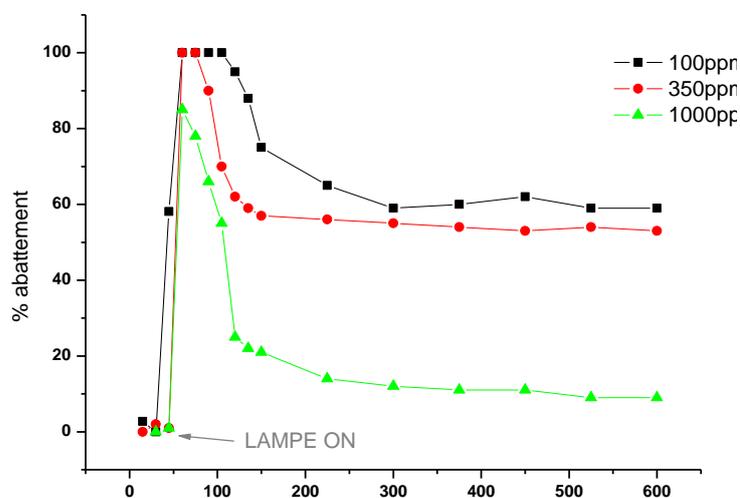


Figure 67: Evolution de l'abattement (%) du DES (40%HR) en fonction de la durée sous illumination solaire sur le photocatalyseur TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant, en fonction de la concentration en DES.

Demeestere et al ^[191] ont déjà observé les mêmes influences paramétriques au regard de la dégradation photocatalytique du sulfure de diméthyle (DMS) sous irradiation UV-A. Cette étude observait la dégradation du DMS sous flux dans une large gamme de concentration, entre 3 et 545ppm pour des taux d'humidités relatives variant entre 3 et 75%. Dans ce cas, l'efficacité de photodégradation était maximale pour les concentrations les plus faibles (≤ 10 ppm) à une humidité relative inférieure à 53%. Dans tous les cas, une augmentation de la concentration en polluant ou une durée de réaction augmentée résultait en la désactivation du catalyseur, due principalement à l'accumulation des produits de réaction à la surface de TiO_2 . Plus récemment, Cantau et al ^[192] ont observé des phénomènes similaires de désactivation de

[191] K. Demeestere, J. Dewulf, B. DeWitte, H. VanLangenhove, *Appl. Cata. B* 60 (2005) 93

[192] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, *Catal. Today* 122 (2007) 27

photocatalyseurs à base de TiO_2 photosensibilisés pour une activation dans le visible, pour la dégradation du sulfure de diméthyle en phase gaz, à des concentrations variant entre 100 et 400ppm ; les auteurs ont attribué cette désactivation à des empoisonnements par des intermédiaires de réaction, et ont également proposé un traitement de régénération adéquat pour éliminer ces poisons de réaction.

➤ Influence de l'ajout d'un autre semi-conducteur, WO_3

L'oxyde de tungstène est un semi-conducteur souvent utilisé en photocatalyse en couplage avec TiO_2 (i) pour absorber les radiations avec des longueurs d'onde appartenant au début du visible, sa bande de conduction de 2.8-3.0 eV permettant l'absorption de longueurs d'onde comprises généralement entre 400 et 420nm, mais également (ii) pour l'obtention d'hétérojonctions entre les deux types de semi-conducteurs, WO_3 et TiO_2 , ce qui conduit à limiter les recombinaisons des charges photogénérées néfastes à l'acte photocatalytique [193].

La **Figure 68** montre les résultats des tests de dégradation du DES sous flux et sous illumination solaire après addition de 4% de WO_3 aux différents photocatalyseurs TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile. En effet, selon la littérature on obtiendrait un optimum d'activité pour des teneurs en WO_3 comprises entre 3 et 5% massique pour des photocatalyseurs à base de TiO_2 de morphologie granulaire classique ayant des surfaces moyennes comprises entre 50 et $100\text{m}^2/\text{g}$ [194]. Nous avons choisi, à titre comparatif, une teneur de 4% massique en WO_3 .

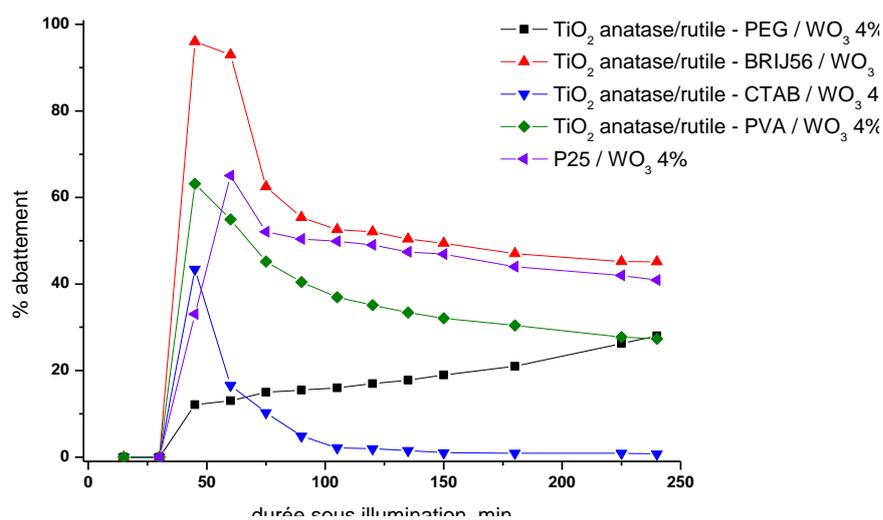


Figure 68: Evolution de l'abattement (%) du DES (350ppm et 40%HR) en fonction de la durée sous illumination solaire sur les photocatalyseurs de phases mixtes anatase/rutile

[193] S. Wang, X. Zhang, G. Cheng, X. Jiang, Y. Li, Y. Huanh, Z. Du, *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 63

[194] (a) Y. Yang, H. Wang, X. Li, C. Wang, *Mater. Lett.* 63 (2009) 331 (b) V. Puddu, R. Mokoya, G. Li Puma, *Chem. Comm.*(2007) 4749

utilisant différents structurants et couplés à 4% WO₃. Comparaison avec le catalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa).

Dans notre cas, l'ajout d'oxyde de tungstène à hauteur de 4% massique n'a eu un effet bénéfique sur l'activité de dégradation du sulfure de diéthyle sous flux gazeux que pour le matériau synthétisé avec le Brij56 comme structurant (effet bénéfique léger, au moins pour ce qui est de la conversion stabilisée) et sur le matériau de référence P25 (Dégussa). L'effet le plus bénéfique a néanmoins été obtenu pour le catalyseur de référence P25 (Dégussa). Pour les autres matériaux, l'effet est même négatif, notamment pour celui préparé avec le CTAB, qui se désactive complètement sous flux.

Il va de fait qu'une étude plus approfondie en fonction de la teneur en oxyde de tungstène serait nécessaire pour apporter plus de précisions. De même, une étude plus approfondie de l'interaction et de l'interface entre les nanoparticules de WO₃ et de TiO₂ serait à réaliser pour essayer de comprendre les corrélations exactes avec l'activité photocatalytique de dégradation du DES. Cette étude n'a pas été réalisée, car notre priorité s'est orientée vers la mise au point d'un autre type de matériau possédant de bien meilleures performances pour la dégradation du DES sous flux et sous illumination solaire.

➤ **Récapitulatif**

Nous avons montré que l'activité photocatalytique des matériaux TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile synthétisés conduisait, quels que soient le rapport anatase/rutile et la surface spécifique développée, à des efficacités plus importantes que celles observées avec le photocatalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa) pour la dégradation du DES sous flux et sous illumination solaire. L'effet du couplage avec un autre semi-conducteur, WO₃, n'a cependant pas conduit à des performances améliorées.

L'intérêt de ces matériaux, outre le fait que le rapport anatase/rutile ainsi que la taille des cristallites ou la surface spécifique soient aisément modulables, réside dans l'obtention de photocatalyseurs possédant des activités initiales totales sur des durées plus ou moins longues et des conversions stabilisées au bout de 10h de test plus ou moins importantes, dépendant de la concentration initiale en DES.

Cependant, il n'a pas été possible de relier les facteurs (proportion des phases anatase/rutile, taille des particules, surface spécifique, porosité...) directement à l'origine de ces observations. Nous pensons, en effet, qu'il n'y pas qu'un seul facteur déterminant, mais un ensemble de facteurs concourant à l'obtention de ces activités photocatalytiques. Les activités globales,

juste moyennes, de ces matériaux ne nous ont pas motivées à étudier, de manière plus approfondie, la complexité de ces éléments.

2.3) Sur catalyseurs à base de nanotubes de titanates

L'activité photocatalytique, sous illumination solaire, des matériaux à base de nanotubes de titanates, synthétisés et caractérisés dans le chapitre VI (*cf. partie B chapitre VI.3*), sera étudiée en fonction de différents paramètres :

- i) l'ajout d'un autre semi-conducteur, l'oxyde de tungstène, avec l'influence de la teneur en oxyde de tungstène,
- ii) l'influence du taux d'humidité relative,
- iii) l'influence de la concentration en DES.

Nous avons tout d'abord voulu évaluer l'activité photocatalytique des nanotubes de titanates obtenus après synthèse, uniquement séchés (TiNT-H) et après calcination à 380°C (TiNT380). Cette température de calcination de référence a été choisie comme optimale pour un dépôt ultérieur d'oxyde de tungstène car elle conduit à une bonne cristallinité tout en limitant le frittage ou l'agglomération des nanoparticules de WO_3 . L'activité photocatalytique des nanotubes de titanates, présentée sur la **Figure 69**, permet une dégradation initiale totale du DES (350ppm), ceci indépendamment du traitement de calcination. Cette durée de dégradation totale du DES est d'environ 20 et 40 minutes, respectivement sur l'échantillon calciné et non calciné. Par la suite, on note une désactivation du catalyseur, beaucoup plus faible pour les nanotubes calcinés, avec une stabilisation de son activité aux alentours de 57% de conversion, contrairement aux nanotubes non calcinés qui se désactivent continuellement sous flux. Nous supposons que cette différence peut être expliquée par une meilleure cristallinité de ces nanotubes dans le cas des nanotubes calcinés, TiNT380.

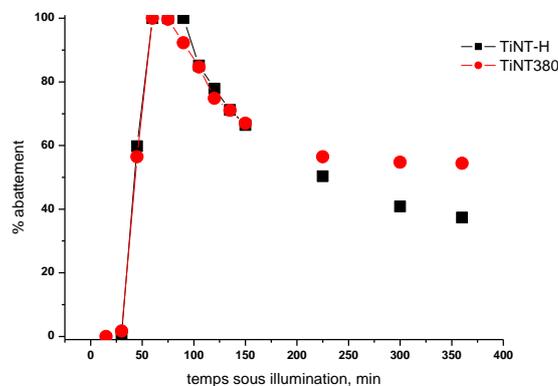


Figure 69 : Evolution de l'abattement du DES (350ppm à 40%HR) en fonction de la durée sous illumination solaire sur les nanotubes séchés TiNT-H et calcinés à 380°C, TiNT380.

Néanmoins, rappelons que pour une température de calcination de 380°C, nous avons mis en évidence un début de dégradation de la morphologie des nanotubes. Notons, par ailleurs, que des tests photocatalytiques réalisés après calcination des nanotubes à 350°C (TiNT350, donc avec conservation totale de la morphologie des tubes) conduit à des activités moindres, aussi bien pour la durée d'abattement total que pour la conversion stabilisée ; cela signifie que l'efficacité, plus faible, observée pour les échantillons TiNT350 serait principalement due à une cristallinité moins bonne des tubes. Nous supposons donc que le facteur cristallinité des tubes est prédominant par rapport à la préservation totale de la morphologie tubulaire.

➤ **Influence de l'ajout d'un autre semi-conducteur, WO₃**

L'influence de différentes teneurs en oxyde de tungstène a été étudiée, avec 2%, 4% et 8% massique. Les synthèses et caractérisations correspondantes ont été décrites dans le chapitre VI (*cf.* VI.2 et VI.3). L'activité photocatalytique de dégradation du DES sous illumination solaire de ces nanocomposites TiNT-WO₃ (imprégnation réalisée sur les nanotubes, non calcinés, suivie d'une calcination finale à 380°C) a été comparée à celle obtenue avec les nanotubes sans WO₃, mais calcinés à 380°C (TiNT380) (**Figure 70**). En première observation, il semble que **la teneur massique en oxyde de tungstène joue un rôle très important sur l'activité photocatalytique**. On note qu'il existe une teneur optimale à 4% massique d'oxyde de tungstène. Ce composite, **TiNT-WO₃ 4%**, **présente une activité assez remarquable** montrant une dégradation complète du DES pendant environ 2.5 heures en continu et un pourcentage d'abattement d'environ 75%, même après 10 heures sous flux de DES. Par contre, des teneurs en oxyde de tungstène de 2 et 8% massique inhibent fortement la réaction photocatalytique en comparaison avec les nanotubes sans ajout de WO₃.

On note, par ailleurs, que les mêmes tests réalisés sur les composites TiNT380-WO₃ (imprégnation réalisée sur les nanotubes préalablement calcinés à 380°C) ne conduit en aucun cas à des performances améliorées par rapport au matériau TiNT380 sans WO₃, mais au contraire légèrement plus faibles.

Li et al^[195] ont déjà reporté l'influence de la teneur en oxyde de tungstène pour des matériaux WO₃/TiO₂, préparés par voie sol-gel, dans le cas de la dégradation du bleu de méthylène en solution. Ils ont avancé la formation d'une solution solide de formule W_xTi_{1-x}O₂, conduisant à l'apparition de niveaux énergétiques intermédiaires, liés à l'introduction du tungstène et dépendant notamment de la teneur en tungstène. D'après les auteurs, des teneurs différentes en

[195] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A* 141 (2001) 209

oxyde de tungstène peuvent conduire soit à des effets négatifs, dus à l'existence de centres de recombinaison des charges, soit à des effets positifs lorsque ce dopage agit en limitant la recombinaison des charges photogénérées.

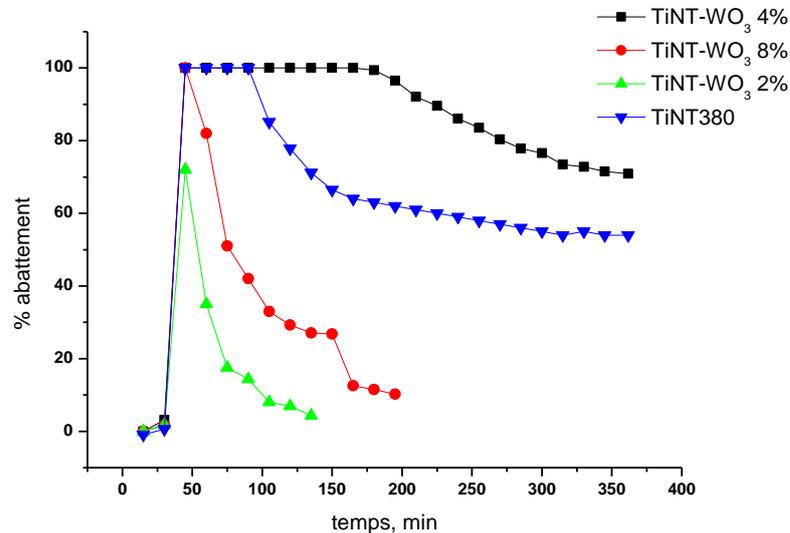


Figure 70: Evolution de l'abattement (%) en DES (350ppm à 40%HR) en fonction de la durée sous illumination solaire sur les TiNT-WO₃, en fonction de la teneur en oxyde de tungstène.

Dans notre cas, lorsque le photocatalyseur est illuminé par une lumière solaire il y aura activation simultanée de WO₃ (par la lumière visible + UV-A) et des nanotubes (uniquement par les UV-A), les niveaux d'énergie des bandes de conduction de WO₃ et des nanotubes de titanates étant idéalement disposés. Les électrons photogénérés qui se trouvent dans la bande de conduction des nanotubes de titanates vont pouvoir migrer vers la bande de conduction de WO₃ et inversement les trous photogénérés dans la bande de valence de WO₃ vont migrer vers celle des nanotubes de titanates (*cf. chapitre VI.1, partie B*). Ces transferts de charges vectoriels vont limiter et ralentir le phénomène de recombinaison des charges photogénérées.

➤ Influence de la concentration initiale en DES

L'influence de la concentration en DES sur l'activité photocatalytique des nanotubes de titanates a été étudiée sur le matériau composite TiNT-WO₃ 4%, qui présentait largement les meilleures activités photocatalytiques en présence d'un taux d'humidité relative de référence fixé à 40%. Les résultats sont résumés sur la **Figure 71**.

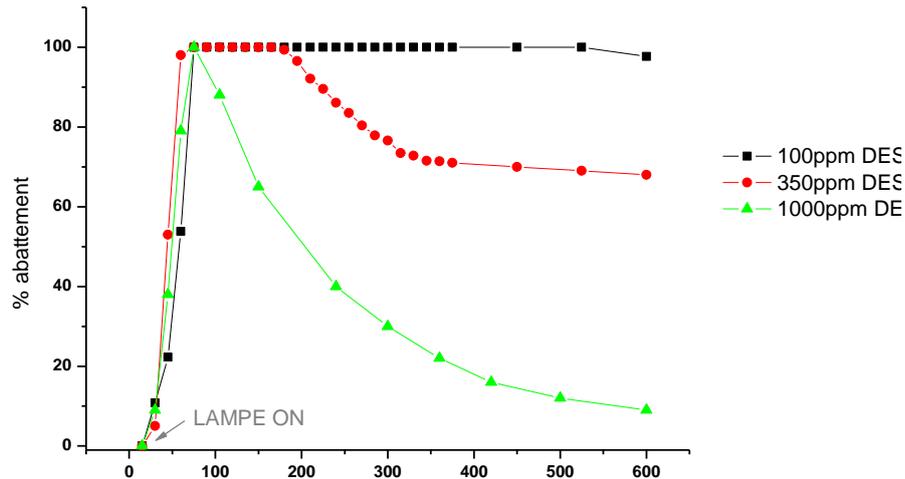


Figure 71 : Evolution de l'abattement (%) du DES (40%HR) en fonction de la durée sous illumination solaire sur TiNT-WO₃ 4%, en fonction de la concentration initiale en DES.

On observe sur la **Figure 71** que la concentration en DES a une influence très importante sur l'activité photocatalytique. On peut nettement apprécier la différence d'activité aux différentes concentrations présentées. A 100ppm, la dégradation est complète pendant les neuf premières heures de réaction sous flux continu de DES, alors qu'elle n'est que de deux heures trente à 350ppm et très courte (quelques minutes) à 1000ppm. De plus, on peut remarquer que, pour une concentration de 100ppm, la désactivation sous flux qui ne s'amorce qu'après neuf heures de test en continu, est négligeable, à peine 2 à 3% relatif. En augmentant la concentration au delà de 100ppm, on constate une apparition de plus en plus marquée d'un phénomène de désactivation. De même, l'activité stabilisée diminue avec la concentration en DES, passant de 97 à 75% pour des concentrations de DES de 100 et 350ppm respectivement. Au-delà de 350ppm, on observe même une désactivation continue du matériau sans stabilisation de la conversion. Ces observations sont résumées dans le **Tableau 20**.

Photocatalyseur	S _{BET}	Durée de dégradation totale	% d'abattement après 10h de réaction
350ppm DES			
TiNT / WO ₃ 4%	274m ² /g	2h30	75%
100ppm DES			
TiNT / WO ₃ 4%	274m ² /g	9h	97%

Tableau 20: Tableau récapitulatif présentant la durée de dégradation totale et le pourcentage d'abattement après 10h de réaction pour le photocatalyseur présentant la meilleure activité photocatalytique (TiNT / WO₃ 4%) à 100 et 350ppm sous illumination solaire.

➤ Influence du taux d'humidité

Nous avons vu que la présence d'humidité relative revêtait une importance cruciale pour l'activité photocatalytique lorsque nous avons utilisé un matériau TiO_2 de phases cristallographiques mixtes anatase/rutile (P25), tandis que la gamme optimale de fonctionnement était très étendue. Nous avons ainsi répété cette étude paramétrique pour le composite TiNT-WO_3 4%, qui présentait une excellente efficacité avec un taux d'humidité relative de 40%. A titre comparatif, l'étude de l'influence du taux d'humidité a été effectuée avec une concentration initiale en DES de 100ppm. En effet, l'activité photocatalytique à cette concentration est excellente, à 40%HR, et cela nous permet ainsi de mieux apprécier les effets amenés par les modifications du taux d'humidité relative. Les résultats des tests réalisés pour une concentration initiale en DES de 100ppm à des taux d'humidité variant entre 0 et 80% sont résumés sur la **Figure 72**. Nous constatons à nouveau qu'il y a deux types distincts de comportement photocatalytique, en absence et en présence d'humidité. En absence d'humidité dans le mélange réactionnel, on observe une dégradation initiale totale du DES pendant environ deux heures trente, suivie d'une désactivation progressive et continue, qui aurait été certainement totale si l'expérience avait été poursuivie au-delà de dix heures. Par contre, en présence d'humidité, même à des teneurs relativement faibles, on assiste à une dégradation complète du DES en continu pendant au moins neuf heures sous flux avant de noter une très faible désactivation (au maximum 2 à 3%).

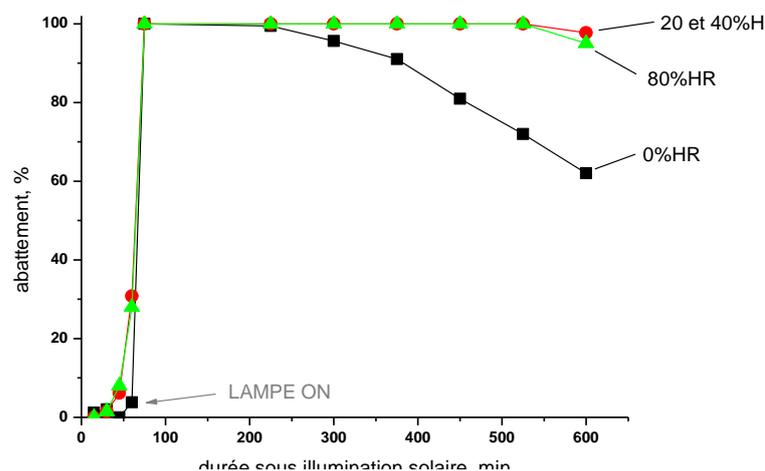
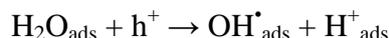


Figure 72: Evolution de l'abattement (%) du DES en fonction du taux d'humidité relative de 0%, 20%, 40% et 80% sur TiNT-WO_3 4% à une concentration en DES de 100ppm.

Ce test met encore une fois en exergue la nécessité d'être en présence de molécules d'eau dans le milieu réactionnel. Ces observations confirment l'hypothèse couramment admise de la réaction de l'eau adsorbée à la surface du photocatalyseur avec les trous photogénérés lors de

l'illumination pour former des radicaux hydroxyles, espèces réactives et hautement oxydantes lors du processus de photocatalyse selon la réaction:



On suppose qu'une augmentation du taux d'humidité relative au-dessus de 80%HR, dans notre cas, induirait une diminution notable de l'activité photocatalytique, due principalement à une compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et le DES, comme déjà mentionnée dans la littérature ^[196]. Une autre hypothèse, avancée par *Cao et al* ^[197], suggère la formation, pour des teneurs en humidité très importantes, d'un film d'eau à la surface du catalyseur qui pourrait mettre en solution les molécules organiques adsorbées, inhiberait la production de radicaux hydroxyles, entraînant une diminution de l'activité. On peut également envisager que cette mise en solution soit cinétiquement limitante.

On a noté un comportement tout à fait analogue par rapport à l'influence du taux d'humidité pour des tests effectués avec une concentration initiale en DES de 350ppm (non représentés).

➤ Récapitulatif

Nous avons montré que les matériaux photocatalytiques à base de nanotubes de titanates peuvent avoir un potentiel énorme pour la dégradation du DES sous flux, à condition d'être à minima calcinés, donc cristallisés. L'activité photocatalytique des nanotubes calcinés **peut être largement augmentée par modification avec une teneur optimale d'oxyde de tungstène, à la condition exclusive que le dépôt de WO₃ se fasse par imprégnation sur des nanotubes non préalablement calcinés**, mais uniquement calcinés à 380°C après imprégnation. Cette teneur optimale se situe aux alentours de 4% massique. Dans ces conditions optimales, on peut arriver à des efficacités photocatalytiques importantes pour des concentrations initiales en DES variant entre 100 et 350ppm ce qui correspond, par ailleurs, à des taux de contamination élevés. A 100ppm de DES on obtient **d'excellentes performances**, et on atteint même **des taux d'abattement de 100% pendant au moins neuf heures** sous flux continu de DES, quasiment sans désactivation pour des durées encore plus importantes.

[196] A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin, E.N. Savinov, *J. Catal.* 186 (1999) 318

[197] L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J.D. Freihaut, *J. Catal.* 196 (2000) 253

3) Caractérisations des matériaux après tests

Les deux types de matériaux synthétisés dans cette étude, (i) les photocatalyseurs de phases mixtes anatase/rutile et (ii) les nanotubes de titanates, ont été caractérisés après test de manière détaillée en utilisant des techniques spécifiques et complémentaires. Les principales techniques utilisées à cet effet sont l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'analyse thermogravimétrique, l'oxydation en température programmée (OTP) et plus ponctuellement la microscopie électronique à balayage (MEB).

3.1) Sur TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile après tests

Au vu des résultats de dégradation photocatalytique sous flux de DES, le photocatalyseur TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène avait montré un bon compromis entre une efficacité de dégradation totale et une stabilité après 10h d'illumination. Nous avons ainsi privilégié les caractérisations après tests sur ce photocatalyseur en nous focalisant sur les tests obtenus après réaction de 350ppm de DES à 40%HR pendant 10h. Cette valeur de concentration initiale en DES, de 350ppm, a été retenue car les tests réalisés conduisent à une désactivation modérée tout en conservant une activité conséquente. Ces conditions particulières nous permettent également d'analyser les phénomènes de désactivation.

➤ Infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IR-TF avant et après 10h de test photocatalytique de dégradation du DES sont présentés sur la **Figure 73**. Le spectre infrarouge avant test photocatalytique montre une bande vibrationnelle correspondant aux molécules d'eau adsorbées (1620 cm⁻¹) et au CO₂ (2340cm⁻¹). Après test, on peut nettement remarquer l'apparition de bandes vibrationnelles supplémentaires entre 1000 et 1400cm⁻¹.

Ces bandes apparues après test peuvent être attribuées à la présence de composés soufrés adsorbés à la surface du photocatalyseur. Certains auteurs ont déjà observé, après test photocatalytique sur TiO₂ avec des réactifs contenant du soufre, l'apparition de bandes situées entre 1000 et 1400cm⁻¹, qui ont été attribuées à différentes espèces soufrés organiques ou minérales (comme les sulfates, par exemple).

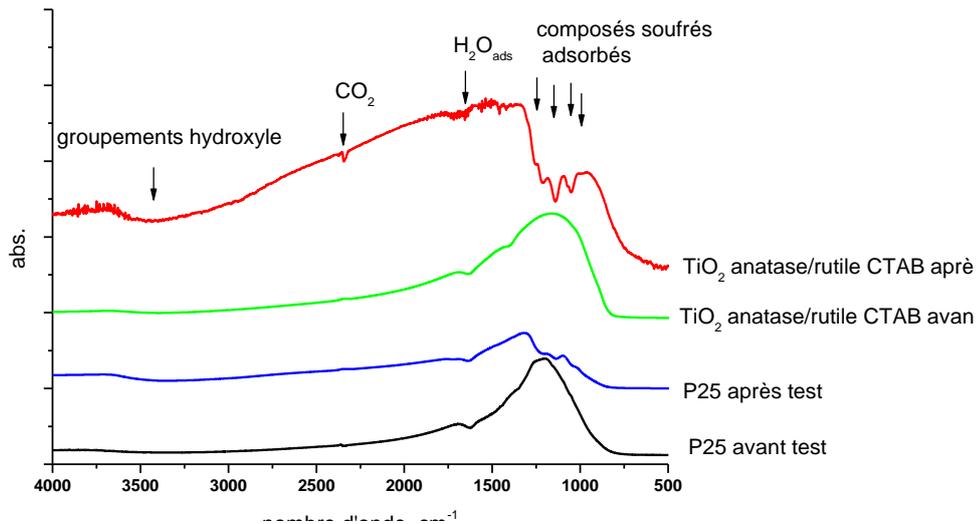
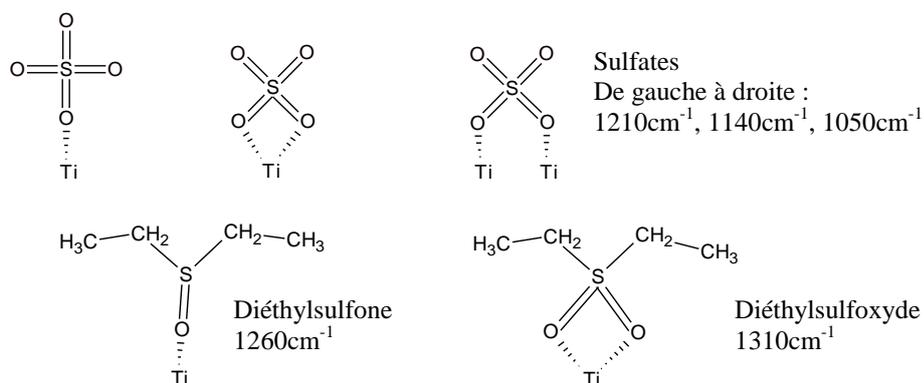


Figure 73: Spectres IR-TF du photocatalyseur TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant, avant et après test photocatalytique d'une durée de 10h (350ppm de DES à 40%HR).

Après plusieurs heures de réaction avec le sulfure de diméthyle sur TiO_2 , Peral *et al* ^[198] ont observé une accumulation, en surface, d'espèces soufrées de nature organique ou minérale provenant de l'oxydation partielle ou totale du réactif. D'après Han *et al* ^[199], les pics observés à 1210, 1140 et 1050 cm^{-1} sont attribués à des espèces sulfates coordonnées au Ti^{4+} . Ces auteurs ont identifiés en particulier une raie très intense à 1140 cm^{-1} , qui a été attribuée aux ions sulfates bidentés liés à la surface. On note également des raies à 1260 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} attribuées respectivement à des sulfones et sulfoxydes. En résumé, les différentes configurations vibrationnelles possibles pour les espèces adsorbées et répertoriées dans la littérature à la surface de photocatalyseurs à base de TiO_2 après test avec des réactifs de la famille du sulfure de diéthyle sont :



[198] N. Gonzalez-Garcia, J.A. Ayllon, X. Doménech, J. Peral, *Appl. Catal. B* 52 (2004) 69

[199] S. Han, G. Zhang, H. Xi, D. Xu, X. Fu, X. Wang, *Catal. Lett.* 122 (2008)

En résumé, certains composés comme des sulfones, des sulfoxydes et des sulfates adsorbés ont été identifiés et assignés aux différentes raies observées. Ainsi dans notre cas et en accord avec la littérature nous pouvons assigner les raies à 1210cm^{-1} , 1140cm^{-1} et 1050cm^{-1} aux sulfates adsorbés, la raie à 1260cm^{-1} et 1310cm^{-1} aux espèces organiques soufrées telles que les sulfones et les sulfoxydes, respectivement.

En remarque, le même type de spectre infrarouge est également obtenu sur les autres échantillons de phases mixtes anatase/rutile après test photocatalytique avec le DES.

➤ Spectroscopie de photoélectrons X

Les études XPS après tests photocatalytiques sous flux de DES nous ont permis d'étudier qualitativement mais aussi quantitativement, de manière très sensible et résolue, l'état et les concentrations relatives des différents éléments présents en surface. Nous avons ainsi pu apprécier les modifications de l'environnement chimique du titane, de l'oxygène et du tungstène après test mais également mettre en évidence et étudier des interactions ou liaisons avec des espèces contenant du soufre et issues des tests photocatalytiques avec le DES.

Spectre du titane

Les spectres correspondant à la zone énergétique du titane, Ti 2p, de l'échantillon TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant, avant et après test d'oxydation du DES (350ppm, 40%HR) pendant dix heures sont présentés et comparés sur la **Figure 74**.

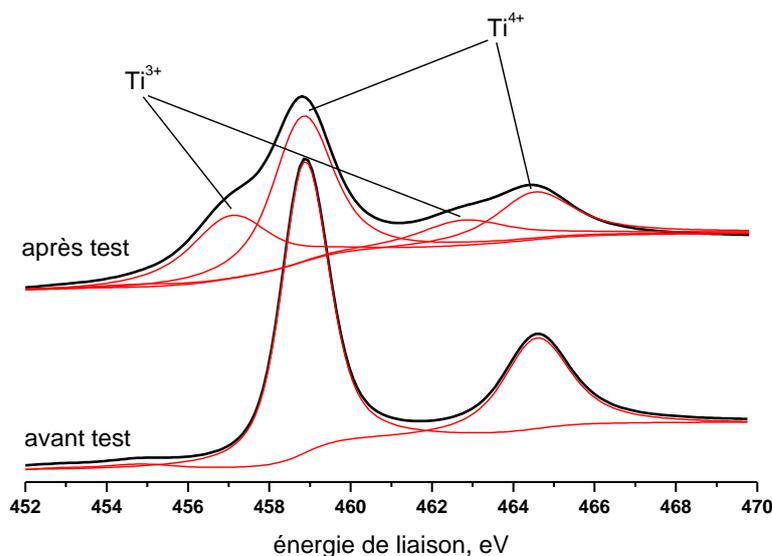


Figure 74: Spectres XPS du Ti 2p avant et après test sous flux de DES (350ppm, 40%HR), de l'échantillon de TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant.

Après déconvolution du signal avant test, il n'y a présence que d'une seule contribution du titane sous forme d'un doublet électronique, à des énergies de liaison de 458.8 et 464.6eV caractéristique des orbitales $2p^{3/2}$ et $2p^{1/2}$ du Ti^{4+} , en accord avec la littérature [200]. Après test, on peut remarquer principalement l'apparition d'une autre contribution correspondant aux énergies des orbitales $2p^{3/2}$ et $2p^{1/2}$ du titane Ti^{3+} , à des énergies plus faibles de 457.1 et 462.9eV [201].

Nous avons ainsi mis en évidence, qu'après le test photocatalytique sous flux de DES pendant dix heures, le Ti^{4+} est réduit partiellement en Ti^{3+} .

Spectre de l'oxygène

Le spectre correspondant à la zone énergétique de l'oxygène, O 1s est présenté sur la **Figure 75**. Après déconvolution du signal avant test, il n'y avait présence que de deux contributions. Une première contribution, à une énergie de liaison de 529.7eV, a été attribuée à l'oxygène O-Ti de TiO_2 . Une seconde contribution, à une énergie de 531.0eV, correspond aux groupements hydroxyles de surface.

Après 10h de réaction sous flux continu de 350ppm de DES, on observe l'apparition d'une contribution supplémentaire à 532.0eV correspondant à une liaison entre l'oxygène et le soufre.

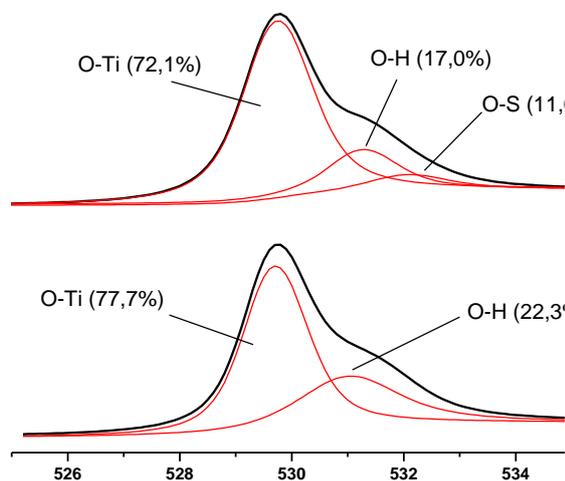


Figure 75: Spectre XPS de O 1s avant et après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR) de l'échantillon TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant.

[200] T. Kubo, A. Nakahira, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1658

[201] F. Guillemot, M.C. Porté, C. Labrugère, C. Baquey, *J. Colloid Interf. Sci.* 255 (2002) 75

Cette nouvelle contribution de l'oxygène peut être associée aux espèces organiques sulfurées et/ou sulfates présentes en surface après test photocatalytique [202]. L'apparition de cette contribution est accompagnée de la diminution relative des pics correspondant aux espèces O-H et, dans une moindre mesure, de la diminution de la raie associée aux espèces possédant une liaison O-Ti. Nous pouvons ainsi supposer que le dépôt ou l'adsorption d'espèces organiques sulfurées et/ou sulfates résultant du test photocatalytique est responsable, en partie, de la désactivation du matériau, due principalement à un recouvrement partiel des sites de surface O-H mais aussi O-Ti. Par déduction, **les sites hydroxyles seraient les principaux sites actifs dans la réaction d'oxydation photocatalytique du DES** sur les matériaux TiO₂ anatase/rutile.

Spectre du soufre

Le spectre correspondant au soufre, S 2p est présenté sur la **Figure 76**. L'énergie de liaison du pic à 168.1eV suggère que le soufre existe dans un état hexa-oxydé S⁶⁺ [203] supposant la présence de sulfates SO₄²⁻ à la surface du catalyseur. On peut noter que le soufre 2p est souvent associé à une singulet lors des déconvolutions, ceci en raison du couplage spin-orbite 2p^{1/2}-2p^{3/2} d'énergie très faible. Un second pic, à une énergie de liaison plus importante de 169.3eV, montre une modification de l'environnement du soufre, résultant probablement de l'évolution vers des polysulfates de surface [204]. On ne peut cependant pas exclure la présence d'espèces organiques sulfurées.

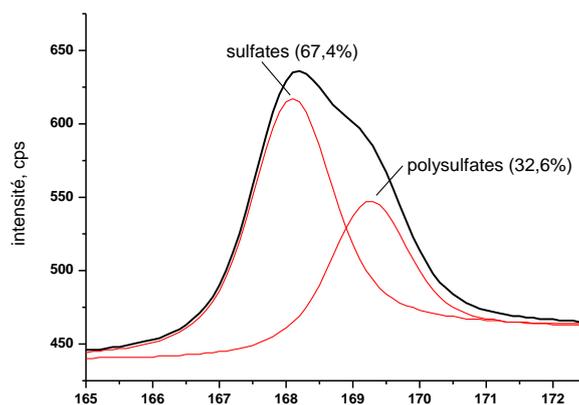


Figure 76: Spectre XPS du S 2p après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR) de l'échantillon TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme porogène.

[202] S. Han, G. Zhang, H. Xi, D. Xu, X. Fu, X. Wang, *Catal. Lett.* 122 (2008) 106

[203] J.R. Sohn, H.J. Jang, M.Y. Park, E.H. Park, S.E.J. Park, *Mol. Catal.* 93 (1994) 149

[204] E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, *J. Catal.* 235 (2005) 326

Bombardement à l'argon

L'enceinte XPS, équipée d'un canon ionique à Ar, a permis de réaliser un décapage de la surface de l'échantillon après test photocatalytique. Le décapage est effectué par un faisceau d'ion Ar^+ d'une intensité de 30mA et possédant une énergie de 3keV, sous la forme de cycles de bombardement de durées variables et modulables. Dans ces conditions de bombardement, on obtient une épaisseur moyenne d'abrasion de surface d'environ 1 à 2 Å/min.

La **Figure 77** montre les résultats obtenus lors du décapage ionique de l'échantillon après test sous flux de DES à 350ppm en présence de 40%HR.

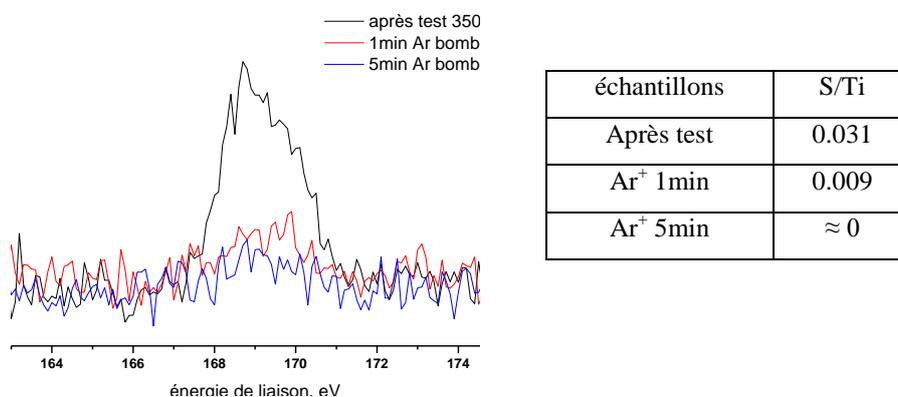


Figure 77: Spectres XPS du S 2p après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR), puis après abrasions ioniques pour des durées de 1min et 5min.

On peut ainsi remarquer la disparition partielle, puis complète du soufre issu du test photocatalytique après 1 puis 5 minutes de bombardement respectif, confirmée par la diminution drastique du rapport atomique de surface S/Ti pour atteindre une valeur nulle.

Nous pouvons en conclure que les espèces soufrées organiques et/ou minérales présentes après test photocatalytique sont exclusivement localisées à la surface du matériau, il n'y a ainsi aucun phénomène de diffusion dans le volume.

➤ Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de quantifier la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La comparaison directe des courbes ATG d'un échantillon avant et après test nous permet de quantifier, voire d'identifier les résidus ou produits adsorbés issus de la réaction photocatalytique (**Figure 78**).

Le photocatalyseur, avant test, présente une perte de masse totale de 3%, due principalement à une contribution vers 100-150°C (1.5-2%), correspondant à une désorption de l'eau et à une contribution vers 550-600°C (1-1.5%) associée à la transformation de phase anatase-rutile.

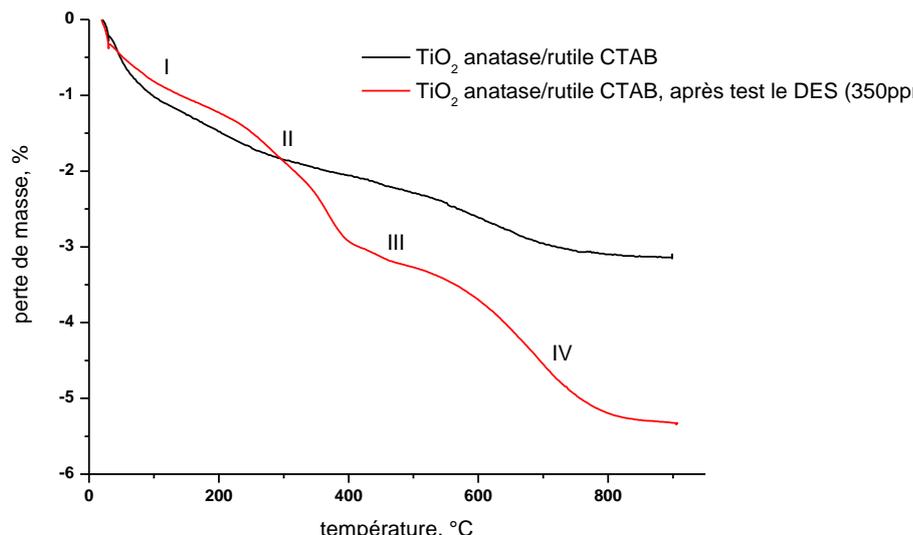


Figure 78: Analyse thermogravimétrique de l'échantillon de TiO_2 anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant, avant et après test photocatalytique du DES (350ppm, 40%HR).

Le profil ATG après test montre, quant à lui, une perte de masse d'environ 5.5%. Ce profil peut être décomposé en quatre zones principales :

- I) Une première zone (1.5% en masse, aux alentours de 150°C comme sur le catalyseur initial avant test correspond à une élimination d'eau.
- II) Une seconde zone (1.5% en masse), vers 300°C, que l'on pourrait attribuer à la désorption de composés organiques peut être soufrés.
- III) Une troisième zone (un peu moins de 1% en masse), vers 400-450°C, résultant également de la désorption de composés organiques peut être soufrés.
- IV) Une quatrième zone, positionnée comme pour le catalyseur avant test, à partir de 550°C, mais d'amplitude plus importante (1.5%). Nous supposons que cette dernière partie du profil ATG est constituée à la fois d'une perte de masse due à la transition de phase anatase-rutile et d'une perte de masse due à l'élimination des sulfates par décomposition en SO_2 .

➤ Récapitulatif

Les caractérisations post-test complémentaires du photocatalyseur cible TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant permettent de mettre en évidence :

- IR-TF : identification qualitative, en phase adsorbée, de molécules organiques soufrées telles que des sulfoxydes et des sulfones mais également d'espèces minérales soufrées telles que des sulfates.

- XPS : i) mise en évidence d'une réduction partielle du Ti^{4+} en Ti^{3+} , ii) formation d'une liaison O-S attribuée à une interaction avec des espèces soufrées, principalement des espèces sulfates ou polysulfates voire éventuellement des espèces organiques soufrées, iii) la présence de soufre n'est que superficielle, il n'y a pas eu diffusion dans le volume du matériau, iv) il n'y a pas d'interactions Ti-S, v) diminution importante de la contribution relative des groupements hydroxyles O-H mais aussi, dans une moindre mesure, de celle des espèces O-Ti.
- ATG : i) mise en évidence et quantification de composés organiques soufrés qui désorbent globalement entre 300 et 450°C, ii) mise en évidence de composés soufrés minéraux, probablement des sulfates, qui se décomposent vers une température de 550°C.

A ce stade, nous pouvons supposer que la désactivation des catalyseurs de phases mixtes anatase/rutile serait due à l'empoisonnement superficiel des sites actifs (principalement O-H) par des espèces organiques soufrées et/ou par des sulfates ou polysulfates. Nous ne pouvons pas, cependant, discriminer entre les contributions relatives à ces deux sources de désactivation du photocatalyseur. On peut noter que *Cantau et al* [205] ont également reporté la désactivation de matériaux à base de TiO_2 photosensibilisés, par des espèces organiques soufrés lors de l'oxydation photocatalytique du sulfure de diméthyle.

Etant donné que le test photocatalytique n'affecte pas les espèces Ti^{4+} de surface, mais conduit principalement à une diminution des groupements hydroxyles en faveur de l'apparition d'espèces O-S, on peut avancer l'hypothèse que l'empoisonnement par les espèces soufrées n'a lieu surtout au niveau des **groupements OH, qui constituent donc les principaux sites actifs de ces matériaux.**

3.2) Sur TiNT-WO₃ 4%

Dans cette partie, toutes les caractérisations après test ont été réalisées sur le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4% qui présentait les meilleures performances photocatalytiques pour la dégradation du DES. Nous avons choisi, à titre comparatif, une concentration en DES de 350ppm et un taux d'humidité relative de 40%. Ceci nous place dans des conditions de désactivation intermédiaires (encore 70% de conversion après 10h de test) et nous permet ainsi d'apprécier voire de quantifier les espèces responsables de cette désactivation.

[205] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, *Catal. Today* 122 (2007) 27

➤ Infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IR-TF de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% avant et après test photocatalytique avec le DES (350ppm, 40%HR) sont présentés sur la **Figure 79**.

Avant le test photocatalytique, nous avons identifié la présence de trois bandes caractéristiques (*cf. partie B chap. VI.3.7*) :

- ✓ entre 3000 et 3500cm⁻¹ : un massif d'absorption attribué aux groupements hydroxyles de surface,
- ✓ à 2350cm⁻¹ : une bande vibrationnelle de faible intensité attribuée au dioxyde de carbone adsorbé,
- ✓ à 1630cm⁻¹ : une bande caractéristique de l'eau adsorbée.

Après test, on observe l'apparition de bandes vibrationnelles supplémentaires principalement localisées entre 1000 et 1500cm⁻¹ ; ces bandes sont similaires à celles observées sur les échantillons de TiO₂ de phases anatase/rutile après test photocatalytique effectué dans les mêmes conditions expérimentales.

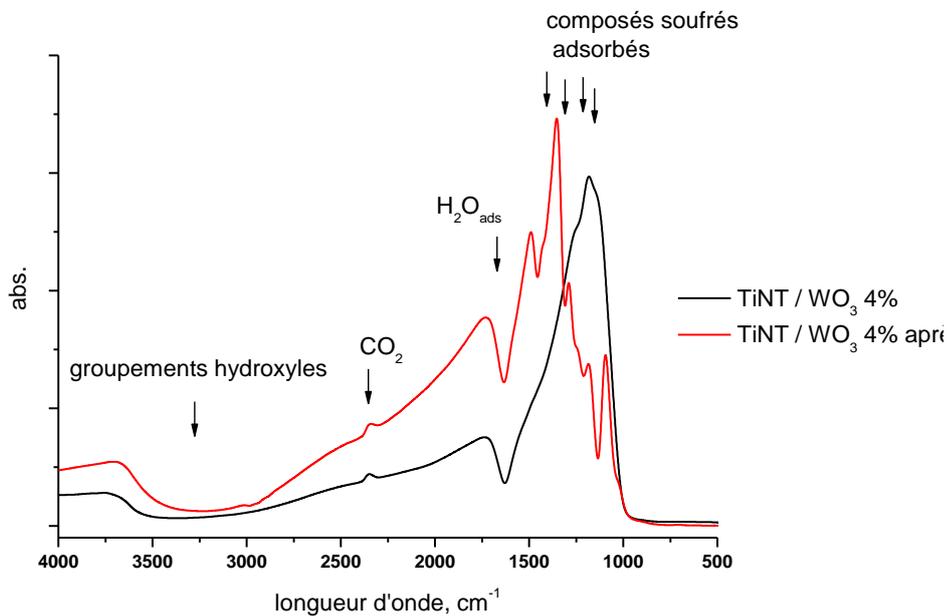


Figure 79: Spectre IR-TF de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% avant et après test photocatalytique d'une durée de 10h (350ppm et 40%RH).

Bandes d'absorption (cm ¹)	Attribution(s)
1455	DES _{ads}
1310	R ₂ SO ₂
1260	R ₂ S=O
1210	SO ₄ ²⁻ monodenté
1140	SO ₄ ²⁻ bidenté
1045	SO ₄ ²⁻ monodenté sur 2Ti

Tableau 21 : Récapitulatif des attributions des bandes d'absorption aux groupements fonctionnels après test photocatalytique avec le DES (350ppm, 40%HR).

Comme précédemment, ces bandes sont attribuées à l'adsorption de produits organiques soufrés (tels que des sulfones ou sulfoxydes) et des sulfates (**Tableau 21**). On peut cependant noter, en comparaison avec le spectre IR-TF après test du catalyseur TiO₂ anatase/rutile, que les intensités d'absorption sont plus intenses.

➤ Spectroscopie de photoélectron X

Comme précédemment dans le cas des catalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile, nous avons analysé, déconvolué et comparé les spectres du Ti2p, O1s, S2p et W4f avant et après test photocatalytique.

Spectre du titane

Les spectres correspondant à la zone énergétique du titane avant et après test photocatalytique sont présentés sur la **Figure 80**. Avant test avec le DES, la déconvolution conduit à l'identification de deux contributions : i) une contribution principale due au doublet correspondant au Ti⁴⁺, à des énergies respectives de 458.4 (Ti⁴⁺ 2p^{3/2}) et 464.2eV (Ti⁴⁺ 2p^{1/2}), et ii) une contribution minoritaire à des énergies de liaison plus élevées (459.8 et 465.5eV). Ce dernier doublet a été attribué à une liaison Ti-W (*cf. partie B chapitre VI.3.6*).

Après test photocatalytique nous avons, en plus des espèces superficielles identifiées avant test, l'apparition d'un doublet supplémentaire à des énergies de 461.0 et 466.9eV, que nous avons attribué à une liaison Ti-S. On remarque parallèlement la diminution de l'intensité du doublet correspondant au titane Ti⁴⁺ (**Tableau 22**). *Cependant, après test, il a été très délicat d'observer la contribution Ti-W, qui était déjà relativement faible avant test. Nous ne pouvons donc pas discuter de la disparition ou non de cette contribution après test.*

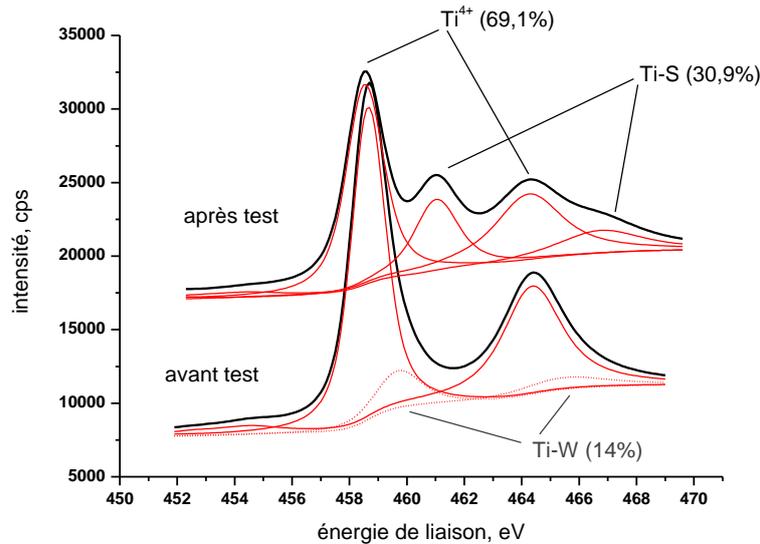


Figure 80 : Spectres XPS du Ti 2p avant et après test sous flux de DES (350ppm, 40%HR), de l'échantillon de TiNT-WO₃ 4%.

Avant test		
Energie de liaison	attribution	Proportions relatives
458.4 – 464.2eV	Ti ⁴⁺	86%
458.9 – 465.8eV	Ti-W	14%
Après test		
Energie de liaison	attribution	Proportions relatives
458.4 – 464.2eV	Ti ⁴⁺	69.1%
461.0 – 466.9eV	Ti-S	30.9%
--	Ti-W	--

Tableau 22 : Proportion relative des différentes contributions du titane Ti 2p pour l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

Contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile, la réaction photocatalytique du DES ne conduit pas à une réduction partielle du Ti⁴⁺ en Ti³⁺, mais à l'apparition spécifique d'une interaction Ti-S.

Spectre du soufre

Les spectres correspondant à la zone énergétique du soufre, S 2p, après test photocatalytique sont présentés sur la **Figure 81**. On identifie, comme précédemment, deux contributions principales correspondant certainement à des espèces superficielles sulfates et polysulfates. Comme dans le cas des échantillons de phases mixtes anatase/rutile précédemment étudiés,

les échantillons TiNT-WO₃ 4% après test photocatalytique ont été soumis à des cycles de bombardement ionique à l'argon.

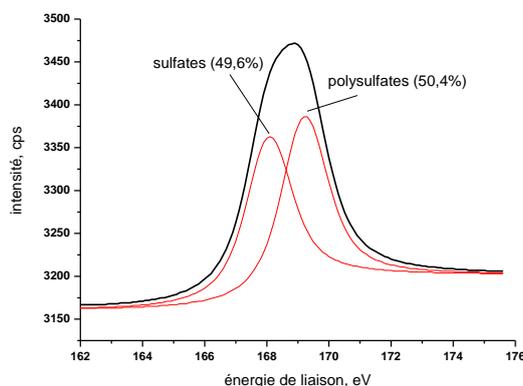


Figure 81: Spectre XPS du S 2p après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR) de l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

Les résultats relatifs à l'évolution des rapports atomiques de surface S/Ti lors du bombardement à l'argon sont résumés dans le **Tableau 23** et représentés sur la **Figure 82**.

échantillons	S/Ti
Après test	0.012
Ar ⁺ 2min	0.006
Ar ⁺ 5min	≈ 0

Tableau 23 : Rapports atomiques de surface S/Ti après bombardement ionique à l'argon de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% après test.

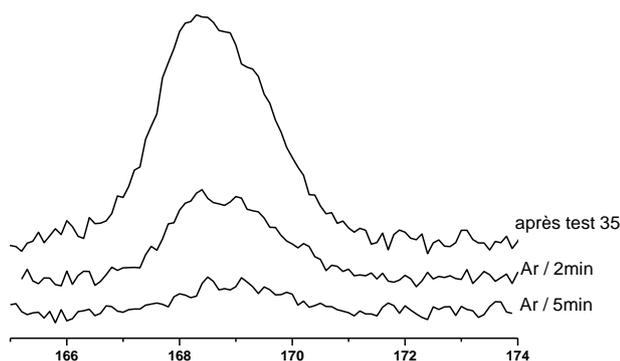


Figure 82 : Spectres XPS relatif au soufre S2p après 2 et 5 minutes d'abrasion ionique.

Ces résultats montrent la même évolution que pour les catalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile, c'est-à-dire une diminution progressive du soufre pour arriver à des teneurs superficielles nulles au bout de cinq minutes de bombardement. Ceci confirme à nouveau la présence d'espèces soufrées exclusivement en surface du matériau.

Cependant, on peut observer que, directement après test photocatalytique, les concentrations surfaciques en soufre sont plus faibles pour les photocatalyseurs à base de nanotubes de titane que pour les matériaux TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile, les deux matériaux ayant été testés exactement dans les mêmes conditions expérimentales (350ppm DES, 40%HR et $50\text{cm}^3/\text{min}$). Cette dernière observation suggère **l'existence d'une corrélation entre le rapport S/Ti après test et l'activité photocatalytique intrinsèque des matériaux**. Plus précisément, plus l'efficacité photocatalytique stabilisée est faible, plus le rapport atomique de surface S/Ti est important, ce qui signifie que l'existence d'espèces superficielles soufrées est bien à l'origine de la désactivation ou de l'efficacité moindre du photocatalyseur.

Etant donné que le paramètre S/Ti semble être un indicateur intéressant et directement corrélé à l'activité photocatalytique de dégradation du DES, nous avons reporté sur la **Figure 83** l'évolution de ce rapport en fonction à la fois de la concentration initiale en DES et du taux d'humidité relative.

La **Figure 83** nous montre clairement qu'il y a une dépendance directe entre le rapport S/Ti, le taux d'humidité relative et la concentration initiale en DES. On remarque également que, pour un taux d'humidité constant, il y a une relation linéaire entre le rapport S/Ti et la concentration initiale en DES. Plus le rapport S/Ti est important, plus le catalyseur présente une durée à conversion totale faible et une conversion après 10h de test limitée. La corrélation entre le rapport S/Ti, l'activité photocatalytique et la désactivation du photocatalyseur que nous avons déjà évoquée précédemment à 40%HR se confirme également en absence d'humidité dans le milieu réactionnel.

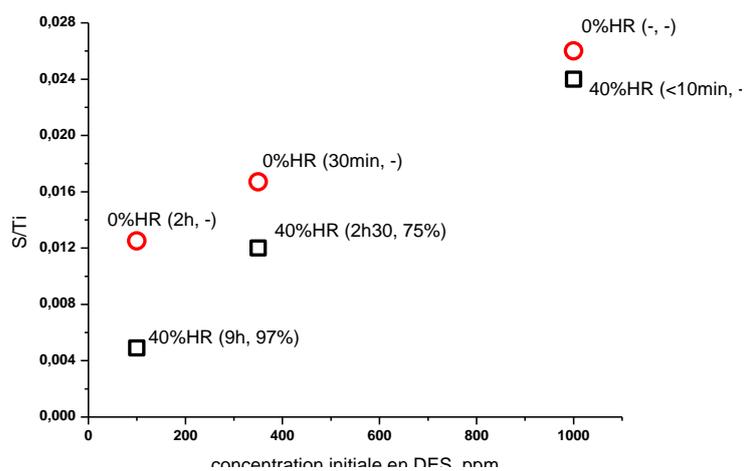


Figure 83 : Evolution du rapport atomique superficiel S/Ti en fonction du taux d'humidité relative et de la concentration initiale en DES. Les valeurs entre parenthèses correspondent respectivement à la durée à conversion totale et à la conversion après 10h de test. L'absence de valeur correspond soit à une durée de dégradation totale inexistante, soit à une désactivation continue du catalyseur.

Spectre de l'oxygène

La **Figure 84** présente les spectres XPS relatifs à l'oxygène 1s, pour des énergies de liaison caractéristiques comprises entre 524 et 536eV, des photocatalyseurs avant et après test photocatalytique. L'échantillon TiNT-WO₃ 4% avant test présente trois contributions déjà identifiées (*cf. partie B, VI.3.6*) en tant qu'espèces superficielles O-Ti, hydroxyles O-H et O-W à des énergies de liaisons respectives d'environ 529.7eV, 530.6eV et 531.7eV. Leurs contributions respectives sont de 60.4, 28.1 et 11.5%. Après 10h de réaction sous flux continu de DES (350ppm), on observe l'apparition d'une contribution supplémentaire à 532.5eV, déjà attribuée précédemment (catalyseur TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile) à la formation de liaisons superficielles O-S. Cette nouvelle contribution de l'oxygène, présente à raison de 25.4%, ce qui est loin d'être négligeable, peut être associée à des espèces organiques sulfurées mais surtout sulfates présentes en surface après test photocatalytique. L'apparition de cette contribution est accompagnée de la diminution relativement importante du pic correspondant aux espèces O-Ti. Nous pouvons ainsi supposer que le dépôt ou l'adsorption d'espèces, principalement sulfates voire organiques sulfurées, issues du test photocatalytique, est responsable, en partie, de la désactivation du matériau, et correspond principalement à un recouvrement partiel des **sites de surface O-Ti**. Par déduction, **ces sites seraient les principaux sites actifs** dans la réaction d'oxydation photocatalytique du DES sur les matériaux TiNT-WO₃. En effet les espèces superficielles OH ne semblent guère affectées par le test photocatalytique.

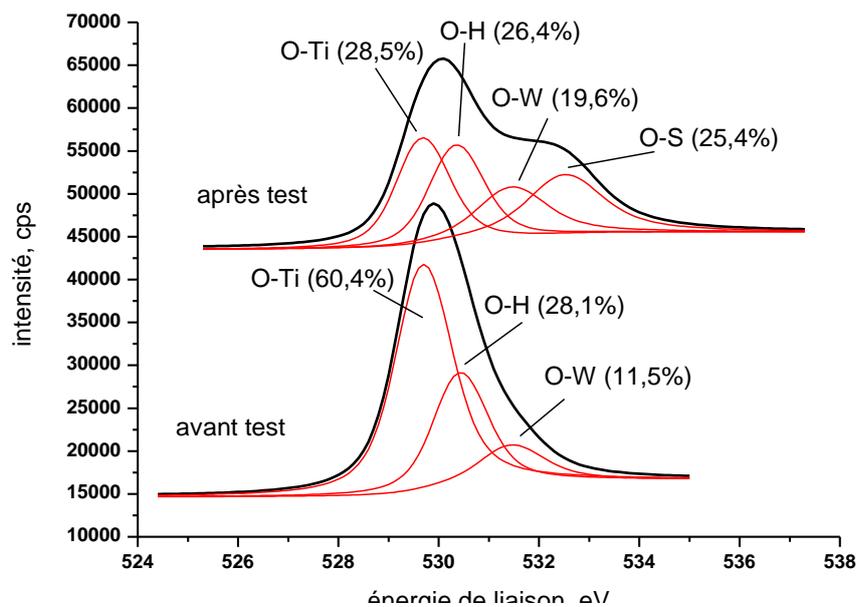


Figure 84: Spectres XPS de l'O 1s avant et après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR) de l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

Spectre du tungstène

Les spectres XPS correspondant à la zone des énergies de liaison des orbitales $W4f^{7/2}$ et $W4f^{5/2}$ sont présentés sur la **Figure 85**. Les analyses de surface avant test photocatalytique ont montré la présence majoritaire du doublet $W4f^{7/2}$ et $W4f^{5/2}$ du W^{6+} , à des énergies de liaison de 35.5 et 37.8eV, caractéristiques d'un oxyde WO_3 . On note également un doublet à des énergies plus élevées, 39.7 et 41.9eV, qui avait été attribué précédemment (*partie B VI.3.6*) à une espèce superficielle $W_xTi_yO_z$. Nous avons supposé précédemment que cette espèce se trouvait à l'interface entre les nanotubes de titanates et l'oxyde de tungstène. Une contribution secondaire, à 37eV, est également attribuée au Ti 3p.

Après test photocatalytique, on identifie à la fois l'apparition d'une contribution supplémentaire à des énergies de liaison de 39.1 et 41.2eV que l'on peut attribuer à **une liaison W-S**, et une modification des rapports relatifs des différentes contributions avant test, avec principalement une diminution des espèces superficielles W^{6+} et de celle correspondant aux orbitales Ti 3p. Cette dernière est en accord avec la diminution des contributions O-Ti sur les spectres Ti 2p et O 1s.

De ces observations, nous pouvons supposer que les **espèces superficielles soufrées** sont responsables de la désactivation partielle du catalyseur et **recouvrent principalement les sites Ti-O et W^{6+} de l'oxyde de tungstène**, comme confirmé par l'apparition de liaisons W-S et affectent beaucoup moins les espèces $W_xTi_yO_z$, que nous avons supposées être à l'interface entre les nanotubes de titanates et les phases WO_3 .

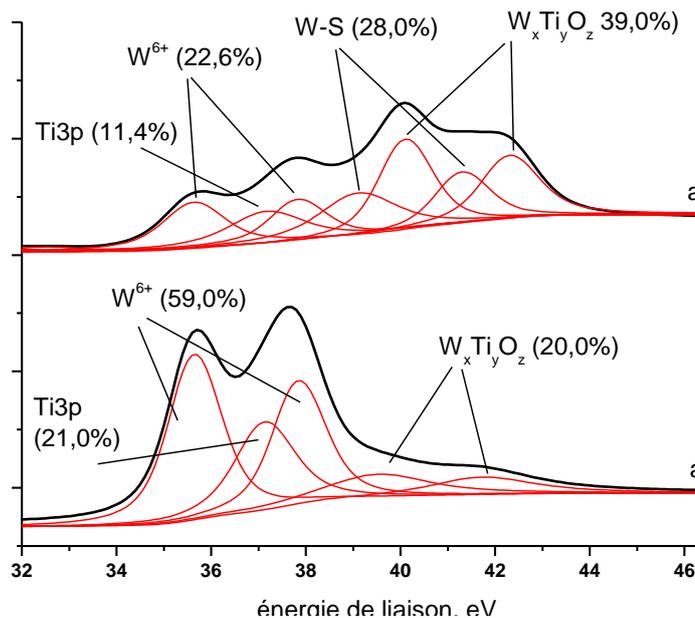


Figure 85: Spectres XPS relatifs à $W4f$ avant et après test photocatalytique sous flux de DES (350ppm, 40%HR) de l'échantillon TiNT- WO_3 4%.

3.3) Analyses thermogravimétriques

Les résultats d'analyses thermogravimétriques des photocatalyseurs TiNT-WO₃ 4% avant et après test sous flux de DES (350ppm, 40%HR) ont été comparés à ceux issus des analyses ATG obtenues sur le catalyseur référence TiO₂ P25 (Degussa), et sont présentés sur les **Figure 86**. Notons que les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales.

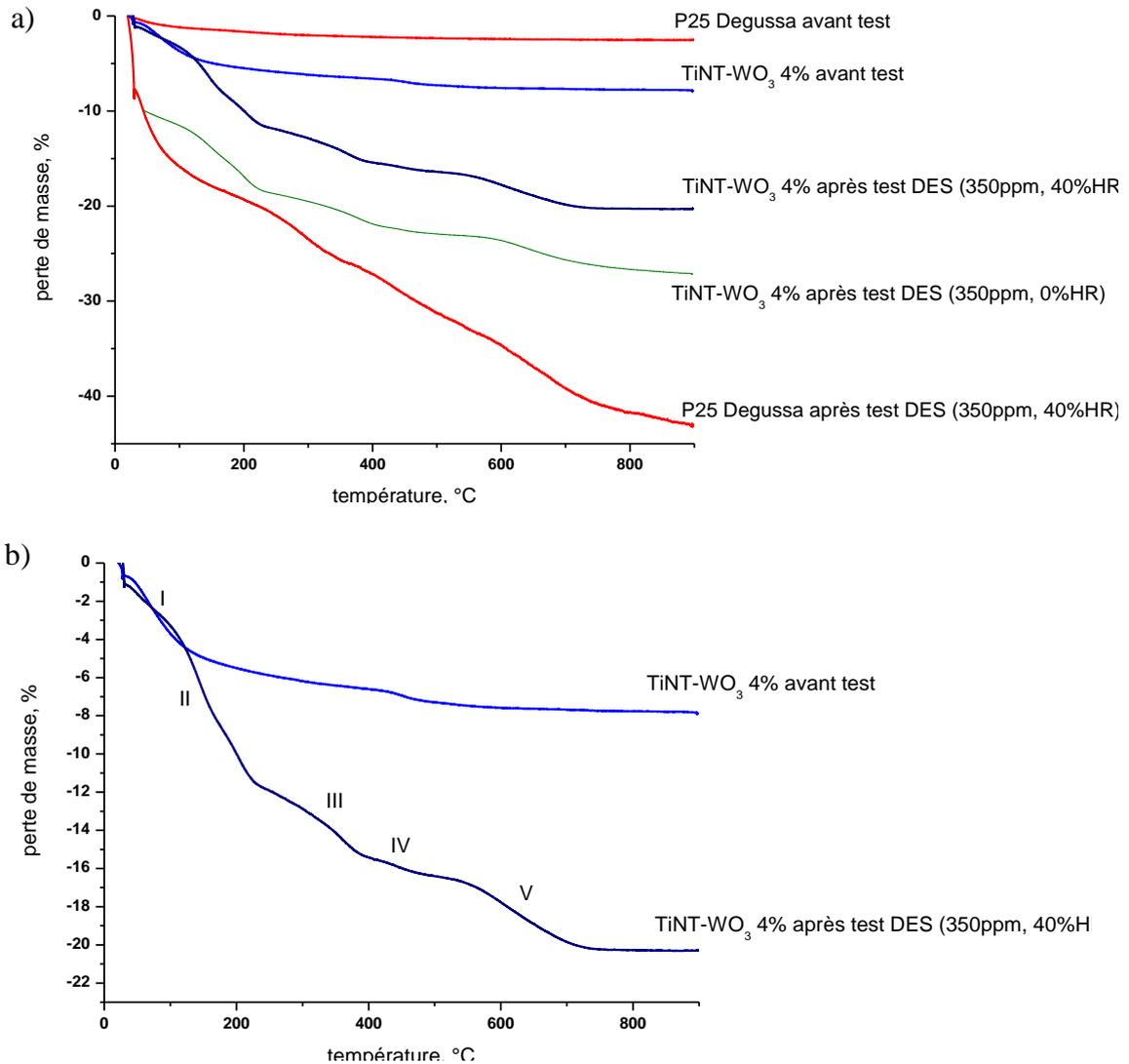


Figure 86: (a) Analyses thermogravimétriques des photocatalyseurs TiO₂ P25 (Degussa) et TiNT-WO₃ 4% avant et après test, sous flux de DES (350ppm, 40% et 0%RH). (b) profils détaillés pour l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

Le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4% subit, avant test, une perte en masse de près de 7%, cette perte étant attribuée successivement à l'élimination (ou la désorption) inter et intrafeuillettes des molécules d'eau (entre 100 et 250°C), puis à une modification/dégradation progressive de

la morphologie tubulaire à partir de 450°C. Ces observations ont été discutées plus en détail dans le *chapitre VI.3.2 partie B*.

Après test photocatalytique, le profil de perte de masse de la poudre commerciale P25 Degussa se démarque notablement avec une perte de masse de près de 42%. Cette perte de masse, très importante, témoigne d'une large désorption d'intermédiaires ou de produits de réaction, issus du test photocatalytique et responsables de la désactivation importante et de l'activité médiocre du catalyseur. Dans le cas des photocatalyseurs TiNT-WO₃ 4%, la perte de masse est largement moins significative, de l'ordre de 18%.

Si l'on regarde de manière plus détaillée ce profil de perte de masse (**Figure 86b**), on peut noter cinq pertes de masses distinctes:

- I) Une zone, aux alentours de 100-150°C, attribuée principalement à une élimination d'eau intrafeuillet (1%).
- II) Une seconde zone, aux alentours de 200-250°C, que l'on peut attribuer en partie, également, à une élimination d'eau interfeuillet mais surtout à la désorption d'une première catégorie de composés organiques soufrés (8%).
- III) Une troisième zone, aux alentours de 300-350°C, que l'on peut attribuer à la désorption d'une deuxième catégorie de composés organiques soufrés (3%).
- IV) Une quatrième zone, vers 450°C que l'on pourrait attribuer à la désorption d'une autre catégorie de composés organiques, mais également à la dégradation de la morphologie tubulaire (1%).
- V) Une cinquième zone, à partir de 600°C, attribuée en partie à la décomposition des espèces sulfates (4%).

On remarque certains domaines de pertes de masse similaires à ceux observés sur les matériaux TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile après tests photocatalytiques, surtout en ce qui concerne les zones attribuées à la désorption de composés issus de la réaction photocatalytique. Néanmoins, dans les mêmes conditions de test, les pertes de masse correspondantes sont nettement plus importantes (18% de perte de masse totale contre 5.5% pour les TiO₂ anatase/rutile), ce qui peut paraître contradictoire avec l'activité photocatalytique plus importante observée avec les matériaux TiNT-WO₃ 4% ; cette différence peut néanmoins s'expliquer par l'activité photocatalytique plus importante sur les nanotubes, qui se traduit par une transformation plus importante du DES donc une adsorption ou un dépôt total d'intermédiaires ou de produits de réaction soufrés plus conséquent sur la totalité de la surface (importante) de l'échantillon.

La **Figure 86a** montre également une influence du taux d'humidité sur la perte de masse totale du catalyseur TiNT-WO₃ 4% après test. En effet, la diminution du taux d'humidité de 40 à 0% conduit à une augmentation de la perte de masse après test, qui passe de 18% à 27%. Cette perte de masse plus importante après test sans humidité provient d'une désactivation plus importante du catalyseur pour un test réalisé sans humidité, liée aussi à un rapport de surface S/Ti plus élevé (0.016 contre 0.012).

3.4) Oxydation en température programmée

La **Figure 87** montre la comparaison, pour les matériaux TiNT-WO₃ 4%, entre les résultats issus des caractérisations en oxydation en température programmée et ceux issus des analyses thermogravimétriques, décrits et analysés ci-dessous.

L'intérêt de l'obtention à la fois du signal du CO₂ et du SO₂ lors de l'oxydation programmée en température nous permet de discriminer les composés adsorbés ou déposés à la surface du matériau après test comprenant du soufre et/ou du carbone.

L'analyse des signaux du SO₂ et du CO₂, obtenus par OTP couplée aux résultats thermogravimétriques nous permet de mettre en avant les différents points suivants :

- Nous confirmons que la première zone de perte de masse, annotée I, est constituée d'une contribution principale due à l'élimination d'eau, car elle n'est accompagnée ni d'un signal de SO₂ ni d'un signal de CO₂.
- La seconde zone de perte de masse, annotée II, a été attribuée à une contribution due à l'élimination (oxydation) de molécules contenant du **carbone et du soufre**.
- La troisième zone de perte de masse, annotée III, que nous avons précédemment attribuée à la désorption oxydante de composés organiques soufrés est liée à l'oxydation d'une espèce contenant **à la fois du soufre et du carbone**.
- La quatrième zone de perte de masse, annotée IV, correspond à la désorption oxydante d'une espèce **exclusivement carbonée et ne contenant pas de soufre**.
- Nous confirmons bien que la dernière zone de perte de masse, annotée V sur le profil ATG, correspond à des espèces sulfates ne contenant pas d'atomes de carbone et décomposées exclusivement en SO₂ vers 500°C (avec un maximum à 600°C).

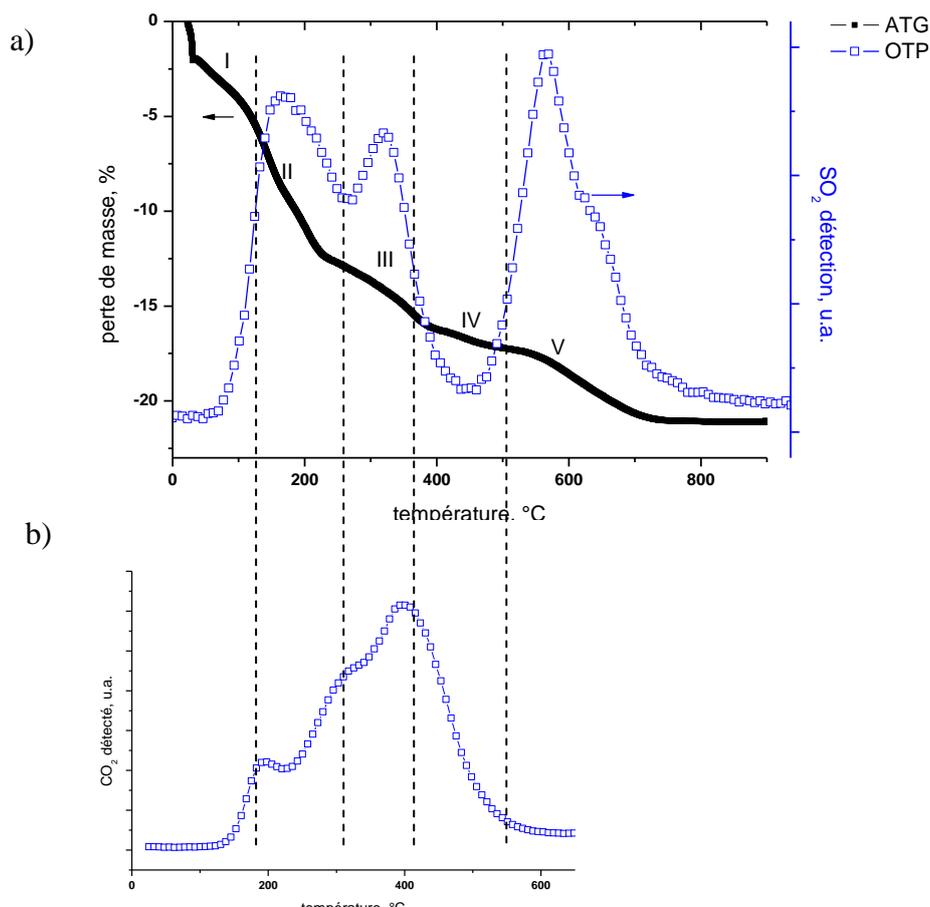


Figure 87: Oxydation en température programmée de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% (350ppm, 40%HR) et analyse thermogravimétrique. (a) signal du SO₂ et profil de perte de masse et (b) signal du CO₂. Rq : les deux types d'analyse ont été réalisés dans les mêmes conditions de rampe de température, ce qui signifie qu'il est possible de superposer ces deux types de spectres

➤ Récapitulatif

Les résultats issus des caractérisations complémentaires post-test du photocatalyseur TiNT-WO₃ 4% après réaction photocatalytique avec le DES sous flux, nous ont permis de mettre en exergue les principaux points suivants :

- IR-TF : identification, comme sur les matériaux de phases mixtes anatase/rutile, en phase adsorbée de molécules organiques soufrées (sulfoxyde, sulfones) et inorganiques (sulfates).
- XPS : cette technique de surface a permis l'obtention d'informations extrêmement intéressantes, à savoir (i) formation d'une liaison O-S, attribuée à l'adsorption d'espèces soufrées, principalement des sulfates, sans exclure cependant des espèces organiques soufrées, (ii) formation d'une liaison Ti-S, accompagnée de la diminution de

l'intensité des pics correspondant à Ti-O et aux espèces W^{6+} du trioxyde de tungstène, ce qui signifie que les espèces soufrées issues du test photocatalytique recouvrent les sites superficiels O-Ti et WO_3 , (iii) l'existence d'espèces superficielles $W_xTi_yO_z$, qui ne sont pas recouvertes par des composés soufrés, (iv) la présence de soufre n'est que superficielle et le soufre peut être complètement éliminé après 5min de bombardement ionique à l'argon, (v) la désactivation par les espèces soufrées est beaucoup plus importante en absence d'humidité et en augmentant les concentrations en DES.

- ATG : mise en évidence de composés soufrés, organiques et minéraux (sulfates), qui peuvent être éliminés (par désorption ou décomposition) entre 150 et 500°C et 500 et 700°C, respectivement.
- OTP : le couplage des ATG avec l'OTP a permis, en identifiant les espèces adsorbées contenant du soufre et/ou du carbone, de confirmer les hypothèses mises en avant par les techniques de caractérisations précédemment citées.

4) Etudes des mécanismes de dégradation

Les mécanismes relatifs à la dégradation du DES en phase gaz sous flux ont été étudiés en recoupant à la fois les données bibliographiques, nos résultats d'analyse (**Tableau 24**) des intermédiaires et produits de réaction déterminés par GC-MS ainsi que ceux des caractérisations post-tests des matériaux par XPS, ATG, OTP et IRTF.

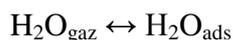
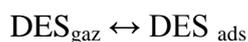
	Composés détectés	Formule chimique	Technique utilisée
Phase gaz	Ethanethiol (traces)	CH_3CH_2SH	GC-MS
	Disulfure de diéthyle	$CH_3CH_2S-SCH_2CH_3$	GC-MS
	Diéthyl sulfoxyde	$CH_3CH_2S=OCH_2CH_3$	GC-MS
	Diéthyl sulfone	$CH_3CH_2S(=O)_2CH_2CH_3$	GC-MS
	3(ethylthio)propanal (traces)	$CH_3CH_2SCH_2C(O)H$	GC-MS
	Ethanol et acide éthanoïque	CH_3CH_2OH CH_3COOH	GC-MS
	surface	sulfates	SO_4^{2-}
S=O et S(=O) ₂		---	IR, OTP
OH		---	IR, OTP

Tableau 24: Composés issus de la réaction de dégradation du DES, détectés après tests en phase gaz et à la surface du photocatalyseur.

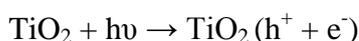
Sur cette base, un schéma réactionnel de dégradation du sulfure de diéthyle en phase gaz sous flux pouvant conduire à une minéralisation est proposé dans la **Figure 88**. Cette figure ne résume que les réactions redox ayant lieu en surface et en phase adsorbée du matériau.

Notons que ce schéma réactionnel ne tient pas compte de l'ensemble des étapes du procédé photocatalytique qui sont :

- l'adsorption des réactifs à la surface des particules de photocatalyseur,

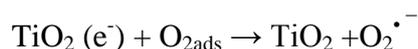
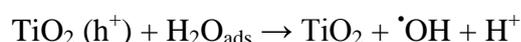


- l'activation lumineuse du matériau et la génération de paires électrons-trous,



- le transfert des charges photogénérées vers la surface des particules,
- la désorption des produits de réaction.

Le plus couramment, on suppose que des radicaux hydroxyles peuvent être formés par l'oxydation de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles adsorbés par les trous photo-générés $\text{TiO}_2(h^+)$. Parallèlement la réduction d'oxygène moléculaire par les électrons photo-générés $\text{TiO}_2(e^-)$ entraîne la formation de radicaux superoxydes :



Les molécules encadrées en gris clair ont été détectées par GC-MS

González-García et al ^[206] ont étudié la réaction du sulfure de diméthyle (molécule odorante) et ont émis l'idée que la réaction de dégradation photocatalytique ne faisait intervenir que les radicaux $\cdot\text{OH}$. Nous avons aussi pris en compte, dans notre cas, l'oxydation directe du DES_{ads} par $\text{TiO}_2(h^+)$, qui forme un **radical cation diéthyl-S^{•+}**.

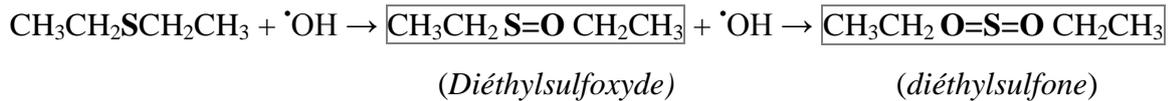


Le radical diéthyl-S^{•+} formé peut être converti en **radical éthyl-S^{•+}** par clivage de la liaison C-S. La dimérisation entre deux de ces radicaux éthyl-S peut ainsi expliquer la détection du **disulfure de diéthyle** obtenu en quantité relativement importante dans nos conditions :

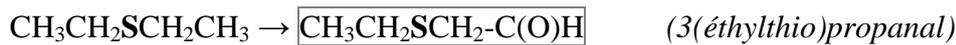
[206] N. Gonzalez-Garcia, J.A. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis, *Appl. Cata. B* 52 (2004) 69-77



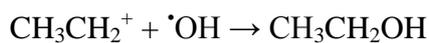
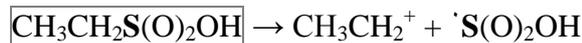
D'après la littérature, le **diéthyl sulfoxyde** et le **diéthyl sulfone** peuvent être produits par oxydations successives du soufre du réactif DES par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$:



Enfin une troisième et dernière voie de dégradation a été envisagée. La détection du **3(éthylthio)propanal** même à l'état de traces, nous a porté vers un mécanisme de β -oxydation (oxydation, par les radicaux $\cdot\text{OH}$ du carbone situé en position β par rapport au soufre) du sulfure de diéthyle:



Ces molécules peuvent ainsi être successivement oxydées en acide éthylsulfonique qui après un clivage homolytique de la liaison C-S par les trous photogénérés et oxydation par les groupements hydroxyles, conduit à la formation de sulfates et d'éthanol en phase gaz.



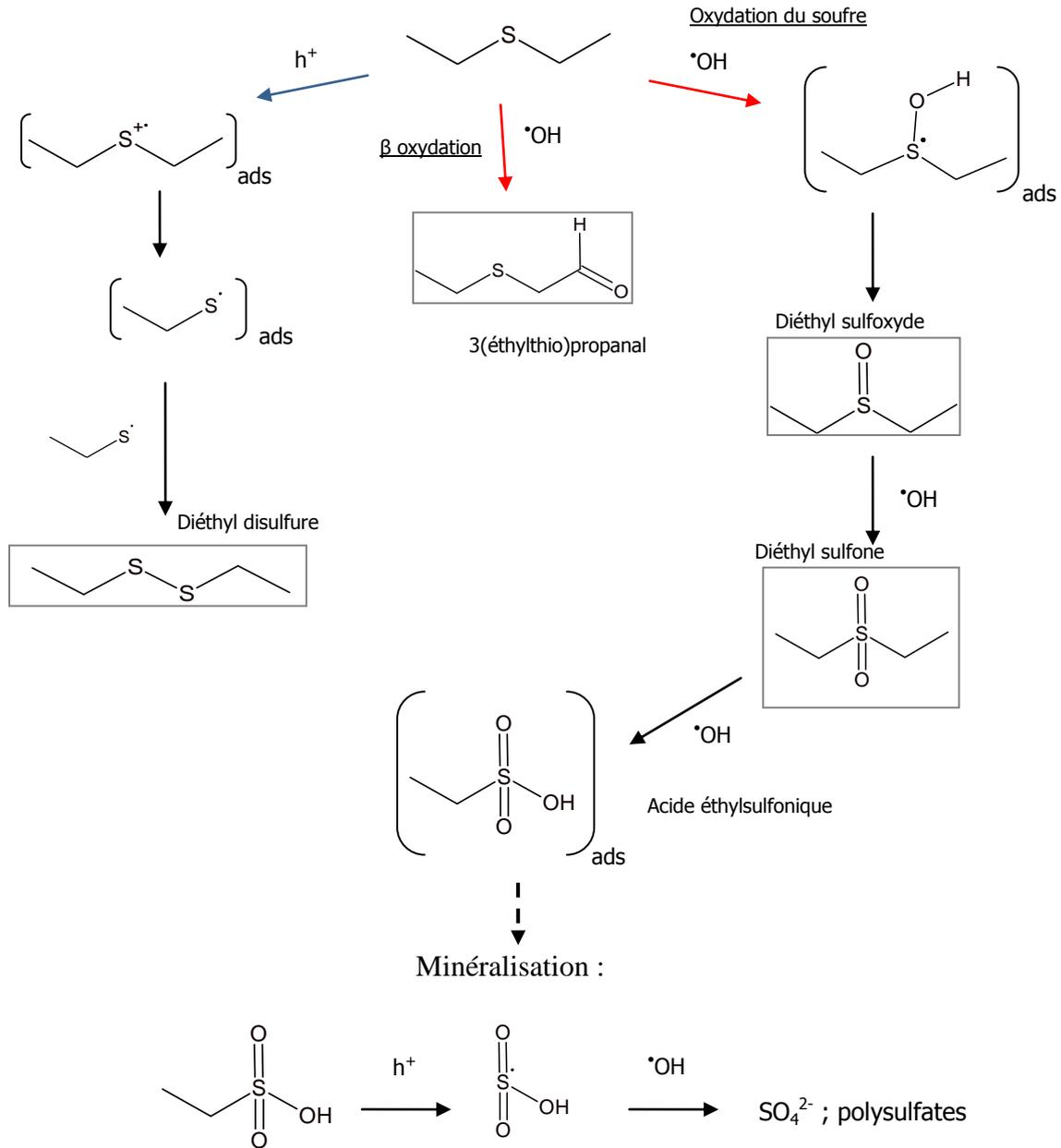


Figure 88: Proposition d'un schéma mécanistique pour la dégradation du DES en phase gaz sous flux. En rouge : oxydation par l'intermédiaire de radicaux hydroxyle ; en bleu : oxydation directement par les trous photogénérés.

La **Figure 89** nous montre plus particulièrement l'évolution du DES et des différents intermédiaires de réaction détectés en phase gazeuse en fonction de la durée sous illumination solaire sous flux continu à 350ppm et à 40%HR sur le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4%. Cette représentation nous offre la possibilité d'apprécier visuellement la présence/disparition des produits de réaction, en particulier le disulfure de diéthyle qui est le principal produit de réaction, le diéthyl sulfone et le diéthyl sulfoxyde. Le 3(éthylthio)propanal n'est pas visible sur cette

représentation mais a néanmoins été détecté à l'état de traces de même que l'éthanol. Ces principaux intermédiaires prouvent donc l'existence de certaines voies de dégradation mentionnées précédemment (indiquées en rouge et bleu sur la **Figure 88**).

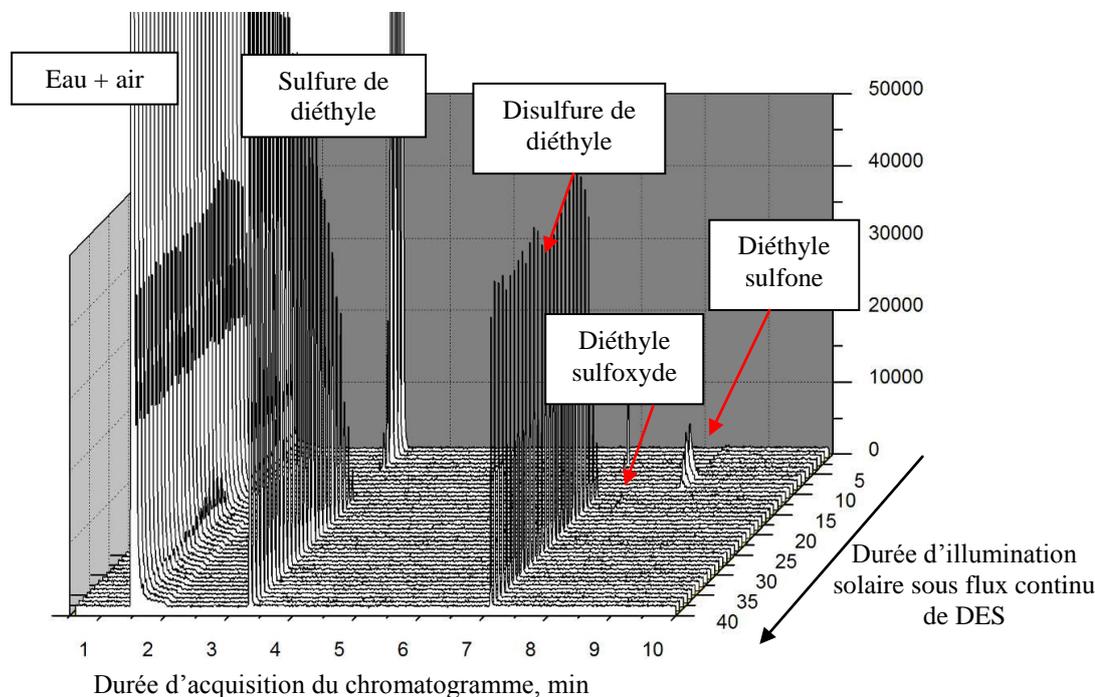


Figure 89: Chromatogrammes en visualisation tridimensionnelle traçant l'évolution du DES et des produits de réaction détectés en phase gazeuse en fonction de la durée d'irradiation solaire sous flux continu de DES (350ppm, 40%HR) à 50cm³ sur l'échantillon TiNT-WO₃ 4%.

La disparition progressive du sulfure de diéthyle s'accompagne de l'apparition puis de l'augmentation progressive du disulfure de diéthyle (produit principal de la réaction). Cette observation est logique si l'on considère que le disulfure de diéthyle provient de la dimérisation du radical éthylsulfonium résultant lui-même du clivage C-S du radical diéthylsulfonium, provenant de l'oxydation directe du DES par les trous photogénérés. On observe également la formation, en proportion moindre, de diéthyl sulfone, issu de l'oxydation du diéthyle sulfoxyde par les radicaux $\cdot\text{OH}$; les espèces diéthyl sulfoxyde étant elles issues directement de l'oxydation de l'atome de soufre central du DES par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Notons que l'on détecte également à l'état de traces le 3(éthylthio)propanal issu de l'oxydation direct du carbone en position β dans le DES par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Par contre, on ne détecte pas de produits issus de l'oxydation du carbone en position α du DES.

En résumé, les produits réactionnels détectés en phase gazeuse proviennent, d'un part de l'oxydation du DES par les trous photogénérés et d'autre part, de l'oxydation par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, du soufre et dans une moindre mesure du carbone en position β .

Un point intéressant est de remarquer que les produits de réaction majoritairement détectés en phase gazeuse proviennent **du schéma réactionnel prioritaire constitué par l'oxydation directe du DES par les trous photogénérés, plutôt que par les oxydations par les radicaux hydroxyles**. Il est pourtant classiquement admis en photocatalyse que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles sont favorisés par rapport à une oxydation directe par les trous photogénérés, ce qui n'est visiblement pas le cas ici.

Notons que la même représentation tridimensionnelle et les mêmes hypothèses mécanistiques ont également été observées et confirmées pour une concentration initiale en DES de 100ppm (avec 40%HR).

5) Protocoles de régénération

L'étude de la surface du catalyseur nous a montré la présence de sulfates, résultant de la minéralisation complète du sulfure de diéthyle, mais aussi d'intermédiaires de réaction adsorbés tels que, probablement, et d'après les caractérisations en IR-TF, le diéthyl sulfoxyde ou le diéthyl sulfone. Le catalyseur peut ainsi être désactivé par la formation et l'adsorption forte de ces intermédiaires organiques de surface pouvant avoir une affinité importante avec le photocatalyseur, et par la formation d'espèces minérales sulfates. Dans les deux cas, on va assister à un blocage, à un empoisonnement ou à un recouvrement des sites actifs, de manière partielle ou plus complète. L'idée est de pouvoir régénérer le photocatalyseur afin d'éliminer ces dépôts, intermédiaires de réaction, ou poisons. Différentes techniques de régénération peuvent être utilisées^[207] mais deux méthodes ont été étudiées dans notre cas :

- i) un procédé de régénération directement sous illumination solaire et sous flux d'air humide, consistant en réalité en une photo-oxydation des espèces organiques empoisonnant la surface, permettant à terme des cycles dégradation/régénération, ce qui représente un gain économique important,
- ii) une régénération thermique consistant en une désorption thermique des produits intermédiaires adsorbés à la surface du catalyseur, libérant ainsi les sites actifs empoisonnés.

[207] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33

Ces deux méthodes de régénération ont été comparées sur les échantillons TiNT-WO₃ 4%, qui présentent l'activité la plus élevée pour l'élimination du DES sous flux.

5.1) Régénération sous illumination solaire sous flux d'air humide

Pour mettre en œuvre ce procédé de régénération nous avons, dans un premier temps, effectué des tests standard d'activité photocatalytique sous flux de DES à 100 ou 350ppm (avec 40%HR) sous illumination solaire en continu pendant 10h. Nous avons ensuite coupé le flux de DES et augmenté le taux d'humidité à 80% sous irradiation solaire pendant 6h, tout en analysant en continu les composés qui désorbent ou sont formés en phase gaz. Cette durée de 6h correspond plus précisément à la durée de régénération au bout de laquelle nous n'observons plus de molécules qui désorbent en phase gazeuse. Après régénération, on effectue alors à nouveau un test d'activité standard. Le principe des cycles test/régénération est résumé sur la **Figure 90**.

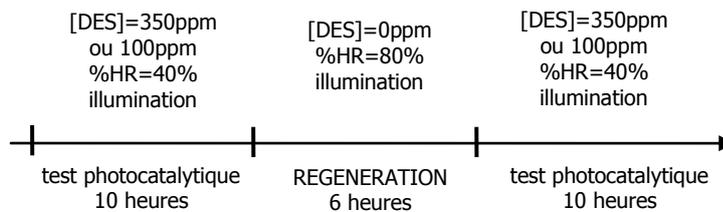


Figure 90 : Principe des cycles test/régénération photocatalytique.

Les **Figure 91** nous montrent l'activité photocatalytique du matériau TiNT-WO₃ 4% sous flux continu de DES (100ppm (a) et 350ppm (b), 40%HR, 50cm³/min) avant et après régénération photocatalytique. On note qu'après régénération, l'activité initiale n'est pas récupérée, ni pour une concentration en DES de 100ppm ni pour une concentration de 350ppm. Néanmoins, le niveau de récupération de l'activité initiale dépend fortement de la concentration en DES. Ainsi, à 100ppm, on restitue après régénération une activité initiale d'environ 70%, qui chute progressivement pour se stabiliser à environ 55%. A 350ppm, on restitue une activité initiale d'environ 45% qui baisse légèrement pour se stabiliser vers 37%. On note que, quelle que soit la concentration en DES, la régénération photocatalytique sous air humide ne permet dans aucun cas de retrouver une dégradation totale du DES, comme pour le test initial.

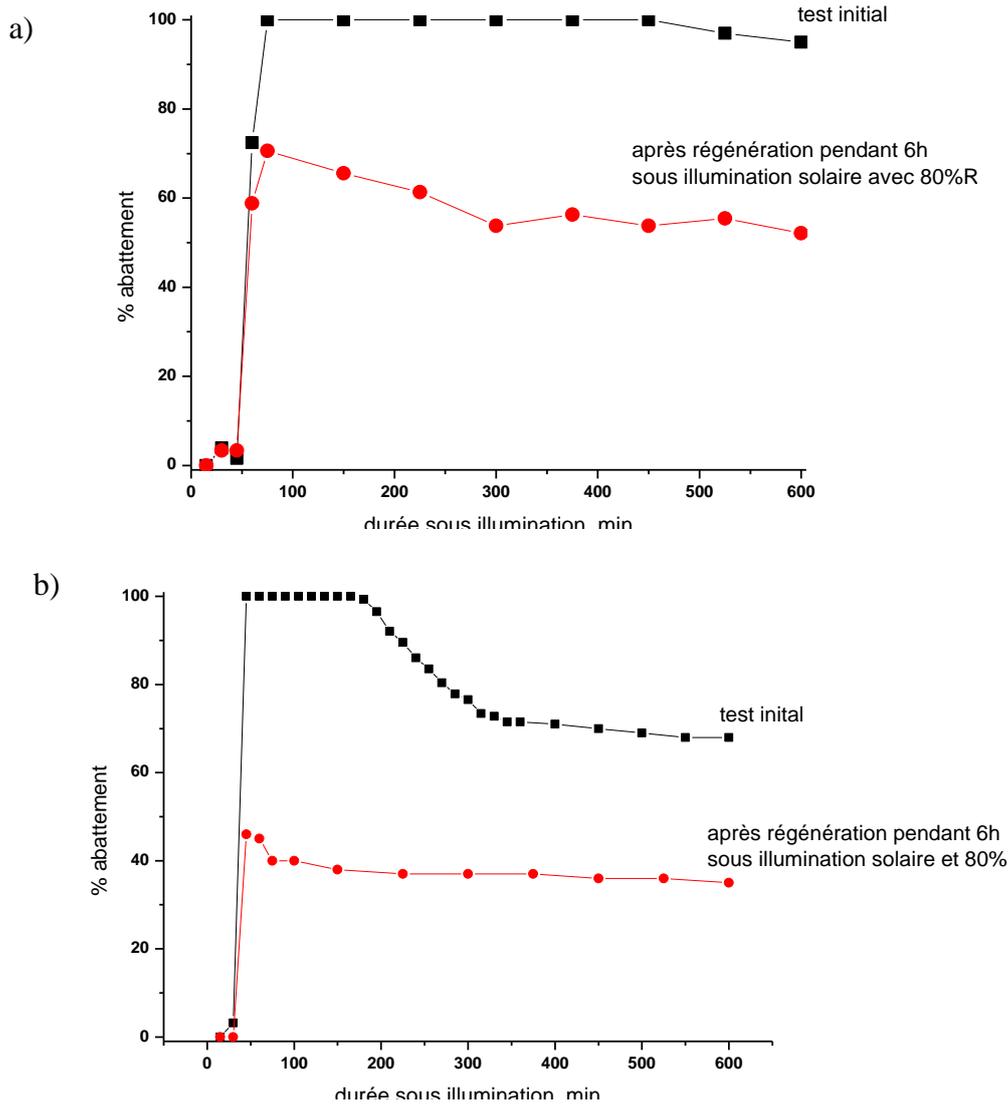


Figure 91 : Evolution de l'activité photocatalytique avant et après régénération photocatalytique sous flux d'air humide (80%HR) de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% sous flux de DES (a) 100ppm et (b) 350ppm.

5.2) Régénération thermique

Après avoir réalisé les mêmes tests d'activité standard que précédemment ([DES]=100ppm ou 350ppm, 40%HR, 50cm³/min), le catalyseur est chauffé à une température de 80°C sous flux d'air et en présence de 40%HR pendant 6 heures (procédure résumée sur la **Figure 92**). Cette température de régénération de 80°C a été choisie volontairement peu élevée afin de pouvoir éventuellement transférer le protocole de régénération à des substrats photocatalytiques fragiles thermiquement comme ceux utilisés par la suite dans le *chapitre VIII*. Durant cette phase de régénération thermique, on suit en continu la désorption des intermédiaires de réaction ou produits de régénération. On considère que la régénération est terminée lorsqu'il n'y a plus de

composés qui désorbent en phase gazeuse, ce qui était le cas au bout de 6h de régénération thermique.

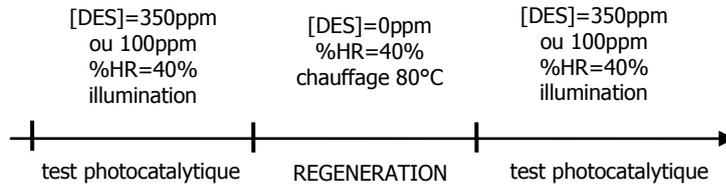


Figure 92: Principe des cycles test/régénération thermique.

Les **Figure 93** nous montrent l'activité photocatalytique du matériau TiNT-WO₃ 4% ((100ppm (a) et 350ppm (b), 40%HR, 50cm³/min) avant et après régénération thermique.

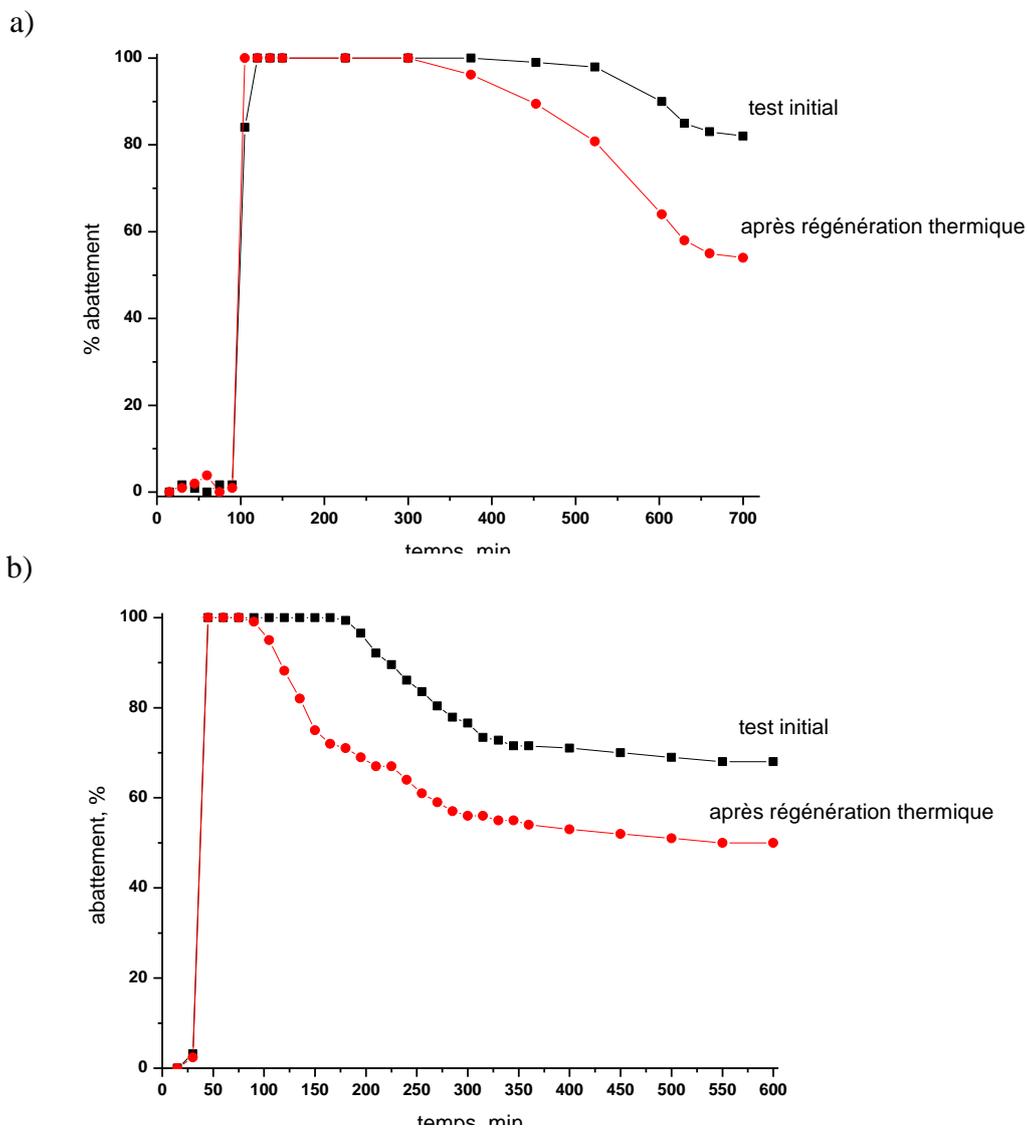


Figure 93 : Evolution de l'activité photocatalytique de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% sous flux de DES (a) 100ppm et (b) 350ppm, avant et après régénération thermique (80°C, 40%HR).

On note qu'après régénération thermique l'activité initiale est récupérée mais sur une durée plus faible que lors du test initial suivie d'une désactivation progressive et continue du photocatalyseur, pour arriver à une stabilisation vers 80% et 55%, respectivement avec 100 et 350ppm.

5.3) Caractérisations après régénérations

Même si les efficacités des deux types de régénération ont été appréciées par la réalisation de tests photocatalytiques post régénération, il est nécessaire de les valider, de les interpréter et de comprendre les phénomènes mis en jeu. Pour ce faire, nous avons analysé les résultats d'analyses thermogravimétriques et de spectroscopie de photoélectrons X, obtenus juste après les étapes de régénération.

➤ Analyses thermogravimétriques

La comparaison des analyses thermogravimétriques des échantillons TiNT-WO₃ 4% avant test, après test et après régénérations, photocatalytique et thermique, est présentée sur la **Figure 94**. Nous avons également analysé, plus en détail, l'influence des durées respectives de régénération.

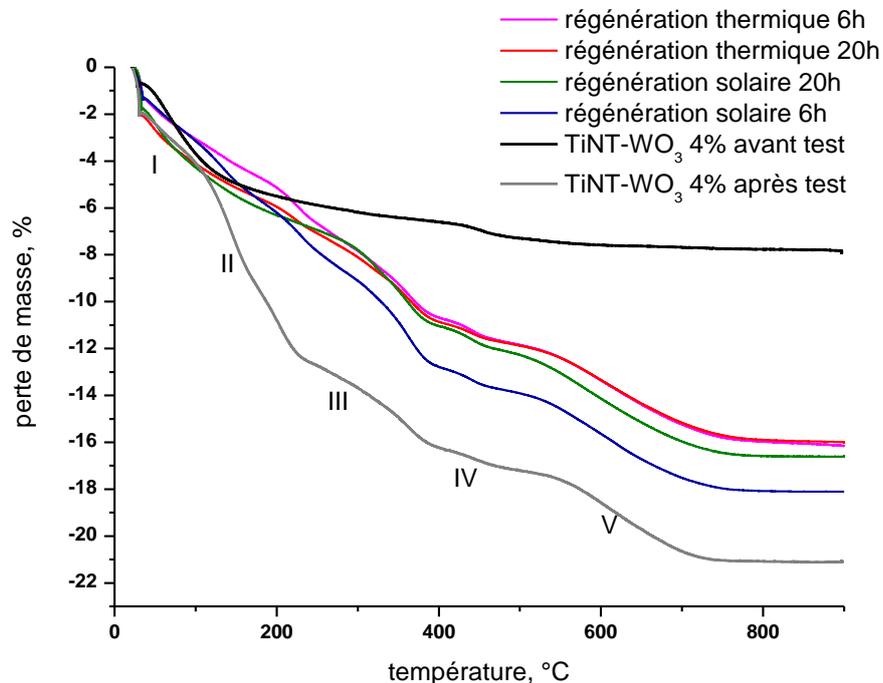


Figure 94: Comparaison des analyses thermogravimétriques de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% avant test, après test du DES (350ppm et 40%HR) et après régénération photocatalytique et thermique. Influence de la durée de régénération.

Plusieurs observations se dégagent de la **Figure 94** :

- Les profils de perte de masse comparés, pour des régénérations thermiques de 6h et 20h, sont totalement superposés, avec une perte de masse totale de 16%, ce qui confirme bien qu'à cette température une durée de régénération de 6h est suffisante et qu'une augmentation de cette durée ne semble pas apporter un effet bénéfique au niveau de la désorption ou de l'élimination des poisons issus de la réaction photocatalytique.
- Par contre, dans le cas d'une régénération photocatalytique, l'allongement de la durée de régénération de 6 à 20h conduit à une perte de masse moindre, et semblerait être bénéfique à une meilleure régénération du catalyseur, même si plus aucun produit n'était détecté en phase gaz au-delà de 6h.
- Que ce soit pour une régénération thermique ou photocatalytique, on retrouve les cinq principales zones de perte de masse précédemment mises en évidence après test avec le DES dans des zones de température similaires mais, avec des pertes de masse plus faibles. Cette observation suppose que les traitements de régénération ne conduisent qu'à l'élimination d'une partie des poisons ou espèces adsorbées résultant du test photocatalytique.
- Les pertes de masse plus faibles relevées après régénération thermique en comparaison à celles obtenues après régénération photocatalytique témoignent d'une meilleure efficacité de régénération comme confirmé précédemment en comparant les activités photocatalytiques après régénération (*chapitres VII.5.1 et VII.5.2*).

➤ Spectroscopie de photoélectrons X

La **Figure 95** propose un récapitulatif des spectres XPS des éléments titane, oxygène et soufre de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% après test photocatalytique du DES sous flux (350ppm, 40%HR) et après régénérations photocatalytique et thermique. L'influence de la durée de régénération a aussi été étudiée de manière plus approfondie.

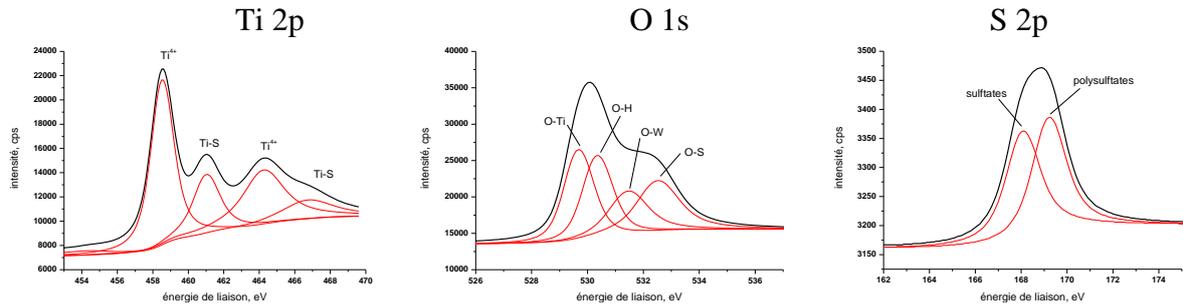
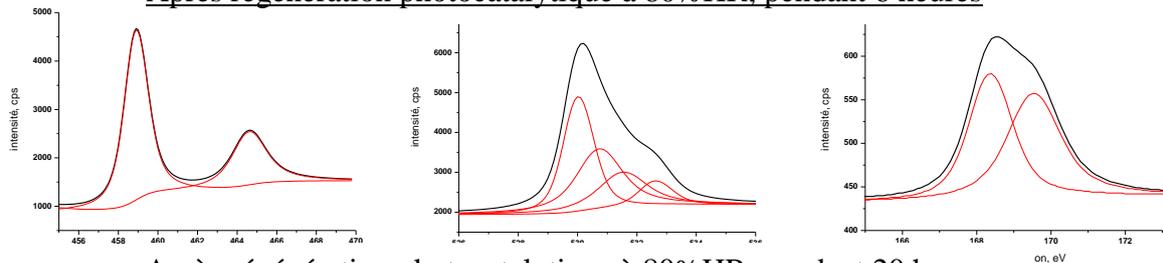
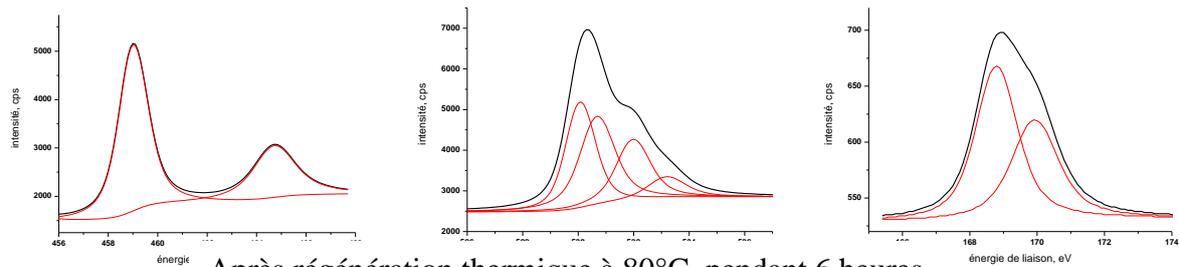
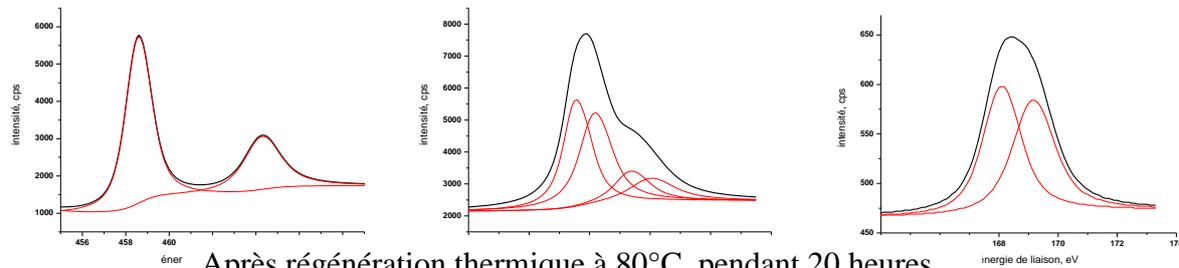
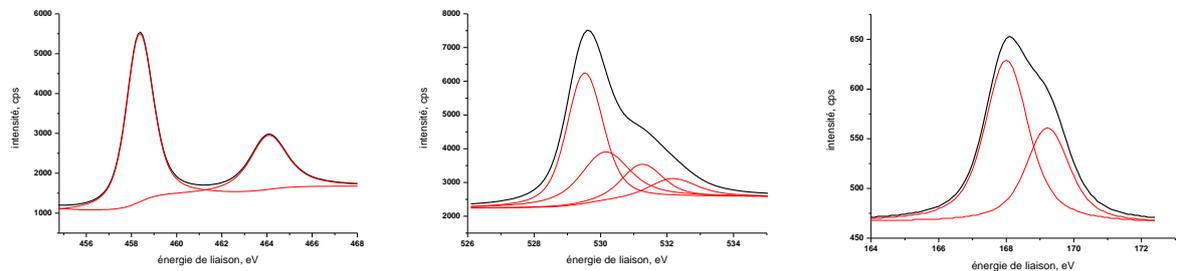
TiNT-WO₃ 4% après test DES (350ppm, 40%HR)Après régénération photocatalytique à 80%HR, pendant 6 heuresAprès régénération photocatalytique à 80%HR, pendant 20 heuresAprès régénération thermique à 80°C, pendant 6 heuresAprès régénération thermique à 80°C, pendant 20 heures

Figure 95 : Récapitulatif des spectres Ti2p, O1s et S2p de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% après test photocatalytique (350ppm, 40%HR) et après régénération photocatalytique et thermique.

Nous avons pu observer que tous les spectres du titane, après déconvolution, ne présentaient plus qu'une seule contribution attribuée à Ti⁴⁺. Il semble ainsi que, quelle que soit la méthode

de régénération, photocatalytique ou thermique, les composés soufrés liés au titane (dans la limite de détection) désorbent, sont décomposés ou dégradés après régénération. Il reste pourtant des composés soufrés à la surface du matériau, ce qui est confirmé par la persistance de la contribution O-S sur la raie de l'oxygène et de la contribution W-S (**Figure 97**) sur le spectre du tungstène, mais aussi par le spectre du soufre.

Comme observé dans la **Figure 96** résumant l'évolution des rapports S/Ti et S/W avant test, après test et après régénération thermique pendant 6h, le rapport S/Ti redevient nul après régénération, ce qui est en accord avec la disparition des espèces superficielles Ti-S. Par contre, on n'observe qu'une légère diminution des rapports S/W après régénération, avec la persistance d'un signal du soufre S 2p. Nous n'avons représenté ici, à titre d'exemple, que l'évolution des rapports atomiques de surface dans le cas de la régénération thermique pendant 6h ; on note cependant des évolutions semblables pour une régénération thermique de 20h et pour les régénérations photocatalytiques de 6 et 20h.

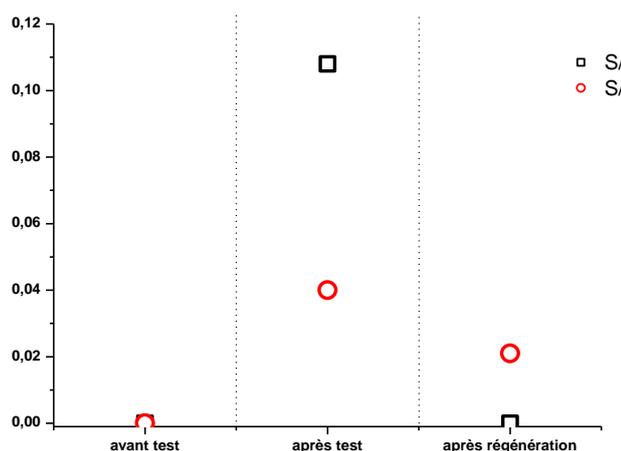


Figure 96: Evolution des rapports S/Ti et S/W avant test, après test et après régénération thermique pendant 6h.

Les **Figure 97** présentent les spectres XPS correspondant à la zone des énergies de liaison des orbitales W4f^{7/2} et W4f^{5/2} avant et après test, et après régénération thermique pendant 6h. Là encore, les spectres du W4f dans le cas des autres régénérations n'ont pas été représentées, mais suivent globalement une évolution analogue à celle observée pour une régénération thermique de 6h. Après test photocatalytique, nous avons identifié à la fois l'apparition d'une contribution supplémentaire attribuée à une liaison W-S et une modification au niveau des rapports relatifs des contributions existant avant test (**Figure 85**), principalement une diminution des espèces superficielles W⁶⁺ et de celles correspondant aux orbitales Ti 3p.

Après régénération, on observe une diminution de la contribution attribuée à la liaison W-S, sans pour autant qu'elle disparaisse complètement. Il semble en être de même pour la contri-

bution correspondant aux espèces $W_xTi_yO_z$, même si l'intensité résultante est à la limite de la détection et de la déconvolution puisqu'elle représente moins de 5% de la surface totale. Par contre, en parallèle, on note une augmentation relative importante de la contribution du titane Ti 3p. Nous pouvons ainsi en conclure, qu'après régénération, seules les espèces soufrées organiques qui étaient adsorbés sur le titane vont désorber ou être dégradés. Il reste cependant encore des composés soufrés liés à W^{6+} et probablement à $W_xTi_yO_z$, qui seraient par conséquent principalement dus à du soufre minéral (sulfates) et à une proportion moindre de soufre organique.

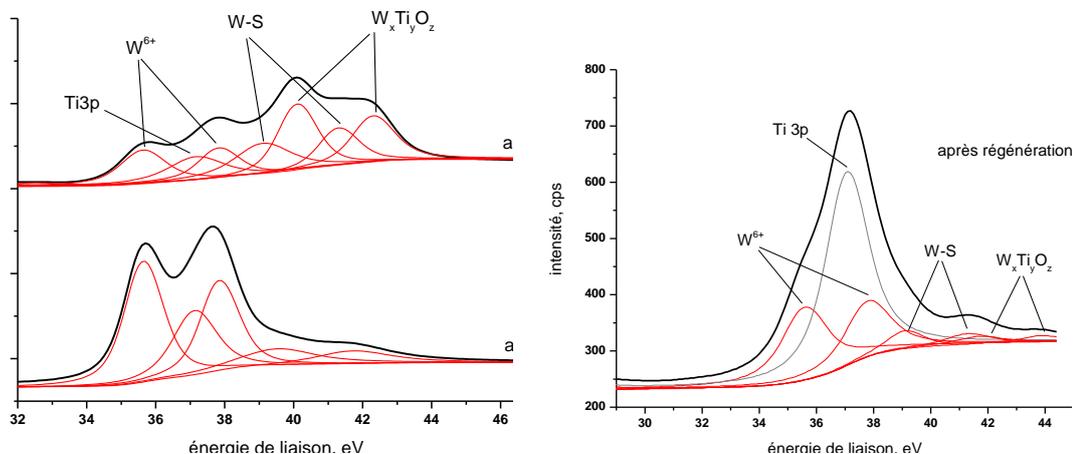


Figure 97 : Spectres XPS relatifs à W4f pour l'échantillon TiNT-WO₃ 4% avant et après test, et après régénération thermique (ou photocatalytique).

Pour résumer, les principaux points suivant peuvent être soulignés :

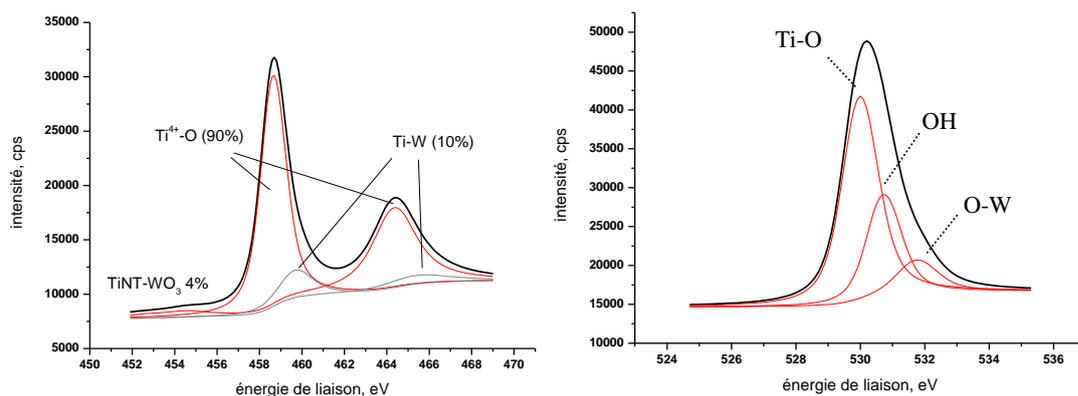
- ✓ Quelle que soit la méthode et la durée de régénération, elles s'accompagnent dans tous les cas de la disparition de la contribution Ti-S. Nous pouvons donc en déduire que ces régénérations ont permis de désorber ou de décomposer en grande partie les espèces organiques soufrées, provenant du test photocatalytique, recouvrant les sites associés au titane Ti^{4+} .
- ✓ Les spectres du soufre 2p montrent qu'il n'y a pas élimination complète du soufre (persistant majoritairement sous forme de sulfates) résultant des tests photocatalytiques. Ce soufre résiduel semble principalement localisé sur le tungstène, plus précisément sur les espèces W^{6+} , voire éventuellement $W_xTi_yO_z$.
- ✓ Les spectres complexes de l'oxygène 1s montrent qu'après régénération il y a diminution, de manière générale, de la contribution attribuée à la liaison O-S, sans toutefois l'éliminer complètement, ce qui est en accord avec la persistance de sulfates même

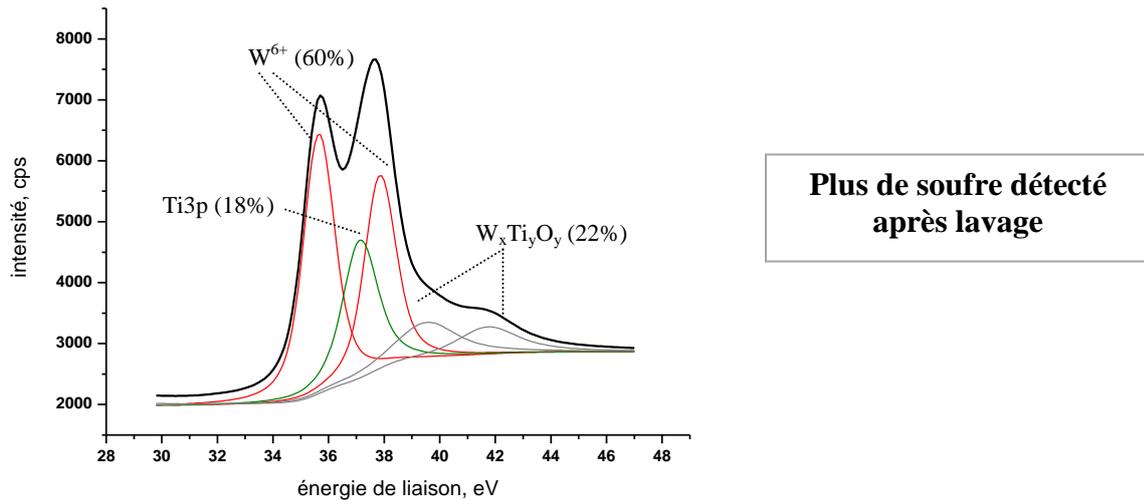
après régénération, mais certainement également d'espèces organiques soufrées non éliminées.

- ✓ Il se dégage également, dans le cas d'une régénération thermique à 80°C, une diminution nette de la contribution O-H du spectre de l'oxygène 1s, en augmentant la durée de régénération. Ceci résulte de la déshydratation progressive de la surface du catalyseur avec l'allongement de la durée du traitement thermique.

➤ Lavage à l'eau basique (pH=12)

Après régénération, le dépôt photocatalytique a été lavé, à petite eau, avec une solution basique à pH=12. Les spectres XPS après lavage (**Figures 98**) révèlent la disparition complète du soufre sur les spectres correspondant à S 1s, O 1s et W 4f. Ceci montre bien que le soufre résiduel non éliminé après régénération provient d'un dépôt de sulfates, principalement sur les sites W^{6+} et éventuellement sur les espèces $W_xTi_yO_z$. Ainsi, nous supposons que les espèces soufrées éliminées après régénération, thermique ou photocatalytique, sont principalement des espèces organiques soufrées qui empoisonnaient les sites Ti^{4+} , mais en aucun cas des sulfates. Nous avons montré **qu'il était possible de restituer complètement l'activité et la surface initiales du composite TiNT-WO₃, par régénération thermique ou photocatalytique suivie d'un lavage à l'eau basique**. En effet, des tests photocatalytiques (non représentés ici) prouvent que nous retrouvons les efficacités photocatalytiques de l'échantillon frais TiNT-WO₃ 4%.





Figures 98: Spectres du Ti 2p, O 1s et W 4f de l'échantillon TiNT-WO₃ 4% après régénération (thermique ou photocatalytique) suivie d'un lavage à l'eau basique.

Nous pouvons donc résumer les procédures de régénération et de lavage à l'eau basique selon le schéma proposé dans la **Figure 99**.

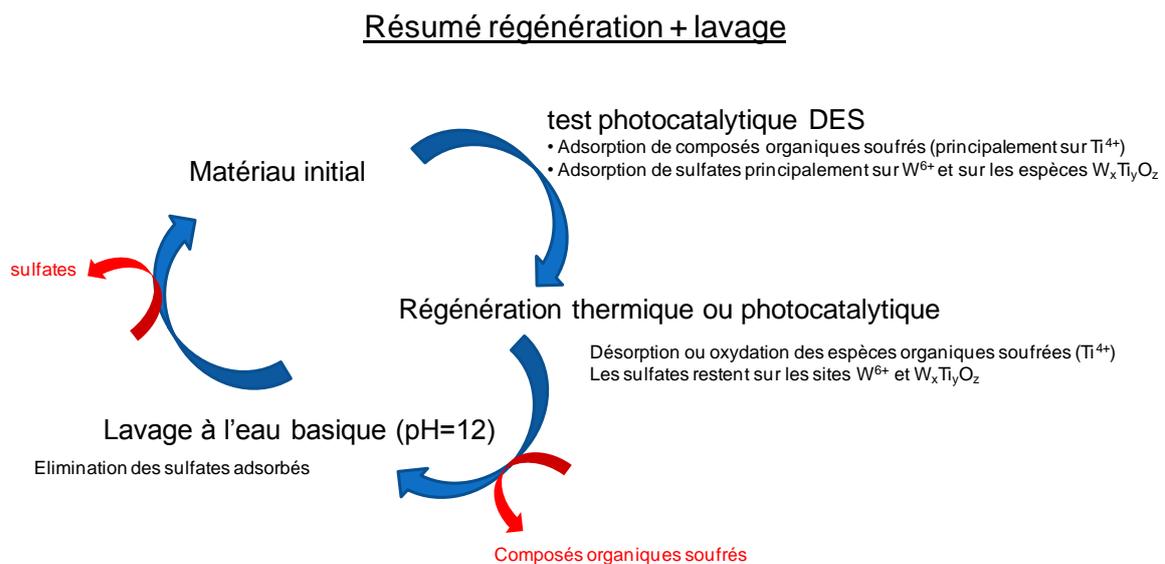


Figure 99 : Résumé des actions relatives aux procédures de régénération et de lavage sur le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4%.

6) Discussion

A travers ce chapitre, nous avons pu montrer l'activité photocatalytique de dégradation, sous flux, du sulfure de diéthyle sur deux photocatalyseurs de morphologies et de structures différentes, TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile et un photocatalyseur unidimensionnel tubulaire associé à WO₃, TiNT-WO₃. Ces catalyseurs ont tous montré une activité photocatalytique de

dégradation du DES supérieure à celle du catalyseur référence TiO_2 P25 (Dégussa). Néanmoins, une activité bien meilleure a été observée pour le matériau TiNT-WO_3 4% qui, au vu des comparaisons des différentes analyses avant/après test, serait due principalement **à la formation d'une phase intermédiaire $\text{W}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$** entre les nanotubes de titanates et l'oxyde de tungstène.

Globalement, l'analyse de l'activité photocatalytique sous illumination solaire et des principales caractérisations après-test et après régénérations ont permis d'étudier et d'expliquer le phénomène photocatalytique et d'en améliorer les performances, grâce à la mise en évidence de:

- L'importance de la surface spécifique permettant une grande adsorption des composés à dégrader.
- La nécessité d'avoir la présence d'une phase ou d'un composé permettant par effet d'antenne une meilleure absorption de la partie visible du spectre solaire.
- L'importance d'avoir une synergie entre semi-conducteurs conduisant, grâce à un contact intime, à la création d'hétérojonctions, qui vont permettre un transfert interfaciale des charges photogénérées et par conséquent une limitation des recombinaisons de charges.
- L'importance de la composition de surface du photocatalyseur.
- La mise au point de procédures de régénération.

Ces deux derniers points ont d'ailleurs suscité majoritairement notre attention dans le cas du catalyseur le plus performant TiNT-WO_3 4%. En effet, il existe bien une corrélation entre l'activité de dégradation du DES et la composition de surface du photocatalyseur. Il est avéré que la surface de TiO_2 possède au moins deux sortes de sites d'adsorption réactifs, les cations Ti^{4+} et les groupements hydroxyles ^[208]. Néanmoins le DES est plus susceptible de s'adsorber par l'intermédiaire du soufre sur les sites du titane Ti^{4+} plutôt qu'au niveau des groupements hydroxyles ; en effet, il y a plus d'affinité entre le soufre de la molécule de DES et les cations Ti^{4+} qu'entre le soufre et les groupements hydroxyles. Pendant l'oxydation photocatalytique du DES, les composés organiques carbonés et/ou soufrés issus de la dégradation de surface vont s'accumuler et occuper préférentiellement les sites du titane Ti^{4+} et vont par conséquent diminuer le nombre de sites disponibles pour l'adsorption du DES. Ceci peut en effet expliquer la chute progressive d'activité depuis la dégradation totale jusqu'à la stabilisation. Pendant que les sites Ti^{4+} sont occupés par le DES, les groupements

[208] D.V. Kozlov, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, E.N. Savinov, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 77

hydroxyles restent, quant à eux, encore disponibles pour l'adsorption du DES mais aussi des produits du DES ou intermédiaires partiellement oxydés, principalement le diéthyle sulfone. Cependant, la minéralisation complète du diéthyle sulfone est relativement lente. En effet, le DES a un potentiel d'ionisation parmi les plus faibles de tous les composés soufrés intervenant, autrement dit le DES sera le plus facilement ionisé par les trous photogénérés par TiO_2 . Ainsi, sur un site de surface Ti^{4+} photo-actif, on aura adsorption puis oxydation préférentielle du DES avec les trous photogénérées, qui ne vont réagir avec les produits d'oxydation secondaires que dans un deuxième temps. **C'est donc de cette compétition entre adsorption et réactivité du réactif DES et des produits ou intermédiaires de réaction, que va dépendre l'activité à l'équilibre ou à plus long terme.**

La grande capacité d'adsorption des composés à dégrader permet aussi d'expliquer l'activité importante de TiNT-WO_3 4%. En effet, outre la surface spécifique importante, ce catalyseur présente également une forte proportion de sites acides qui peuvent être formés grâce à l'ajout de WO_3 . Comme nous l'avons précisé précédemment, la surface du photocatalyseur présente deux principaux sites actifs : des sites Ti^{4+} exposés, dont nous venons de discuter ci-dessus et des sites Ti-OH , avec un caractère acide de Lewis et de Brønsted, respectivement. Yates ^[209] a déjà montré que des molécules de sulfure de 2-chloroéthyléthyle pouvaient se lier aux groupements $-\text{Ti-OH}$ par l'intermédiaire des atomes de soufre (et de chlore). Lorsque l'on ajoute l'oxyde de tungstène, nous augmentons considérablement le nombre de sites acides de surface (comme cela avait déjà été confirmé par la détermination du point isoélectrique, chapitre VI) et on obtient ainsi une augmentation de l'adsorption du DES sous flux.

Même si, sur les photocatalyseurs unidimensionnels TiNT-WO_3 4%, les chemins mécanistiques préférentiels font intervenir directement les trous photogénérées, que nous avons situé au niveau des cations superficiels Ti^{4+} , plutôt que les radicaux hydroxyles provenant des groupement hydroxyles, on ne peut cependant les exclure. Les résultats XPS montrent qu'une proportion élevée de groupements de ce genre sont formés sur TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile et TiNT-WO_3 4%.

Nous avons également pu mettre en évidence que les produits d'oxydation ultimes, c'est-à-dire les sulfates, s'accumulent principalement sur les sites W^{6+} de l'oxyde WO_3 et peut être aussi sur les sites $\text{W}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, certainement en raison de l'acidité développée par ceux-ci. Nous supposons donc que ces sulfates, issus de l'oxydation des intermédiaires de réaction du

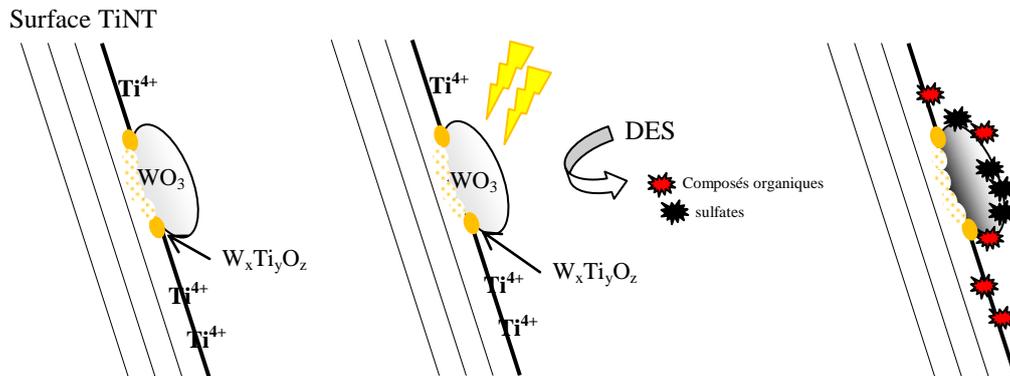
[209] (a) D.A. Panayotov, J.T. Yates Jr, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10560 (b) T.L. Thompson, D.A. Panayotov, J.T. Yates Jr, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 16825

DES, initialement adsorbés sur les sites actifs Ti^{4+} , migrent sur des sites plus acides comme W^{6+} ou $W_xTi_yO_z$, pour lesquels ils ont d'avantage d'affinité.

Ces différentes analyses ont permis d'avancer des hypothèses quant aux étapes de dégradation photocatalytique du DES sur $TiNT-WO_3$ 4% et de régénération de la surface, présentés par les deux schémas suivant :

1. Il existe un contact intime entre la phase WO_3 et les nanotubes de titanates, représenté par une phase $W_xTi_yO_z$ à l'interface et donc au contact intime entre ces deux oxydes semi-conducteurs. Cette phase permet principalement une absorption de la lumière visible du spectre solaire jusqu'à des longueurs d'onde de plus de 500nm.

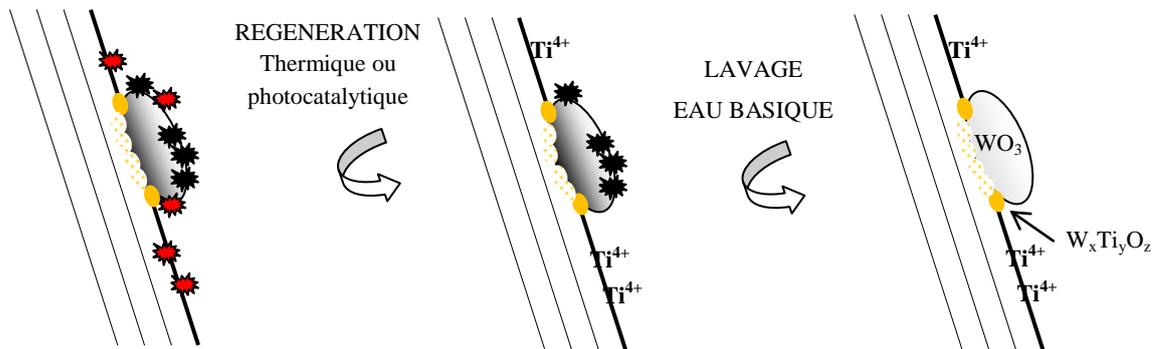
Nous avons pu montrer l'adsorption préférentielle des composés organiques soufrés sur les sites superficiels du titane Ti^{4+} et l'adsorption préférentielle des sulfates sur le tungstène W^{6+} et $W_xTi_yO_z$, comme schématisé ci-dessous.



On a aussi supposé qu'une partie de l'absorption dans le début du visible (entre 400 et 430nm) était attribuée à l'oxyde de tungstène WO_3 . Néanmoins, que ce soit dans le cas de la formation d'hétérojonctions entre les nanotubes de titanates et WO_3 ou même entre les nanotubes et $W_xTi_yO_z$, ce couplage va certainement permettre, comme dans le cas général de couplage de semi-conducteurs, des transferts interfaciaux de charges photogénérées et par conséquent une limitation de leur probabilité de recombinaison. Nous avons déjà évoqué le fait que ce couplage entre TiO_2 et un autre semi-conducteur de niveaux de bande de valence et de conduction idéalement disposés et, absorbant dans le visible, pouvait conduire à des performances photocatalytiques accrues. Dans le cas concret du couplage de WO_3 avec des nanotubes de titanates, on utilise l'avantage considérable du contact augmentée avec les nanostructures unidimensionnelles ; on peut dans ce cas parler de la création d'hétérojonctions tridimensionnelles exaltant encore d'avantage le phénomène lié au couplage de semi-conducteurs.

2. La régénération totale du photocatalyseur a été obtenue en deux étapes. Dans un premier temps, l'utilisation d'une régénération, photocatalytique ou thermique, a permis l'élimination des composés et intermédiaires organiques adsorbés sur les sites du titane Ti^{4+} . On a cependant noté que la régénération thermique semble plus efficace car elle offre un meilleur résultat de dégradation du DES après régénération. Nous avons supposé que cela provenait peut être d'une meilleure élimination des espèces adsorbées par chauffage thermique que par oxydation photocatalytique ; on peut aussi mentionner le fait que l'oxydation photocatalytique d'intermédiaires ou produits de réaction organiques adsorbés conduit à la formation d'espèces sulfates supplémentaires, empoisonnant d'avantage la surface du photocatalyseur.

Dans un deuxième temps, un simple lavage à l'eau basique a permis de débarrasser la surface du catalyseur des sulfates persistants non éliminés par régénération thermique ou photocatalytique et de retrouver ainsi l'activité photocatalytique initiale.



Différents auteurs ont étudié la réaction de produits soufrés avec un photocatalyseur. On peut citer une étude intéressante de *Kako et al* ^[210] qui a montré la désactivation d'un catalyseur Pd/ TiO_2 lors de la dégradation photocatalytique d'un mélange de H_2S / CO . Ils ont mis en évidence l'adsorption du sulfure d'hydrogène préférentiellement sur le palladium ce qui conduit par conséquent à une baisse de la conversion du monoxyde de carbone en CO_2 (sachant que le CO s'adsorbe aussi préférentiellement sur le palladium). Par la suite, après régénération photocatalytique, on pouvait retrouver une activité de conversion convenable mais non restaurée à la valeur initiale, dépendante et s'améliorant avec la durée de régénération. Après un

[210] T. Kako, H. Irie, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* 171 (2005) 131

lavage à l'eau basique, ces auteurs ont aussi montré qu'une activité similaire à l'activité initiale pouvait être retrouvée.

Ainsi l'interface solide-solide entre TiNT et WO_3 est une caractéristique structurelle clé qui permet une absorption d'une partie de la lumière visible et facilite la séparation des charges photogénérées et empêche les recombinaisons, augmentant ainsi l'efficacité photocatalytique. *Schwab et Pietsch* ont été les premiers, dans les années 30, à discuter de l'existence de sites actifs à l'interface de deux phases solides, et ont postulé qu'une augmentation de l'activité catalytique était due aux interfaces entre les cristaux ^[211]. Pour les catalyseurs métalliques greffés sur un support oxyde, de nombreuses réactions sont considérées comme étant préférentiellement ou exclusivement conduites à l'interface métal/oxyde. Les travaux de *Pichat et al* ^[212] ont démontré, plus tard, l'existence et la direction des transferts d'électrons entre des particules de CdS et de TiO_2 , par exemple, **dépendant aussi des conditions de préparation**. L'interaction entre phases dans des matériaux composites peut entraîner des sites structurellement différents à l'interface. L'existence d'une phase non-stœchiométrique à l'interface solide-solide a déjà été relevée pour des nanocomposites TiO_2 /métal ^[213] et TiO_2 /semi-conducteur. L'interface solide-solide entre les nanotubes de titanates et WO_3 , se matérialisant par $\text{W}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, réside en la formation d'une troisième phase. Comme nous l'avons discuté précédemment, cette structure facilite les transferts de charges photogénérées, l'absorption d'une partie des longueurs d'onde du visible et ainsi la réaction photocatalytique générale.

Un dernier point semble avoir eu une influence remarquable ; la morphologie des semi-conducteurs en contact peut amener des caractéristiques intéressantes, comme l'absorption de la lumière ou des transferts de charges interfaciales. Par exemple, la morphologie de particules de ZnO a été trouvée être une caractéristique particulièrement significative sur l'activité photocatalytique ^[214]. *Bahnemann* ^[215] a aussi remarqué que l'alignement de particules de TiO_2 pouvait faciliter le transfert de photons de la zone d'absorption de la lumière à celle des réactions photocatalytiques. Ici, la morphologie nano-tubulaire associée dans des conditions optimales à WO_3 est certainement la clé de cette activité intéressante et joue un rôle déterminant.

[211] E. Pietsch, A. Kotowski, G. Berend, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 5 (1929) 1

[212] P. Pichat, E. Borgarello, J. Disdier, J.M. Herrmann, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Faraday trans. 1* 84 (1988) 261

[213] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *Langmuir* 19 (2003) 469

[214] D. Li, H. Haneda, *Chemosphere* 51 (2003) 129

[215] C. Wang, R. Pagel, J.K. Dohrmann, D.W. Bahnemann, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 761

Chapitre VIII :
Étude des propriétés auto-décontaminantes de substrats photocatalytiques vis-à-vis de microgouttes d'agents chimiques

L'objectif du *chapitre VII* précédent a été de tester et d'étudier, de manière fondamentale, l'activité d'élimination photocatalytique, sous flux et sur un pilote de laboratoire, du simulant DES sur différents photocatalyseurs synthétisés et optimisés au laboratoire. Nous avons pu mettre en évidence le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4%, qui présente largement la meilleure activité, proposer un mécanisme réactionnel, déterminer l'origine des phénomènes de désactivation et proposer des procédures de régénération efficaces.

Néanmoins, il est vrai que les conditions de tests de ces photocatalyseurs sous flux permettent, certes une approche fondamentale et de compréhension, mais ne sont pas vraiment représentatives des conditions d'utilisation souhaitées, c'est-à-dire la mise en œuvre de photocatalyseurs déposés sur un substrat pour lui conférer des propriétés fonctionnelles de substrat "auto-décontaminant". Il est clair que cette nouvelle approche, absolument complémentaire à celle menée jusqu'à présent dans les chapitres précédents, nécessite un mode de contact agent chimique/substrat et un protocole expérimental différents. L'agent chimique (ou le simulant) sera ainsi déposé sous forme de microgouttes sur le substrat photocatalytique. **Deux types de substrat ont été choisis, des plaques peintes et des textiles militaires.** Concrètement, trois réactifs chimiques ont été testés, deux simulants, le DES et le DMMP (tests réalisés au laboratoire) et un agent réel, l'ypérite (tests réalisés au CEB/DGA).

Ce dernier chapitre va également nous permettre d'aborder de domaines plus en marge de nos activités principales que ceux de la catalyse, la science des surfaces et les matériaux catalytiques, à savoir (i) des mesures d'angle de contact entre une goutte et un support solide et (ii) des fonctionnalisations de substrats par la méthode de construction de films par multicouches de polyélectrolytes (ou méthode layer-by-layer). Bien que n'étant pas des spécialistes de ces domaines, nous verrons que ces approches après l'optimisation des matériaux photocatalytiques activables par la lumière solaire sont tout à fait innovants et complémentaires pour la réalisation de substrats photocatalytiques auto-décontaminants performants.

1) Protocole expérimental -Tests de dégradation directe sur substrat

Les tests que nous avons réalisés dans ce chapitre sont basés sur une méthodologie militaire de test de décontamination selon des normes validées par l'OTAN, sur les principes et procédures d'essais en campagne pour les vêtements de combat et les équipements individuels.

Le protocole utilisé a été adapté, pour les tests d'activités photocatalytiques, aux deux types de substrats à décontaminer, mentionnés précédemment, recouverts de matériaux photocatalytiques. Il est schématisé sur la **Figure 100**, et se déroule en trois étapes majeures :

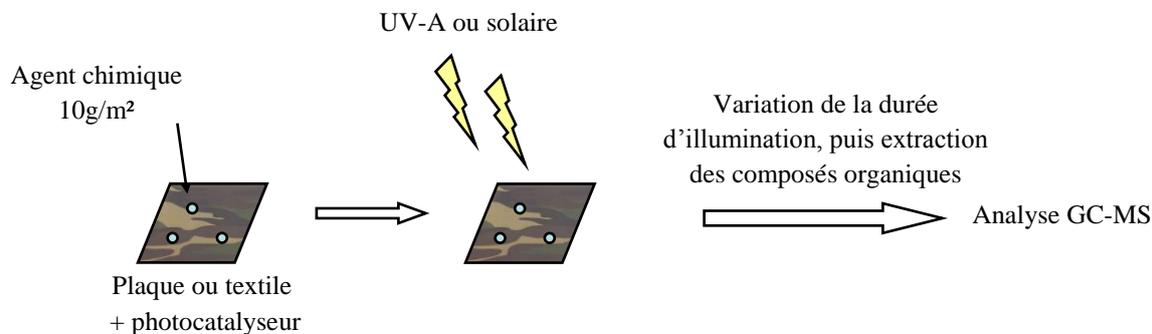


Figure 100: Représentation schématique du principe de tests sur plaques ou textiles.

i) On dépose, à l'aide d'une micro-seringue, une quantité connue (10 g/m²) de sulfure de diéthyle, DES, de diméthylméthylphosphonate, DMMP, (ou d'agent réel ypérite) sur une plaque métallique peinte ou sur un échantillon de textile, préalablement recouverts de particules photocatalytiques. La même procédure de dépôt de microgouttes de contaminant a également été réalisée, en parallèle, sur les substrats vierges non fonctionnalisés photocatalytiquement, dans le but de la réalisation de tests "blanc", qui permettent d'apprécier l'évolution de la concentration en DMMP, DES (ou agent réel) sur le support illuminé sans photocatalyseur.

ii) Le substrat est ensuite exposé soit à une lumière UV-A, soit à une lumière solaire, toutes deux artificielles, pour des durées d'exposition variables. Après exposition, on procède à une étape d'extraction quantitative des produits chimiques organiques adsorbés ou déposés à la surface du textile, réalisé dans l'isopropanol. Le protocole d'extraction a été optimisé en immergeant le substrat photocatalytique irradié dans 10 ml d'isopropanol, le tout placé en agitation orbitale pendant 30 minutes. Cette extraction a été répétée deux fois afin de s'assurer de la récupération d'un maximum de composés chimiques. *De manière générale, une seule étape d'extraction a été suffisante.*

iii) Les produits extraits du substrat sont finalement analysés par GC-MS. Les caractéristiques des colonnes de séparation et la méthode analytique restent les mêmes que dans le chapitre VI.1.2, à part une programmation en température modifiée (température finale de 160°C pendant 3min). Plusieurs injections de la même solution d'extraction sont réalisées et

les résultats ainsi obtenus sont moyennés. On peut cependant noter que les différences entre plusieurs analyses issues de la même solution d'extraction sont en générales faibles.

Ce protocole expérimental nous a également permis de réaliser des cinétiques de dégradation (ou d'élimination) de la toxicité présente en surface des substrats. Les efficacités de décontamination de ces revêtements photocatalytiques, sur les **substrats de plaques peintes**, ont été comparées pour une concentration surfacique en TiO_2 constante, d'environ $10\text{mg}/\text{cm}^2$. La densité surfacique des photocatalyseurs **sur textiles** est quant à elle très variable selon les techniques de dépôt utilisées (de quelques dixièmes de mg à $30\text{mg}/\text{cm}^2$).

Les principaux éléments relatifs à ces tests ont été résumés dans le **Tableau 25**.

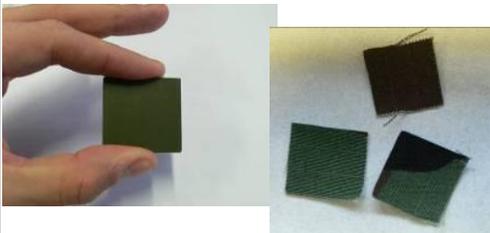
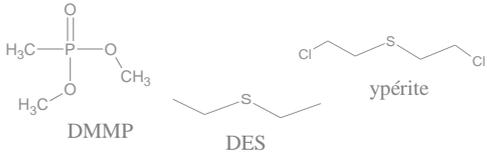
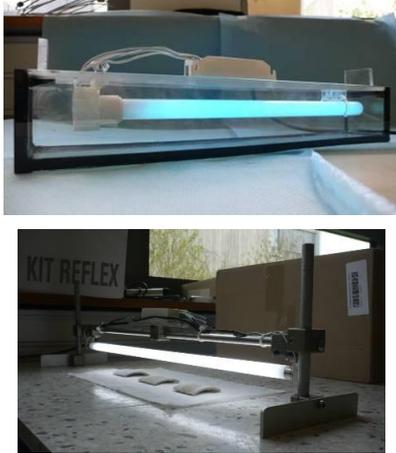
<p>Plaques & textiles</p>		<p>Plaques métalliques 3.2*3.2cm peinture glycérophthalique ou polyuréthane Textiles 2*2cm 50% polyamide 50% coton</p>
<p>Simulant testé : DMMP DES Agent réel testé : Ypérite</p>		<p>Concentration standardisée : $10\text{g}/\text{m}^2$ soit $12.3\mu\text{L}/\text{plaque}$ et $5.1\mu\text{L}/\text{échantillon textile}$</p>
<p>Lampes Activation</p>		<p>Lampe UV-A en U, 24W Lampe « solaire » droite, 24W Hauteur entre la lampe et le substrat : 3.5cm</p>

Tableau 25: Description succincte des différents éléments relatifs aux tests sur plaques ou sur textiles.

Notons que l'objectif principal de la mise en œuvre de surfaces auto-décontaminantes réside dans l'élimination, le plus rapidement possible, de la toxicité potentielle à la surface, permettant ainsi un maniement ultérieur sans danger. Bien évidemment, dans le cas de textiles il

s'agit aussi d'y associer, de manière complémentaire à d'autres techniques, des propriétés efficaces de protection des individus portant les vêtements.

2) Dépôt de nanoparticules, vers un système innovant

En dehors même du contexte de protection/décontamination des matériaux étudiés dans cette thèse, le concept de dépôt, d'accrochage et d'immobilisation de particules nanométriques est d'une importance déterminante de nos jours. Outre le fait de permettre un meilleur maniement des nanomatériaux en question et au vu de certains rapports biomédicaux apparus ces dernières années sur la toxicité potentielle des nanoparticules pénétrant dans le corps humain [216], il relève d'une affaire de santé publique d'immobiliser de façon tenace et stable les nanoparticules.

2.1) Substrats utilisés

Deux différents substrats, potentiellement à décontaminer dans des applications réelles ont été utilisés pour déposer les matériaux photocatalytiques :

- i) **Des plaques de métal peintes**, fournies par le centre d'étude du Bouchet (CEB), standard selon la norme de tests de décontamination, *i.e.* habituellement utilisées pour tester la décontamination d'agents toxiques réels. Ces échantillons, d'une surface d'environ 10cm², serviront comme support de test d'activité photocatalytique des matériaux synthétisés, permettant ainsi d'avoir une première idée de l'activité des photocatalyseurs vis-à-vis de la dégradation du DMMP. Les plaques sont tout d'abord dégraissées avec un papier imbibé d'acétone et stockées dans des sacs Ziploc[®].

La **Figure 101** montre un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une plaque peinte après dégraissage. Ce cliché a été réalisé en bordure, et montre par contraste la limite entre la plaque de métal et la couche de peinture de surface. On peut ainsi voir que les plaques sont recouvertes en totalité par une couche de peinture de quelques centaines de microns d'épaisseur. Cette couche présente néanmoins une rugosité de surface pouvant servir d'accroche aux nanomatériaux à déposer, et/ou éventuellement permettre l'adsorption d'une certaine quantité de DMMP ou d'agent toxique. Des tests préliminaires ont montré que les peintures de type polyuréthane recouvrant les plaques métalliques

[216] (a) A. Nel et al, *Science* 311 (2006) 622 (b) J. Ferin, G. Oberdorster, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46 (1985) 69 (c) *les nanomatériaux, effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*, synthèse de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, juillet 2006

étaient plus poreuses et pouvaient ainsi fausser les résultats de décontamination. Nous travaillerons donc principalement avec les plaques recouvertes d'une peinture glycérophthalique.

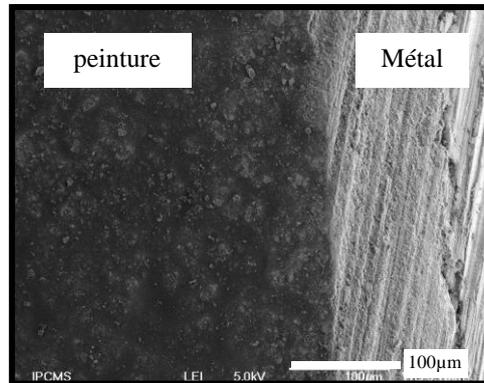


Figure 101 : Cliché MEB d'une plaque peinte (peinture glycérophthalique).

ii) **Un échantillon de textile en dotation dans l'armée française**, composé de coton et de polyamide (50:50). Le textile est taillé en portions d'environ 10*5cm, ces échantillons étant préalablement dégraissés à l'aide d'un détergent commercial. La dernière étape de préparation des échantillons des textiles initiaux consiste à hydroxyler la surface par traitement dans une solution de KOH (0.5M) ^[217], à rincer à l'eau distillée, à sécher (15h à température ambiante puis 1h à 100°C) et à conserver ces textiles dans des sacs Ziploc[®].

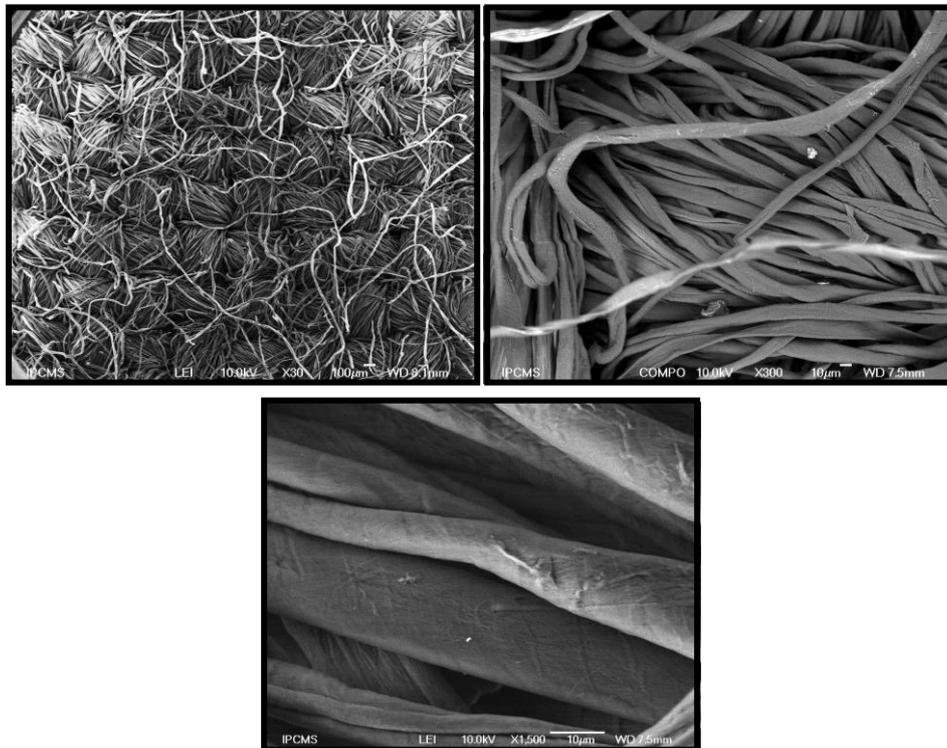


Figure 102 : Clichés MEB du textile utilisé dans cette étude, à différents grossissements.

Après dépôt des particules photocatalytiques, les textiles fonctionnalisés sont découpés en échantillon de 2*2cm pour être testés.

Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur la **Figure 102** montrent le textile à différents grossissements. Le premier cliché montre l'entrelacement des fibres créant le réseau bidimensionnel du textile tissé. Le second cliché montre, à plus fort grossissement, la morphologie des fibres, présentant un diamètre moyen estimé à environ 10µm. Le dernier cliché révèle la surface relativement lisse des fibres textiles, même s'il subsiste quelques irrégularités.

2.2) Méthodes de dépôt

Il existe différentes méthodes de dépôt de nanoparticules photocatalytiques sur des substrats, qui peuvent être de nature très différentes. Les études concernant le dépôt de photocatalyseurs sur des textiles, bien que moins documentées par rapport à des supports plus conventionnels, connaissent cependant un intérêt croissant ces dernières années^[218]. Il est vrai que la fragilité relative des substrats textile limite considérablement l'utilisation de techniques de dépôt classiques, impliquant des traitements thermiques ou l'utilisation de produits corrosifs. Ainsi trois techniques de dépôt **de nanoparticules déjà cristallisées on été utilisées** pour imprégner les substrats décrits précédemment : i) **une méthode par trempage** (ou dip-coating), uniquement utilisée avec le textile et, ii) une seconde technique utilisant **la pulvérisation** des nanostructures, utilisée à la fois pour les plaques et le textile, (iii) une méthode de construction d'un film de nanoparticules par multicouches, développée par *G. Decher* en 1997^[219], aussi appelé **méthode "layer-by-layer"** (LbL). Cette méthode de construction d'un film constitué de multicouches de nanoparticules de TiO₂ ou autres est déjà utilisée sur différents supports. Néanmoins, son application pour le dépôt de nanoparticules photocatalytiques sur des fibres textiles est très récente et représente une approche très innovante pour la réalisation de textiles fonctionnalisés photocatalytiques^[220]. Dans cette étude, nous avons choisi, pour mettre en œuvre cette méthode de dépôt LbL, les techniques de trempage et de pulvérisation des couches successives.

[218] (a) A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A* 172 (2005) 27 (b) K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi, *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 101 (c) K. Qi, X. Chen, Y. Liu, J.H. Xin, C.L. Mak, W.A. Daoud, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3504

[219] G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232

[220] (a) J.A. Lee, K.C. Krogman, M. Ma, R.M. Hill, P.T. Hammond, G.C. Rutledge, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1 (b) B. Ding, S. Shiratori, *New nanotechnology research*, Chapitre 5, p. 153-186, Nova Science Publishers (2006)

➤ **Dépôt par trempage (ou dip-coating)**

Mode opératoire : On prépare dans un premier temps une suspension de nanomatériaux photocatalytiques à une concentration de 10g/L dans un mélange eau/éthanol (50:50). Cette suspension est ensuite dispersée par agitation mécanique (24h), puis par ultrasonication (20min). La méthode de dépôt par trempage consiste, à immerger le textile dans cette suspension de nanostructures pendant 30min, sous agitation orbitale. Le textile est ensuite passé sous un cylindre en caoutchouc souple pour forcer mécaniquement les nanoparticules à être au contact avec les microfibrilles. Le textile imprégné est ensuite rincé à l'eau distillée pour enlever l'excédent de particules. Cette étape peut être répétée plusieurs fois. Finalement le textile est séché à température ambiante durant une quinzaine d'heures puis étuvé à 100°C durant 1h.

La **Figure 103** présente, pour exemple, les clichés de microscopie électronique à balayage d'un textile après le dépôt de nanoparticules de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile, après 3 cycles de trempages successifs. Nous avons pu constater la présence, en forte proportion et sur l'ensemble de l'échantillon, de très larges zones de nanoparticules agrégées. Toutefois, des zones importantes demeurent dépourvues de toute matière photocatalytique. Il semble donc que cette technique, même si elle permet de déposer une quantité assez importante de matière, ne résulte pas en un dépôt homogène de nanoparticules non-agglomérées sur les fibres textiles.

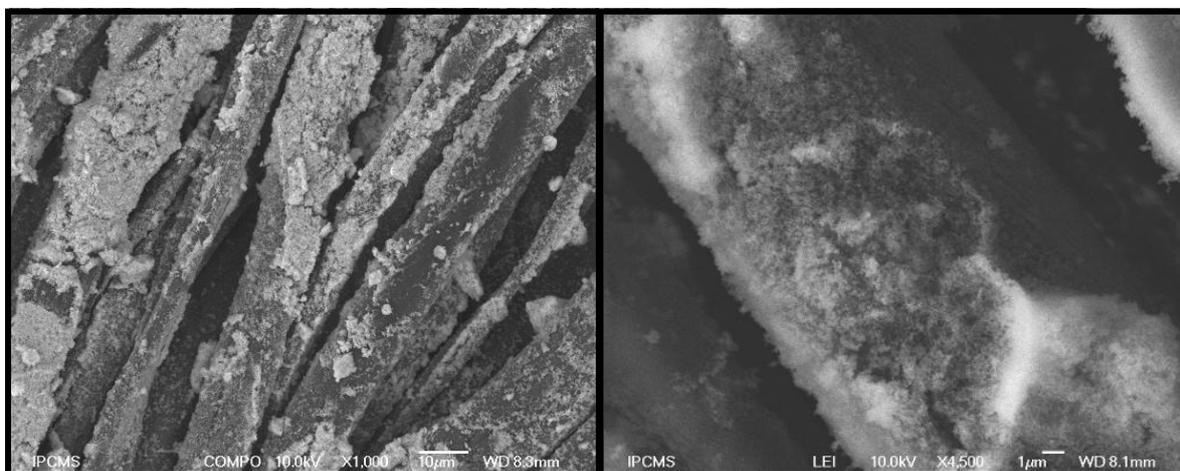


Figure 103: Microscopie électronique à balayage d'un textile après 3 trempages successifs dans une suspension de TiO₂ anatase/rutile (CTAB comme structurant).

Cette technique, somme toute très simple à mettre en œuvre, semble ainsi poser ses limites en termes de dispersion homogène du photocatalyseur et de recouvrement homogène de la fibre. Des zones importantes, denses en photocatalyseur, posent aussi un problème de tenue mécanique du photocatalyseur. De plus, après dépôt par cette technique on peut observer visuellement un aspect laiteux sur le textile, ce qui n'est évidemment pas souhaité pour une utilisation

concrète. Notons qu'un dépôt, mieux dispersé, ne formant pas d'agrégats de nanoparticules et plus homogène aurait peut être pu être obtenu, soit par l'ajout d'un dispersant en suspension, soit par un traitement d'hydrophobisation de la surface des particules photocatalytiques avant dépôt, soit en partant d'une solution colloïdale de TiO_2 ou encore en optimisant la concentration de la suspension de trempage. Ainsi, plutôt que d'optimiser cela, nous avons préféré nous orienter vers une seconde technique de dépôt par pulvérisation (ou spray).

On peut remarquer que cette technique de trempage n'a pas été tentée avec les plaques peintes, en raison de leurs propriétés hydro et oléophobe de surface.

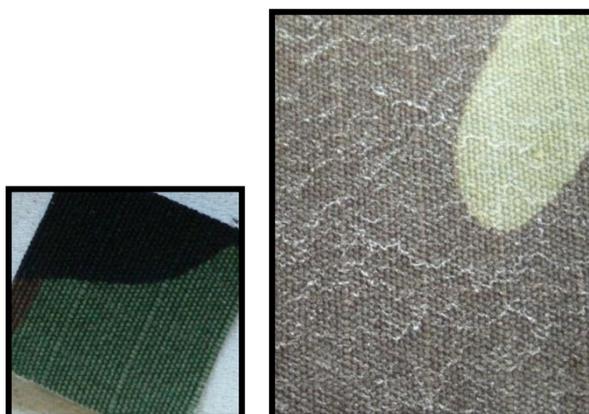


Figure 104 : Aspect visuel d'un textile avant et après 3 trempages successifs dans une suspension de TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile (10g/L).

➤ **Dépôt par spray (ou pulvérisation)**

Avec cette technique de dépôt, la suspension de nanomatériaux est pulvérisée sur le substrat à l'aide d'un pistolet à peinture de modélisme relié à un compresseur, ou appareillage HVLP (High Volume Low Pressure). Cette technique, de par sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité de dépôt, a été choisie pour déposer, en particulier, les photocatalyseurs sur les plaques peintes, pour lesquelles la technique de dépôt par trempage n'avait pu être réalisée. En effet, outre la rapidité et la facilité d'emploi de ce matériel, celui-ci permet l'application uniforme et sans brouillard d'une fine couche de produit avec une épaisseur constante sur des surfaces relativement planes, telles que les plaques peintes. Néanmoins, cette technique de dépôt a également été utilisée pour les fibres textiles. Le diamètre de la buse de pulvérisation est de 0.5mm et la pression d'air est approximativement de 4 bars.

Mode opératoire : On prépare une suspension à 1g/L de nanomatériaux dans un mélange eau/éthanol 50:50, agitée mécaniquement pendant 15h puis par ultra-son pendant 20min. La distance de spray a été établie entre 10 et 20cm avec la méthode schématisée sur la **Figure**

105. Nous avons pris soin de croiser les couches, ce qui conduit à une couverture plus homogène et plus complète de la surface du substrat. Dans le cas des dépôts sur plaques peintes, aucun rinçage n'est effectué. Lorsque l'on imprègne les textiles, on prendra soin de les rincer délicatement avec de l'eau distillée pour drainer le surplus de nanoparticules. Après chaque cycle de vaporisation/rinçage on procède à un séchage à température ambiante pendant 15min, puis à un étuvage à 100°C pendant 1h.

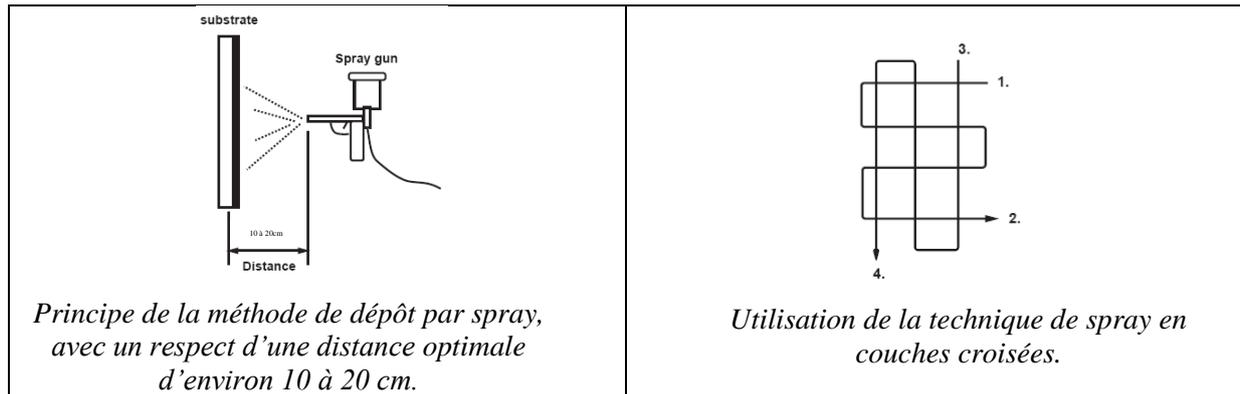


Figure 105 : Représentation schématique de la méthode de dépôt par spray, ainsi que de la méthode de passage du cône de diffusion selon un schéma spécifique.

La **Figure 106** montre, à titre d'exemple, un cliché MEB d'une plaque peinte après nébulisation de 3 couches successives de TiNT-WO₃ 4%. On peut observer, à faible grossissement une relative bonne homogénéité du dépôt, accompagnée d'une bonne dispersion des nanostructures photocatalytiques sur toute la surface de la plaque. Cependant, en augmentant le grossissement, on observe une agrégation des nanotubes sous forme de pelotes.

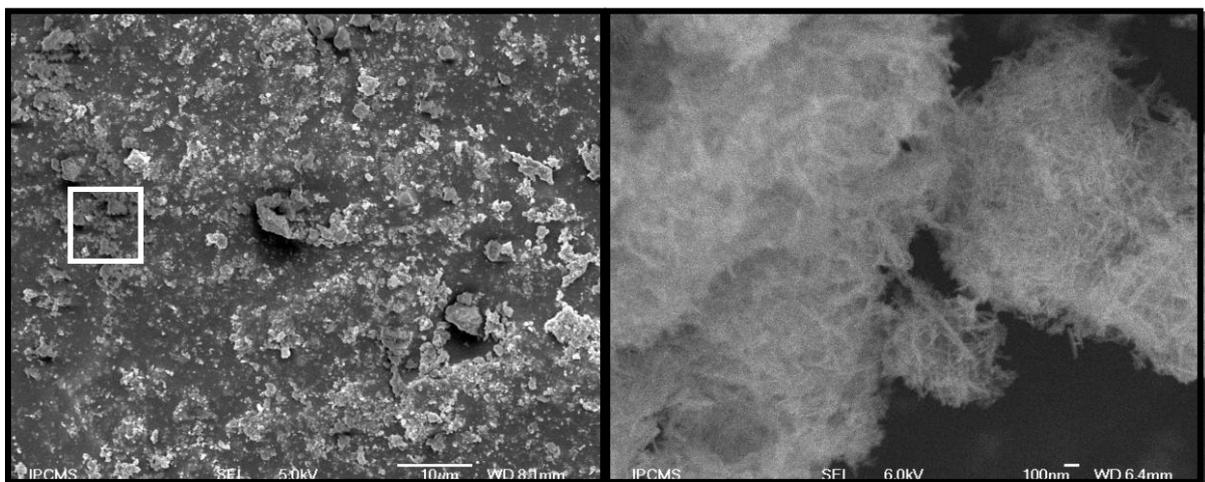


Figure 106: Clichés MEB d'une plaque peinte après 3 cycles successifs de vaporisation d'une suspension de TiNT-WO₃ 4% par spray.

De la même manière, la **Figure 107** présente les images MEB d'un échantillon de textile après trois cycles de pulvérisation successifs de la suspension contenant le catalyseur TiNT-WO₃ 4%. On peut déjà remarquer qu'avec cette technique, le dépôt de nanostructures tubulaires semble beaucoup plus homogène que par trempage ; il existe toutefois toujours de nombreux agrégats, en proportion cependant nettement moins importante qu'avec la technique par trempage. On arrive également à couvrir la quasi-totalité des fibres. On peut expliquer cette différence, que ce soit pour un dépôt sur fibres textiles ou sur plaques peintes par la pression apportée et nécessaire à la pulvérisation, permettant une aérosolisation de la suspension contenant les nanomatériaux photocatalytiques, ce qui conduit à une meilleure dispersion, à une évaporation du solvant mieux contrôlée et ainsi à une limitation du phénomène d'agglomération. Néanmoins, il faut veiller à maintenir une distance de vaporisation optimale, au risque soit d'augmenter de manière trop importante le cône de diffusion (pour des distances trop grandes), soit d'augmenter la condensation (pour des distances trop faibles).

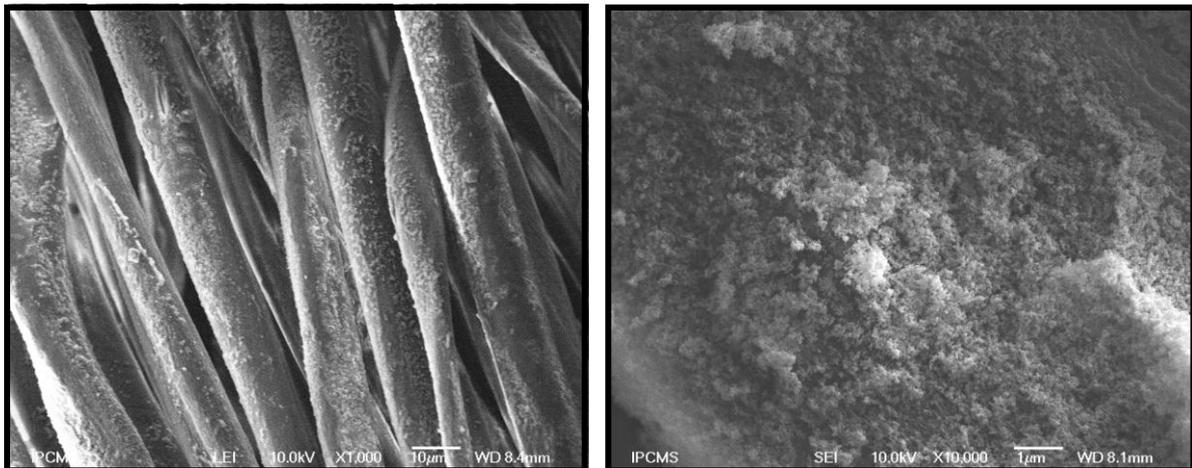


Figure 107: Images MEB d'un échantillon de textile après 3 cycles successifs de vaporisation d'une suspension de TiNT-WO₃ 4%.

De la même manière que pour les dépôts de nanocomposites unidimensionnels par vaporisation sur les plaques peintes, les mêmes problèmes d'agglomération des nanotubes sous forme de pelotes sont observés lors du dépôt sur les fibres textiles, même si macroscopiquement, on a l'impression d'un dépôt homogène et régulier. Ce phénomène d'agglomération semble moins évident pour le dépôt des nanoparticules TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile en utilisant cette même technique de dépôt par vaporisation (**Figure 108**).

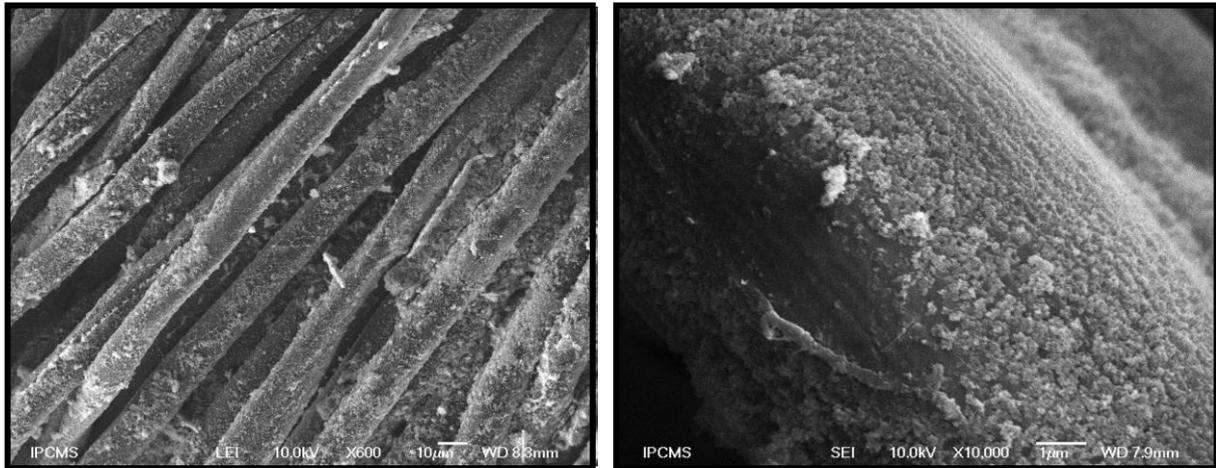


Figure 108 : Images MEB d'un échantillon de textile après 3 cycles successifs de vaporisation d'une suspension de TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile (CTAB).

Récapitulatif

Nous avons vu, en comparant dans nos conditions expérimentales les deux techniques de dépôt par trempage et par vaporisation que :

- Il n'est pas possible d'obtenir un dépôt non aggloméré, quelle que soit la technique employée (surtout marqué pour les matériaux composites $TiNT-WO_3$ 4%), même si l'on observe un dépôt macroscopique homogène et régulier. Cela vient probablement du fait que les nanotubes de titanates ont, de par l'existence d'interactions spécifiques, la propriété de s'agglomérer naturellement sous forme de pelotes.
- Pour des nanoparticules de TiO_2 de morphologie classique granulaire, la technique de dépôt par vaporisation semble être la plus adéquate, que ce soit pour un dépôt sur plaques peintes (non présenté ici) ou sur fibres textiles.

➤ Dépôt selon la method layer-by-layer ou LbL

Cette méthode de construction de films photocatalytiques a été optimisée, tout particulièrement pour les nanomatériaux à base de nanotubes de titanates, au vu des résultats non concluants obtenus par les techniques de trempage et de vaporisation, afin d'obtenir un dépôt homogène, régulier et non aggloméré de ces nanostructures principalement sur des fibres textiles.

○ **Matériel, solution de polyélectrolyte et construction des films**

La réalisation de la solution de polyélectrolyte ainsi que la détermination de sa concentration ont été effectuées d'après les informations présentes dans la littérature ^[221] en gardant à

l'esprit l'optimisation des contraintes facilité/coût de mise en œuvre. Nous avons, dans notre cas, opté pour l'utilisation du polyéthylène imine (PEI⁺), qui est un polymère de coût modéré présent sous forme cationique en solution. L'unité monomérique est représentée sur la **Figure 109** :

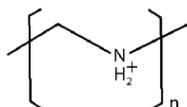


Figure 109 : Motif monomérique de polyéthylène imine portant une charge positive sur le doublet de l'azote.

La gamme de concentration utilisée dans la littérature est en générale comprise entre 0.5 et 10g/L. Dans notre cas la tortuosité et l'irrégularité naturelle du substrat fibreux va naturellement conduire à un accès plus délicat de la solution à la totalité des zones à couvrir que dans le cas d'un substrat plan. Pour ce faire, nous avons choisi une concentration en polyélectrolyte élevée de 8g/L de PEI.

Parallèlement, nous avons utilisé une suspension de nanotubes de titanates dans un mélange eau/éthanol (50:50) dont le pH est rectifié à 9, ce qui découle directement des mesures du point isoélectrique et de la détermination, par mesures de potentiels zêta, de zones dans lesquelles l'agglomération de ces nanomatériaux est nettement limitée (*cf. chapitre VI.3.3*). De plus, étant données les valeurs des points isoélectriques de 5.6 et 3.4 respectivement pour TiNT-H et TiNT-WO₃ 4%, l'ajustement à pH=9 résulte en l'obtention de surfaces chargées négativement. Ceci est tout à fait compatible avec la charge positive du PEI⁺ en solution, en accord avec le concept de la succession et de l'alternance de couche de charges opposées. Ainsi, comme représenté sur la **Figure 110**, on aura une alternance entre des couches chargées positivement, constituées de polyélectrolyte cationique PEI⁺ et des couches anioniques (chargées négativement), constituées par le nanocomposite TiNT-WO₃ à pH=9. Entre l'adsorption de chaque couche de charges opposées, on effectue un rinçage à l'eau, afin d'éliminer l'excédent d'espèces anioniques ou cationiques qui ne serait pas fixé fortement à la surface. La construction couche par couche de tels films conduits ainsi à des dépôts d'épaisseur nanométrique et procure par conséquent une excellente tenue et résistance à l'érosion du système, tout en apportant une grande flexibilité et une modulation de mise en œuvre ^[221].

[221] G. Decher, J.B. Schlenoff, *Multilayer thin films sequential assembly of nanocomposite materials*, Wiley-VCH Eds, Weinheim, Germany, **2003**, 524 pages

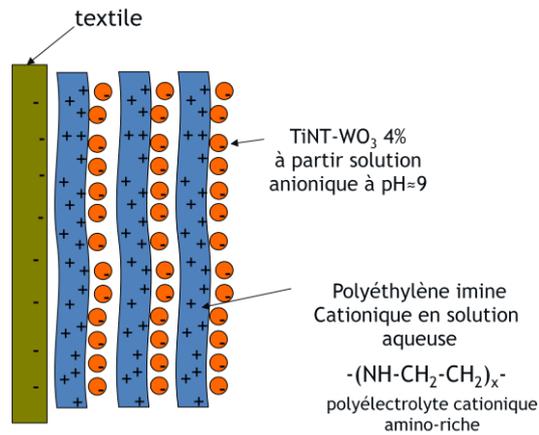
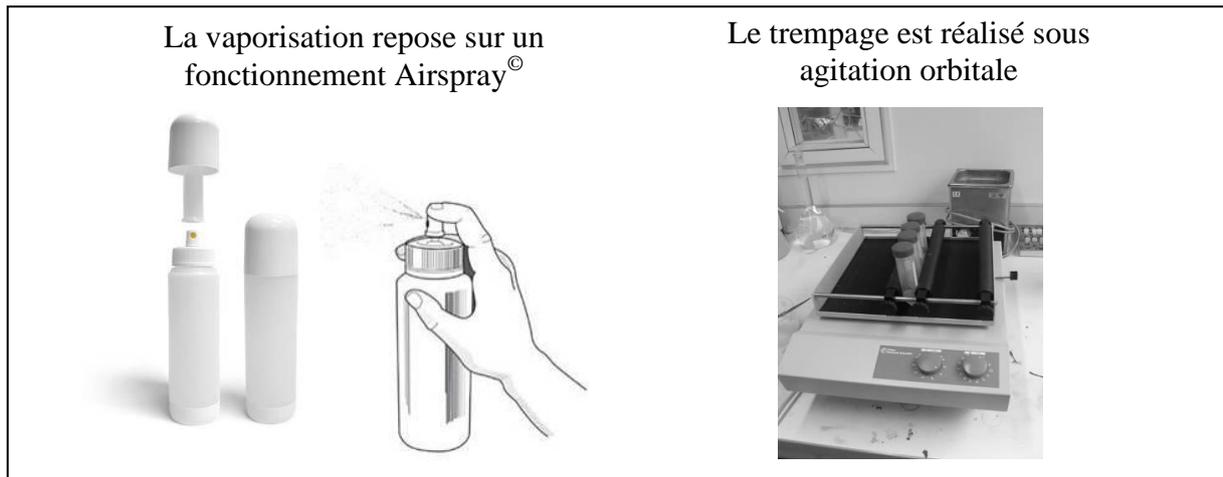


Figure 110 : Schéma de la construction d'un film de nanoparticules photocatalytiques par la méthode LbL.

Deux techniques de dépôt de couches successives et de construction des films de nanoparticules déjà évoquées précédemment ont été utilisées : la vaporisation et le trempage (**Figures 111**).



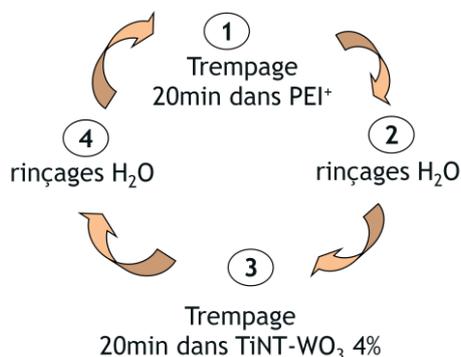
Figures 111 : Schéma et illustration des deux techniques utilisées lors de la construction d'un film multicouches de nanoparticules.

○ **Le trempage pour la construction de films multicouches**

Nous avons utilisé la technique de trempage du textile en commençant soit par la solution anionique de nanocomposites ajustée à pH=9, soit par la solution cationique de polyélectrolyte (PEI⁺), suivi ensuite des trempages en alternance dans chacune des deux solutions de charges opposées, pour construire le film nanostructuré.

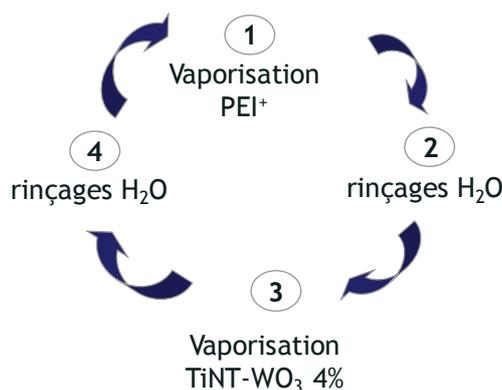
Mode opératoire : les trempages sont réalisés dans deux cristallisoirs différents (un pour chaque solution) sous agitation orbitale, permettant une agitation légère de la solution ou de la suspension de nanotubes (pour éviter au maximum la décantation) tout en permettant un con-

tact constant avec le substrat textile. La première couche est suivie d'une étape de compression du textile à l'aide d'un rouleau en caoutchouc, ce qui va forcer mécaniquement le contact avec les fibres. La durée de trempage pour chaque phase est de 15min, suivie de rinçages abondants à l'eau distillée du textile imprégné pour éliminer, par écoulement, le maximum de composés non adsorbés. L'ensemble des étapes successives est résumé ci-dessous :



o La vaporisation de nanoparticules pour la construction de films multicouches

La vaporisation repose sur l'utilisation d'une cartouche sous pression de type Airspray[®], c'est-à-dire que nous avons utilisé des nébuliseurs commerciaux, pour lesquels la mise sous pression s'effectue à l'aide d'un système de pompage manuel avant utilisation. La pression de travail dans les flacons diminue au fur et à mesure de la vaporisation, permettant une durée de pulvérisation exploitable d'environ 20 secondes, nettement suffisant pour couvrir des surfaces entre 4 et 50 cm².



Mode opératoire : Nous avons utilisé alternativement i) une solution de PEI (8g/L) contenue dans un nébuliseur Airspray[®], et ii) une suspension de nanotubes de titanates ajustée à pH=9 (1g/L, dans un mélange eau/éthanol 50:50) contenue dans un second nébulisateur Airspray, pour construire les films photocatalytiques. Entre chaque étape, le textile est comme précédemment abondamment rincé à l'eau distillée pour drainer le surplus de particules ou de PEI. Le dépôt de la première couche de polyélectrolyte est aussi suivi d'une étape de compression

du textile à l'aide d'un rouleau en caoutchouc qui va forcer mécaniquement le contact avec les fibres.

La **Figure 112** montre un exemple de construction de 5 couches de TiNT-WO₃ 4% par la méthode layer-by-layer sur un textile militaire (50% polyamide / 50% coton) utilisant la technique de vaporisation des couches successives. Nous avons pu observer que les fibres sont totalement recouvertes et d'une façon assez homogène par un réseau de nanostructures unidimensionnelles enchevêtrées. Cette technique semble aussi apporter une homogénéité dans l'épaisseur du dépôt, d'ordre de grandeur sub-micrométrique et procurer une bonne tenue des photocatalyseurs à la surface de la fibre textile. Cette bonne tenue mécanique a été vérifiée qualitativement par friction mécanique du textile fonctionnalisé avec les doigts et confirmée par les images MEB obtenues après frottement. De plus, aucune trace visuelle blanchâtre, due à un dépôt inhomogène ou d'épaisseur trop importante, n'a été observée (**Figure 113**), montrant que la couche fonctionnelle photocatalytique est très finement déposée.

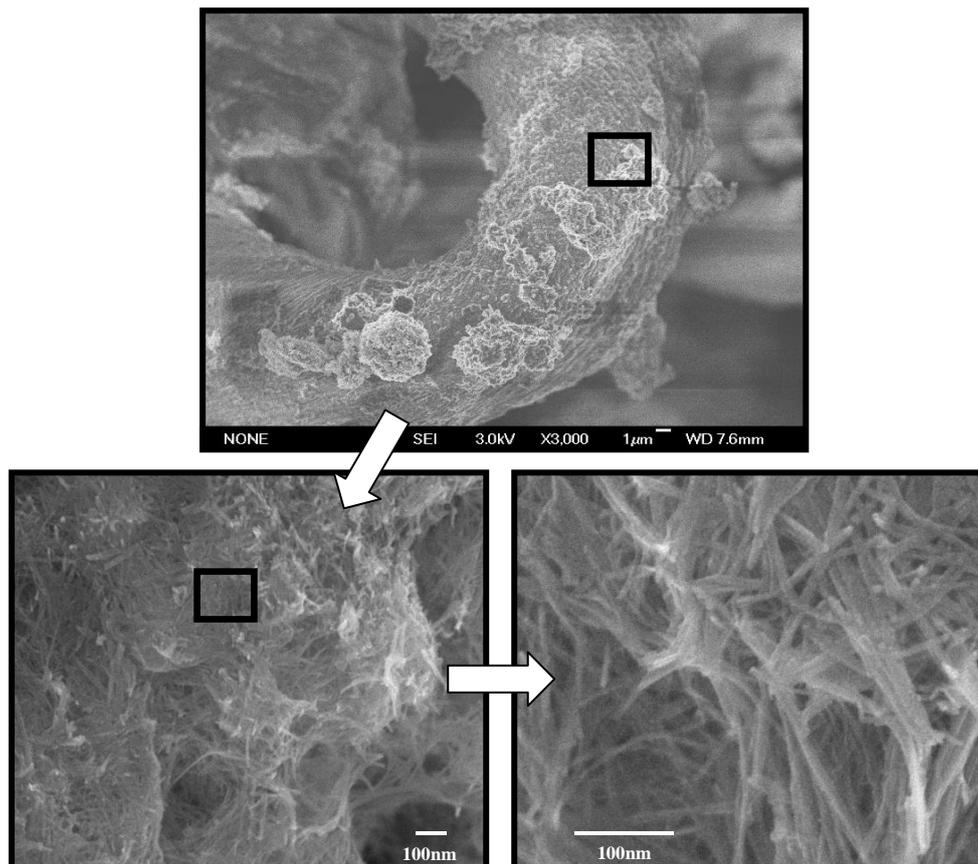


Figure 112: Clichés de microscopie électronique à balayage de 5 couches successives de TiNT-WO₃ 4% déposées par vaporisation par la méthode LbL sur un échantillon de textile.



Figure 113 : Aspect visuel d'un textile après 5 couches successives de TiNT-WO₃ 4% déposées par vaporisation par la méthode LbL sur un échantillon de textile.

On a cependant noté que les quantités de photocatalyseur nécessaires pour un dépôt LbL sont relativement importantes. De plus, comme une perte de photocatalyseur est à prévoir, principalement due au drainage de l'excédent de nanoparticules, cette technique n'est donc raisonnablement envisageable que si l'on dispose d'une quantité de photocatalyseur relativement importante. Remarquons cependant, comme avantage indéniable, que cette technique permet de fonctionnaliser des surfaces importantes, de façon relativement homogène et fine.

La quantité de photocatalyseur déposée sur le textile par la technique LbL, équivalente que ce soit par trempage ou vaporisation, est croissante avec le nombre des couches déposées, et varie de quelques centaines de microgrammes à 3mg de matériau pour 10 couches successives (0.7mg/cm²).

- *Tous les textiles ainsi préparés par les différentes méthodes et constitués d'un nombre de couches défini sont séchés à température ambiante pendant 15h puis 1h à 100°C. Tous les échantillons sont taillés en portions d'environ 2*2cm et conservés avant test dans un sac Ziploc[®] à l'abri de la lumière.*

2.3) Caractérisations de surface des dépôts LbL sur textiles

La méthode layer-by-layer de construction d'un film de nanostructures unidimensionnelles sur un textile est un procédé plus innovant et novateur que le trempage ou encore la pulvérisation de particules photocatalytiques en suspension simple. Nous nous sommes ainsi attardés à caractériser, plus en détail, la surface de ces textiles multicouches, en particulier par spectroscopie de photoélectrons X et par des mesures d'angle de contact.

➤ Caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'échantillon de textile que nous avons reçu et exploité est un échantillon ennobli, c'est-à-dire que ce textile a été modifié par le fournisseur à partir d'un textile brut, par un traitement rendant la surface à la fois oléo- et hydrophobe. La société ne pouvant divulguer la composition de surface, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X pour déterminer les éléments superficiels présents sur le textile.

L'échantillon de textile nu, *i.e.* sans dépôt de matériaux photocatalytiques, a tout d'abord été analysé par XPS. Nous avons ainsi détecté, sur le spectre général présenté sur la **Figure 114**, en plus du carbone et de l'oxygène, une proportion d'azote non négligeable résultant du polyamide constituant en partie le textile. Nous devons ainsi tenir compte de cette contribution dans l'analyse de surface après construction du film multicouches de nanocomposites TiNT-WO₃ 4%.

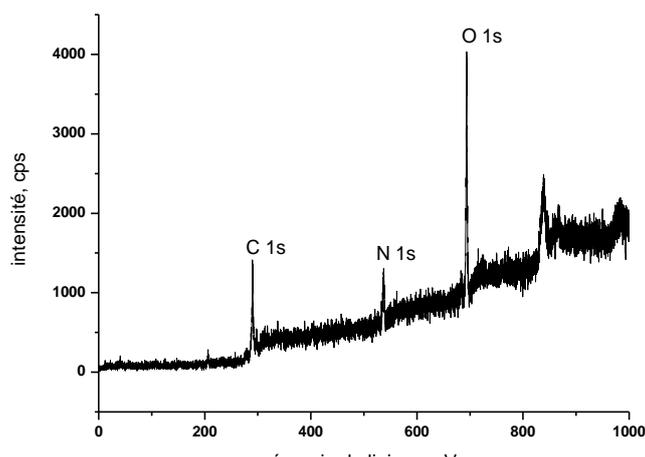
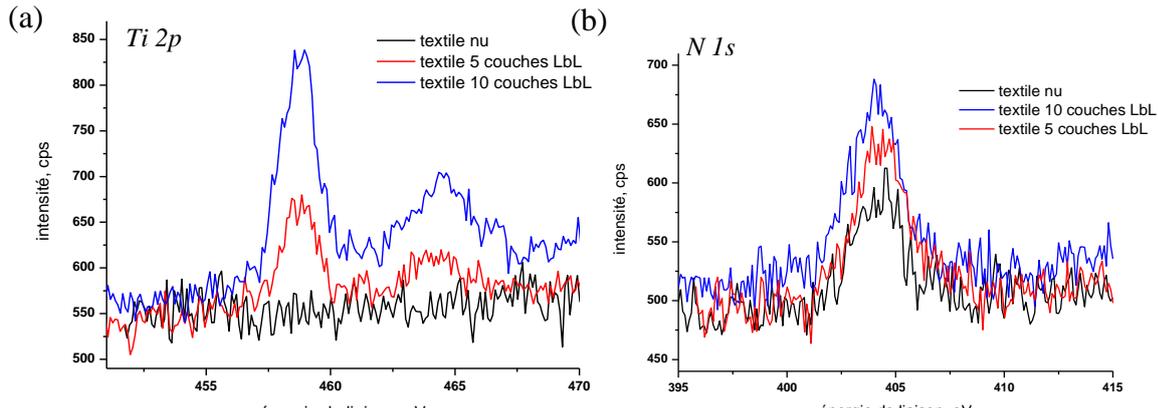


Figure 114 : Spectre XPS général du textile (coton polyamide 50:50) nu, tel que livré par le fournisseur.

Pour apprécier le dépôt multicouches, nous nous sommes focalisés plus spécifiquement sur deux zones énergétiques des spectres XPS :

- i) la zone énergétique de liaison du titane Ti 2p, résultant de la présence de nanotubes de titanates,
- ii) la zone énergétique de liaison de l'azote N 1s, présente de par le polyélectrolyte PEI en plus du polyamide.

Les **Figures 115** présentent les spectres XPS comparés du titane Ti2p (a) et de l'azote N1s (b) des échantillons de textile nu sans photocatalyseur et ceux des textiles fonctionnalisés avec 5 et 10 couches de TiNT-WO₃ 4%.



Figures 115: Spectres XPS correspondant à la zone énergétique du Ti 2p (a) et de N 1s (b) obtenus sur textile nu et après dépôt de 5 et 10 couches de TiNT-WO₃ 4% par la méthode LbL.

On peut tout d'abord remarquer que les spectres réalisés sur les deux échantillons composés de cinq et dix couches de TiNT-WO₃ 4% présentent un doublet que l'on peut attribuer au titane Ti⁴⁺, à des énergies de liaison de 458.9eV et 464.6eV, ces énergies étant légèrement différentes ($\Delta E = +0.4\text{eV}$) par rapport à celles obtenues classiquement pour le Ti⁴⁺, témoignant d'une modification de l'environnement chimique due à la présence du PEI. On observe, par ailleurs, une augmentation en intensité de ce doublet en fonction du nombre de couches. Il y a donc bien une quantité croissante de matériau photocatalytique déposée, avec l'augmentation du nombre de couches successives. Parallèlement, nous avons aussi constaté une augmentation du signal correspondant à l'azote, à une énergie de liaison de 404.2eV, visualisant l'augmentation en quantité de polyéthylène imine déposé. Globalement, on peut suivre par XPS l'augmentation de matière en fonction du nombre de couches déposées. Différents auteurs ont aussi utilisé cette méthode d'analyse pour étudier la construction de films de polyelectrolytes. *Chen et McCarthy* ^[222] ont étudié le dépôt de poly(styrène sulfonate) PSS et poly(allyl hydrochlorique) PAH sur du poly(éthylène téréphtalate) (PET) et ont utilisé les raies N 1s et S 1s pour déterminer les concentrations relatives en PSS et PAH, ainsi que le nombre de strates dans le film multicouches créé. Ils ont ainsi pu montrer l'augmentation de la quantité d'azote et de soufre au sein du film en fonction du nombre de couches déposées.

➤ Mesures d'angles de contact

La mesure de l'angle de contact entre une goutte d'un liquide donné et son support nous informe sur les interactions entre le support et le composé en contact. En particulier, lorsqu'une surface est recouverte de TiO₂, un phénomène de superhydrophilicité photo-induite a été ob-

[222] W. Chen, T. McCarthy, *Macromol.* 30 (1997) 78

servée [223]. Ce phénomène tend à rendre la surface de plus en plus hydrophile sous effet de la lumière absorbée, et étale une goutte d'un liquide aqueux sur une surface, pouvant entraîner l'angle de contact à tendre vers zéro. Ce phénomène est très visible sur un substrat photocatalytique plan, par exemple lorsque le photocatalyseur est finement déposé sur une lame de verre ou une galette d'ITO [224]. Concernant ce même phénomène sur un support textile, peu de travaux sont référencés. Généralement, on trouve des travaux effectués sur un textile modifié en utilisant le greffage de polymère à la surface des fibres, rendant cette surface soit hydrophile [225] soit hydrophobe [226]. Les travaux portant sur le dépôt de nanoparticules de TiO₂ sont généralement axés sur l'obtention de propriétés "anti-salissures" ou antibactériennes. Sur la base d'études préliminaires et plus particulièrement sur les travaux d'électrochimie de Sakai [227], un mécanisme sous irradiation UV-A a été proposé et schématisé sur la **Figure 116**.

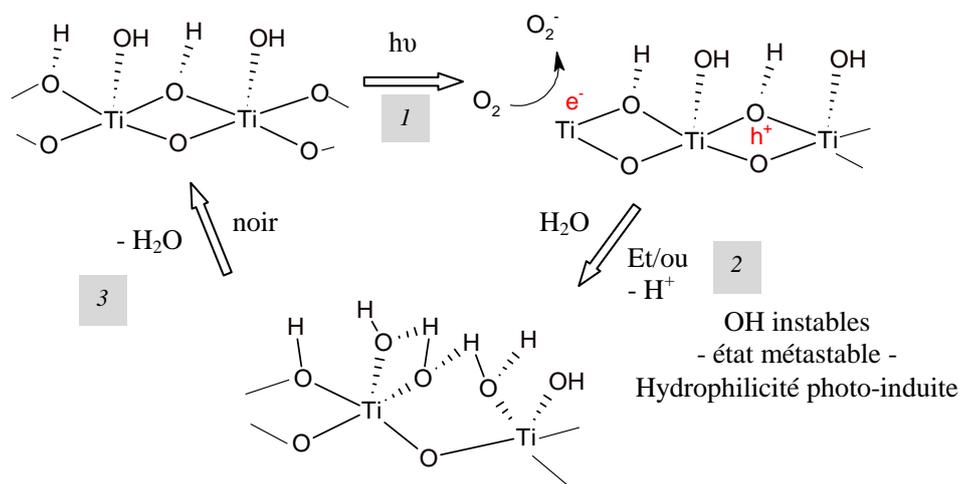


Figure 116: Mécanisme proposé par Sakai et al d'hydrophilicité photoinduite.

Les trous photogénérés dans l'ensemble de la particule de TiO₂ diffusent à la surface jusqu'au niveau des sites d'oxygène superficiels. La plupart des trous sont consommés pour réagir avec la matière organique ou les molécules d'eau adsorbées, produisant des radicaux hydroxyles. De par la formation de liaisons hydrogène entre des groupements hydroxyles coordonnés au titane et l'hydrogène de groupements hydroxyles voisins, on arrive à la rupture de liaisons entre les ions Ti⁴⁺ et l'oxygène de la maille cristalline pour former de nouvelles liaisons, ren-

[223] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, R. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431

[224] V. Rico, C. Lopez, A. Borrás, J.P. Espions, A.R. Gonzalez-Elipé, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90 (2006) 2944

[225] S. Li, S. Zhang, X. Wang, *Langmuir* 24 (2008) 5585

[226] S. A. Brewer, C. R. Willis, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6450

[227] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3023

nant la surface hydrophile. Un deuxième mécanisme fait intervenir directement les trous photogénérés en brisant les liaisons entre les ions Ti^{4+} et l'oxygène de la maille cristalline par coordination avec les molécules d'eau au niveau des sites du titane. Ces molécules d'eau coordonnées peuvent éliminer un proton pour compenser les charges, et forment ainsi de nouveaux groupements OH, augmentant ainsi la présence de ces groupes hydroxyles. D'après *Sakai et al* ce mécanisme est minoritaire.

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées à l'Institut Universitaire de Technologie (Forbach, France, Université Paul Verlaine de Metz) en collaboration avec D. Robert et N. Chaoui. Les tests ont été réalisés en utilisant de l'eau distillée pour apprécier le phénomène d'hydrophilicité photo-induite à la surface du textile. Les résultats sont indiqués i) par des clichés photographiques de la goutte d'eau sur le textile et pour différentes durées d'illumination solaire avec l'indication de l'angle de contact correspondant et, ii) par l'évolution graphique de l'angle de contact en fonction de la durée d'illumination solaire.

Les résultats des mesures d'angles de contact, sous illumination solaire, entre une goutte d'eau et un textile imprégné par la méthode LbL avec 10 couches soit de P25, soit de TiNT-WO₃ 4% et comparés à ceux obtenus sur un textile nu sont présentés sur les **Figure 117** et **Figure 118**.

Plusieurs observations se dégagent de ces mesures :

- ✓ La diminution progressive de l'angle de contact de la goutte d'eau sous illumination solaire artificielle sur le textile nu montre un phénomène d'évaporation due à l'échauffement de la lampe (environ 40°C).
- ✓ Tous les textiles après dépôt de photocatalyseur (illuminés) ont montré une diminution de l'angle de contact plus importante que celle observée sur le textile sans photocatalyseur (illuminés).
- ✓ Le matériau TiNT-WO₃ 4%, par ailleurs le plus actif pour l'élimination du DES sous flux sous illumination solaire a montré une cinétique de diminution de l'angle de contact plus rapide que le catalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa). Dans ce cas, l'étalement de la goutte est plus rapide en raison du phénomène d'hydrophilicité photo-induite sous illumination solaire.
- ✓ En augmentant le nombre de couches déposées de 5 à 10, on observe une diminution plus rapide de l'angle de contact.

Ces mesures n'entrent certes pas directement dans le contexte de l'étude de la décontamination d'agents toxiques mais caractérisent le textile en montrant l'effet du photocatalyseur déposé sous illumination solaire. Ainsi selon la réponse du textile sous illumination solaire en termes d'angle de contact avec la goutte d'eau, on peut avoir une idée du photocatalyseur le plus actif sous illumination solaire.

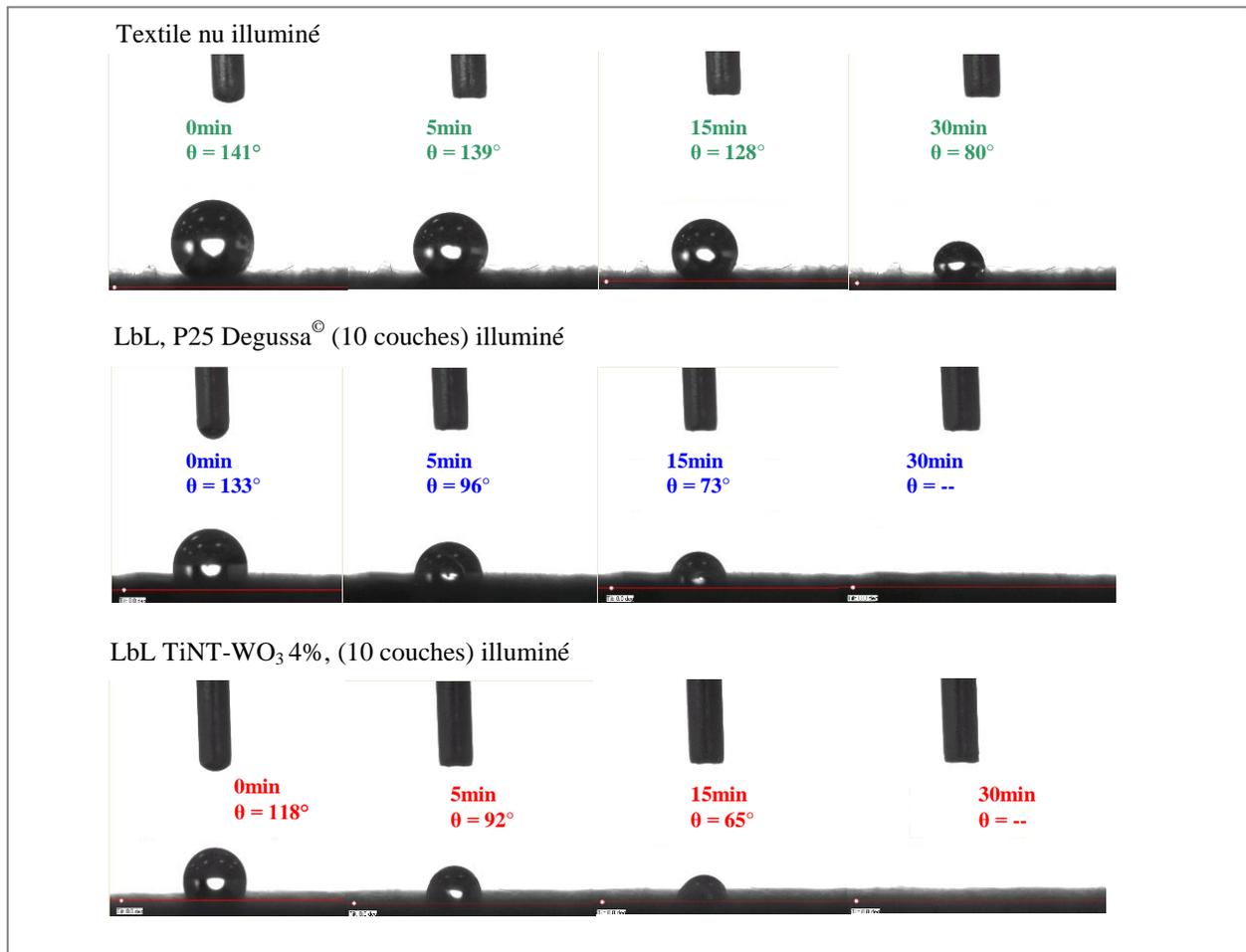


Figure 117 : Clichés numériques des expériences de mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau sur textile nu, textile imprégné par la méthode LbL avec 10 couches, soit de P25 Dégussa soit de TiNT-WO₃ 4% pour une durée d'illumination solaire variant de 0 à 30min.

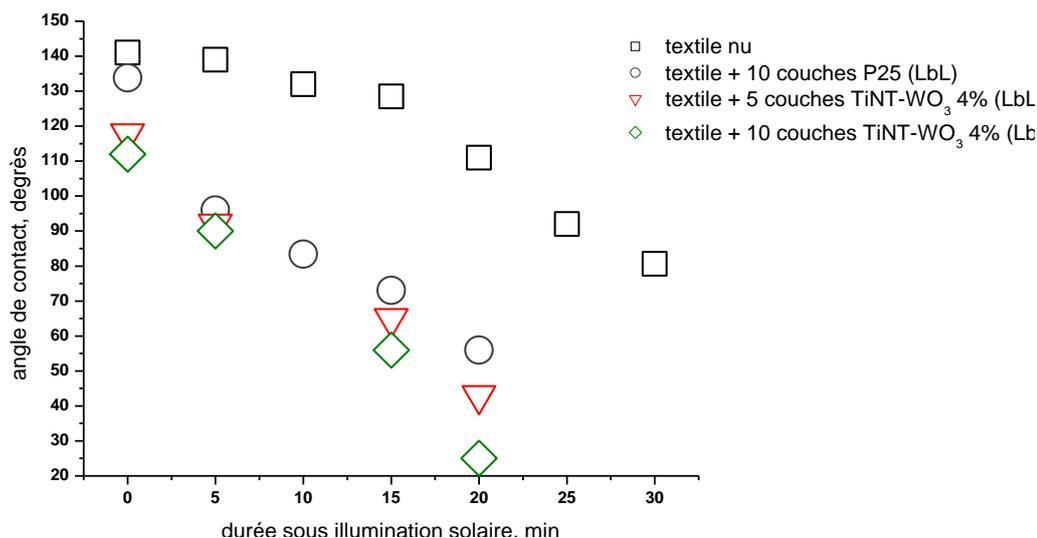


Figure 118: Evolution de l'angle de contact de la goutte d'eau sur textile nu, textile imprégné par la méthode LbL avec 5 et 10 couches de TiNT-WO₃ 4% et avec 10 couches de TiO₂ P25 (Dégussa) en fonction de la durée sous illumination solaire.

3) Résultats des tests d'auto-décontamination des substrats photocatalytiques

Dans cette étude, nous nous focaliserons surtout, en laboratoire, sur les propriétés auto-décontaminantes des substrats fonctionnalisés, plaques ou textiles, vis-à-vis du diméthylméthylphosphonate (DMMP) déposé sous forme de microgouttes de façon normalisée à raison de 10g/m² ; en effet, vu que le DES est beaucoup plus volatil que le DMMP, il est nettement moins représentatif des conditions de persistance de gouttelettes d'agents chimiques sur un substrat. De plus, des tests préliminaires de dépôt de microgouttelettes de DES sur les deux types de substrats fonctionnalisés ont révélé la difficulté de suivre précisément une cinétique d'élimination, en raison de l'évaporation trop rapide du DES. Par la suite, les fonctionnalisations de substrats réalisées avec les nanomatériaux photocatalytiques les plus performants ont été testés en conditions réelles au CEB (centre d'études du Bouchet), directement avec l'ypérite.

Les résultats de décontamination photocatalytique du DMMP sur les plaques ou textiles photocatalytiques ne seront pas exprimés ici en pourcentage d'abattement, mais en terme de diminution de la concentration, après extraction, en fonction de la durée d'irradiation sous une lampe solaire artificielle. On parle de disparition de l'élément toxique présent à la surface du substrat, l'objectif étant d'éradiquer la menace au contact direct. La concentration de réf-

rence a été définie comme la quantité de DMMP extraite du substrat photocatalytique au temps zéro, c'est-à-dire avant de mettre en œuvre l'illumination solaire artificielle. Une attention importante a été portée à la discrimination entre élimination photocatalytique de l'agent chimique ou du simulant et l'évaporation de celui-ci. Pour ce faire, des tests "blanc" ont été menés en parallèle de façon systématique. Ces tests "blanc" sont de deux types, (i) suivi de l'évolution de la concentration en agent chimique extraite du substrat photocatalytique non illuminé et (ii) suivi de l'évolution de la concentration en agent chimique extrait du substrat sans photocatalyseur mais illuminé.

Dans tous les cas, ces tests de décontamination ont été réalisés selon un protocole standard. Dans un premier temps, nous verrons ainsi les résultats des tests de décontamination normalisés OTAN sur les plaques peintes en contact avec des microgouttes de DMMP. Nous aborderons ensuite, plus en détail pour le même simulant DMMP, les résultats des tests de décontamination des textiles avec TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile, et enfin les résultats de décontamination des textiles avec TiNT-WO_3 4%. Dans ce dernier cas, le cas réel (concret) de la décontamination de ces textiles fonctionnalisés avec le composite TiNT-WO_3 4% vis-à-vis de gouttelettes d'ypérite sera présenté.

3.1) Tests préliminaires sur plaques peintes / mise en évidence des phénomènes d'évaporation

Ces premiers tests sont, comme nous en avons relevé l'importance, destinés à dégager la contribution de l'efficacité photocatalytique des matériaux synthétisés de celle liée à l'évaporation des gouttelettes d'agent chimique.

L'évaporation du toxique existe toujours sur le substrat nu et doit être pris en compte dans l'efficacité de décontamination. Ce phénomène est généralement beaucoup plus important en laboratoire sous une lampe simulant la lumière solaire qu'en conditions réelles sous illumination solaire directe (à moins, bien évidemment d'être sous des climats très chauds !). La **Figure 119** montre l'évolution de la concentration en DMMP après extraction des plaques nues en fonction de la durée sous illumination, c'est-à-dire avec les microgouttes déposées sur les plaques sans photocatalyseur, en comparaison avec les plaques recouvertes avec TiNT-WO_3 4% après 20min d'illumination solaire, et ce pour différents essais. Pour cet exemple préliminaire de comparaison, les dépôts ont été réalisés selon la méthode simple et classique de vaporisation d'une suspension unique.

Ces tests montrent tout d'abord une bonne répétabilité des extractions de DMMP avec un écart entre les résultats d'environ 10% relatif. On peut également remarquer sur la **Figure 119** qu'une fraction de DMMP va disparaître même sans illumination, correspondant à une évaporation naturelle du produit à l'air. Bien évidemment cette évaporation est encore augmentée sous l'effet de l'échauffement de la lampe. Enfin, sur les plaques fonctionnalisées avec le photocatalyseur, la totalité du DMMP est éliminée au bout de 20min sous illumination solaire. Dans ce dernier cas, l'activité photocatalytique est certainement sous-estimée.

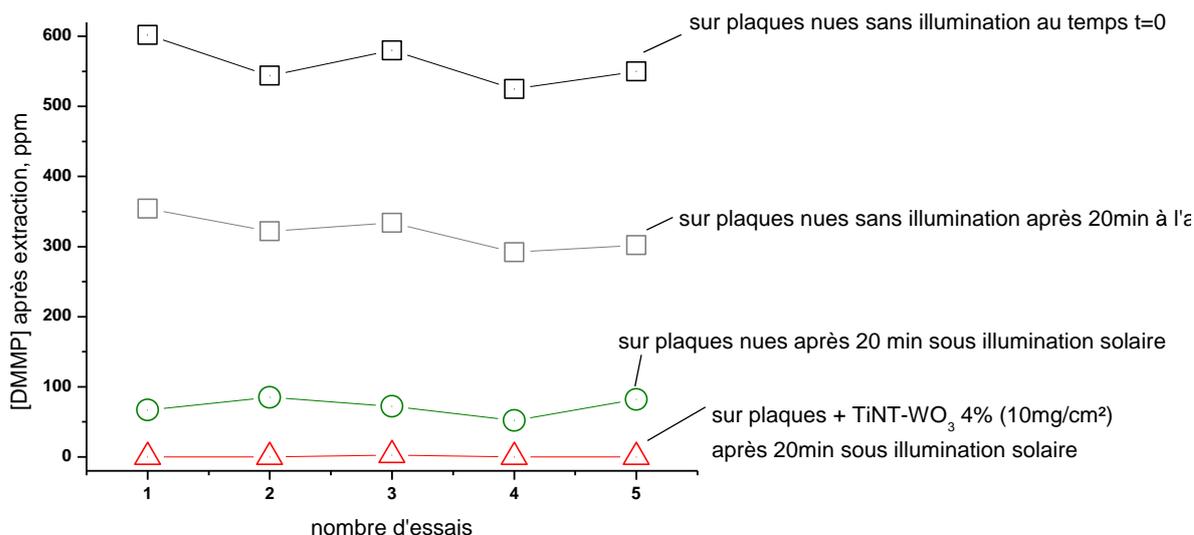


Figure 119 : Concentration en DMMP après extraction des plaques selon différents paramètres d'analyse après 20min sous illumination solaire artificielle. Les dépôts ont été réalisés selon la méthode classique de vaporisation (3 couches vaporisées).

La **Figure 120** présente l'évolution de la concentration en DMMP extraite des plaques recouvertes soit de TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant, soit du matériau TiNT-WO₃ 4%, en fonction de la durée d'illumination solaire artificielle.

Ces courbes permettent de mettre en évidence que, sans photocatalyseur mais sous illumination, il y a disparition progressive du DMMP jusqu'à élimination totale après 60min d'illumination. Ce phénomène est dû à l'évaporation progressive du DMMP, liée à l'échauffement de la lampe comme le prouve la comparaison avec les plaques recouvertes de photocatalyseur mais sans illumination, pour lesquelles l'évaporation est plus lente. L'évolution de la concentration en DMMP sur les plaques fonctionnalisées soit avec TiO₂ anatase/rutile soit avec TiNT-WO₃ 4% a montré une disparition progressive du simulant plus rapide que sur les plaques sans photocatalyseur, puis totale après 25 et 15min respectivement. Dans ces deux cas, on met bien en évidence une élimination du réactif par photocatalyse, largement prédominante par rapport à l'évaporation naturelle. Notons que, dans cet exemple, les

plaques ont été fonctionnalisées de manière standard en utilisant la méthode classique de vaporisation d'une suspension contenant les nanomatériaux (3 couches vaporisées).

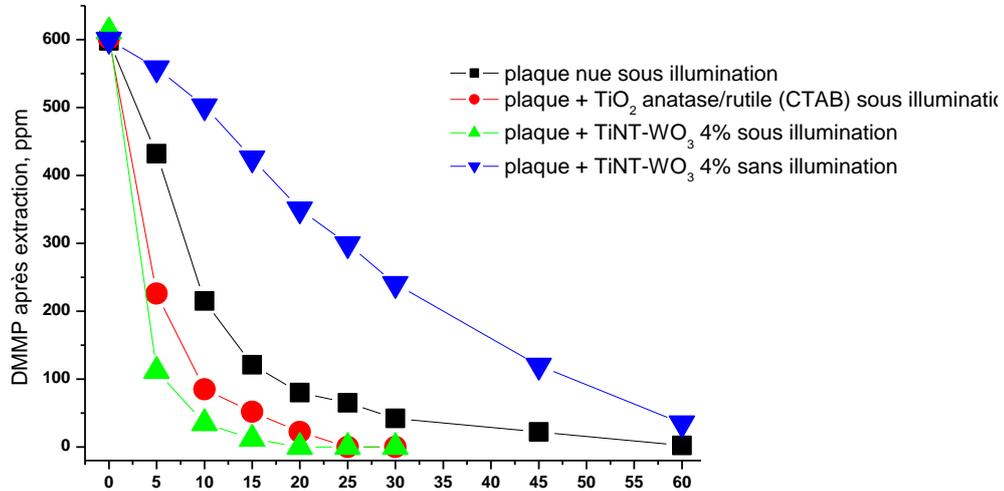


Figure 120 : Evolution de la concentration en DMMP sur plaques peintes nues et fonctionnalisées après extraction en fonction de la durée sous illumination solaire artificielle. Tous les dépôts ont été réalisés par la méthode classique par vaporisation (TiO_2 :10mg/cm²).

3.2) Tests de décontamination sur textiles

Une partie plus détaillée de cette étude a été consacrée à l'auto-décontamination de textiles fonctionnalisés avec les deux types de matériaux synthétisés dans cette étude, et plus précisément les photocatalyseurs de phases mixtes anatase/rutile utilisant le CTAB comme structurant et les nanostructures unidimensionnelles à base de nanotubes de titanates TiNT-WO₃ 4%.

➤ Résultats obtenus sur les textiles fonctionnalisés avec les photocatalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile

Etant donné que la panoplie de paramètres modulables est extrêmement vaste et aurait conduit à une étude paramétrique exhaustive coûteuse en temps, nous nous sommes restreint à étudier uniquement l'influence de certains paramètres, qui nous semblent les plus représentatifs, à savoir :

- L'influence de la nature de l'illumination, UV-A ou solaire.
- L'influence du rapport des phases anatase/rutile.

- L'influence du type de dépôt : vaporisation classique ou conduisant à la construction de films multicouches (LbL).

Influence de la nature de l'illumination, UV-A et solaire

Les dépôts ont été réalisés par la technique classique de vaporisation d'une solution unique contenant les nanoparticules en suspension. On peut ainsi observer de meilleures performances photocatalytiques du textile sous illumination solaire artificielle que sous illumination UV-A (**Figure 121**), pour arriver à une disparition complète de l'agent chimique au bout de 120min de réaction. Dans les mêmes conditions, une concentration résiduelle de 90ppm est encore détectée sous illumination UV-A. On peut donc faire le rapprochement avec les observations et conclusions dressées et issues du chapitre précédent (*cf. chapitre VII.2.2*) qui révélaient aussi une meilleure activité pour les mêmes matériaux sous illumination solaire dans le cas de la dégradation photocatalytique du DES sous flux.

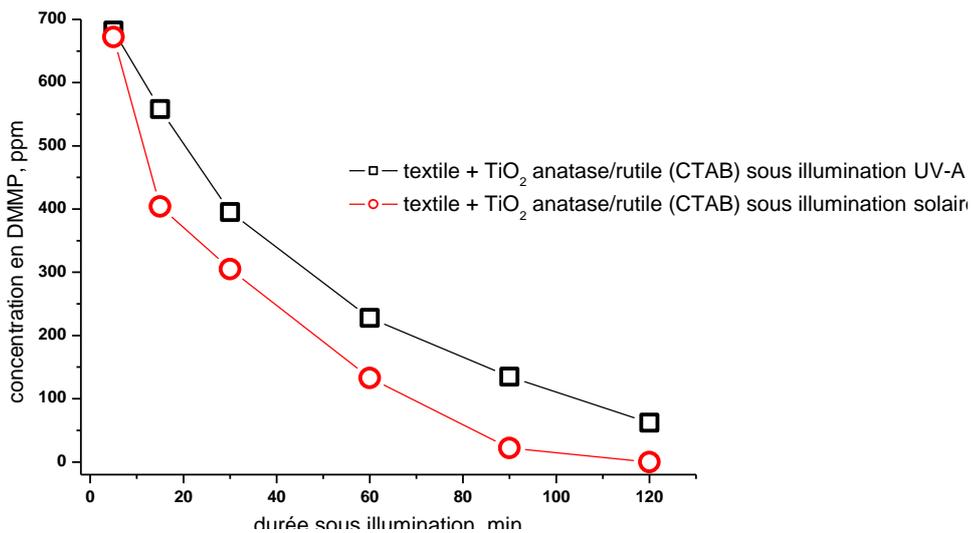


Figure 121: Comparaison de l'évolution de la concentration en DMMP extraite des textiles fonctionnalisés avec TiO_2 (CTAB) en fonction de la durée sous illumination UV-A et solaire. Dépôts réalisés par la méthode classique de vaporisation (TiO_2 : $4\text{mg}/\text{cm}^2$).

Influence du rapport des phases anatase/rutile

La **Figure 122** présente l'évolution de la concentration en DMMP extraite des textiles fonctionnalisés avec les différents matériaux de phases mixtes anatase/rutile préparés en utilisant les différents structurants/porogènes et comparés, en fonction de la durée sous illumination solaire artificielle, au textile fonctionnalisé avec TiO_2 P25. On note que les tests ont été effec-

tués dans les mêmes conditions de dépôt classique par vaporisation avec des quantités de photocatalyseurs déposées quasi-équivalentes.

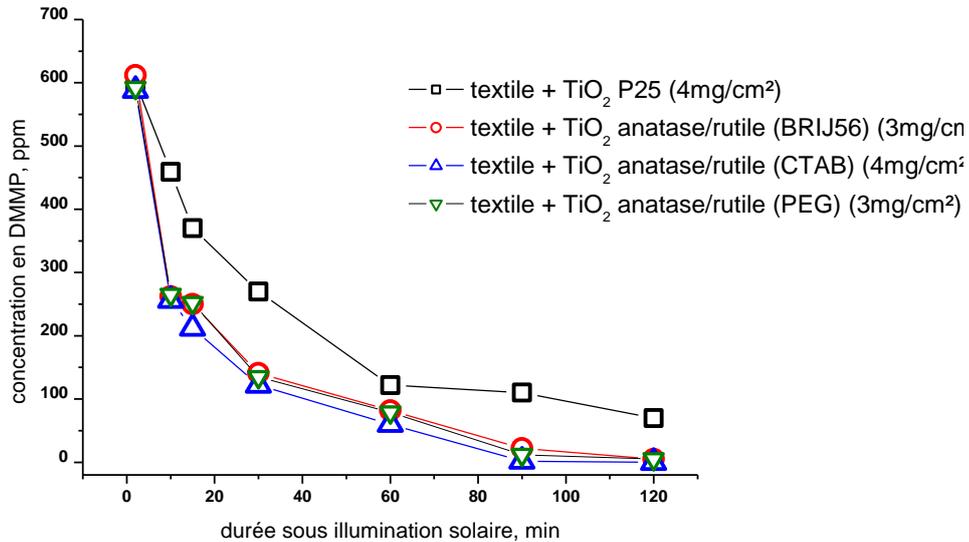


Figure 122: Comparaison de l'évolution de la concentration en DMMP extraite des textiles fonctionnalisés avec les photocatalyseurs TiO₂ de phases anatase/rutile et avec TiO₂ P25 (Dégussa), en fonction de la durée sous illumination solaire. Dépôt par vaporisation classique.

Le catalyseur commercial TiO₂ P25 (Dégussa) a montré, après extraction, un maximum de 85% d'élimination du DMMP sous illumination solaire après 2h. Tous les photocatalyseurs TiO₂ de phases mixtes anatase/rutile ont quant à eux montré une élimination totale (100%) du simulant au bout de 90min d'illumination environ. Comme il a déjà été observé lors de la dégradation photocatalytique du DES sous flux et sous illumination solaire, le catalyseur référence P25 présente les performances photocatalytiques les moins intéressantes.

Influence du type de dépôt : vaporisation classique ou conduisant à la construction de films multicouches (LbL)

On remarque, d'après la **Figure 123**, qui compare les 2 méthodes de dépôt du catalyseur référence TiO₂ P25 (Dégussa), que le dépôt selon la méthode couche par couche ou LbL (10 couches) conduit à une meilleure activité d'élimination du DMMP, ceci, rappelons le, pour des quantités déposées environ 5 fois moins importantes.

On peut insister sur le fait que la quantité de photocatalyseur déposé selon la méthode LbL, consistant en une vaporisation successive de couches ioniques de PEI⁺ et de photocatalyseur de charge opposée, est plus faible (0.7mg/cm² contre 3mg avec la méthode classique de vaporisation), comme nous le confirme à la fois la couche nanométrique observée au MEB (**Figure 112**) et les faibles intensités de raies des spectres XPS du titane (**Figures 115**). Ces hypo-

thèses sont, par ailleurs, largement confirmées dans la littérature relative, de façon générale, aux dépôts utilisant la méthode LbL.

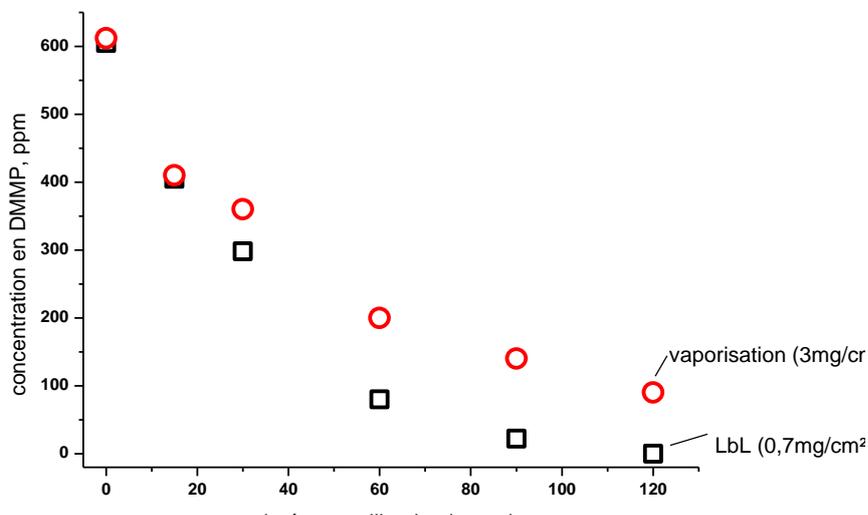


Figure 123: comparaison de la décontamination d'un textile fonctionnalisé, obtenu soit par la méthode de vaporisation d'une suspension de P25 (Dégussa), soit par la méthode LbL (10 couches).

➤ **Sur textiles fonctionnalisés avec les nanocomposites TiNT-WO₃ 4% par la méthode LbL**

Jusqu'à présent, que ce soit pour les tests de dégradation du DES sous flux ou pour les tests d'auto-décontamination de plaques peintes photocatalytiques (dépôt par vaporisation classique) contaminées par des microgouttes de DMMP, les matériaux unidimensionnels TiNT-WO₃ 4% ont toujours présenté les meilleures performances.

Nous avons également mis en évidence précédemment, que parmi toutes les méthodes de dépôt, celle issue de la construction de films multicouches (LbL) conduisait aux meilleurs résultats en termes d'homogénéité, d'épaisseur de couche faible, de tenue, de résistance mécanique mais également de rendu visuel transparent et de performances. La suite de cette partie sera donc principalement consacrée **aux propriétés/performances des textiles fonctionnalisés avec les nanostructures TiNT-WO₃ 4% préparés selon la méthode couche par couche (LbL)**, par vaporisation des couches successives.

Les performances photocatalytiques de ces textiles fonctionnalisés seront étudiées sous différents aspects, en considérant :

- L'influence du nombre de couches successivement construites.

- L'évolution des performances d'auto-décontamination suivies par la mesure d'angle de contact du DMMP.
- L'efficacité de décontamination sur l'agent chimique réel, l'ypérite.

Influence du nombre de couches successives construites.

La **Figure 124** présente l'évolution comparée sous illumination solaire de la concentration en DMMP extraite des textiles fonctionnalisés avec 5 couches (LbL-5), 10 couches (LbL-10) successives de TiNT-WO₃ 4% et des textiles nus non fonctionnalisés.

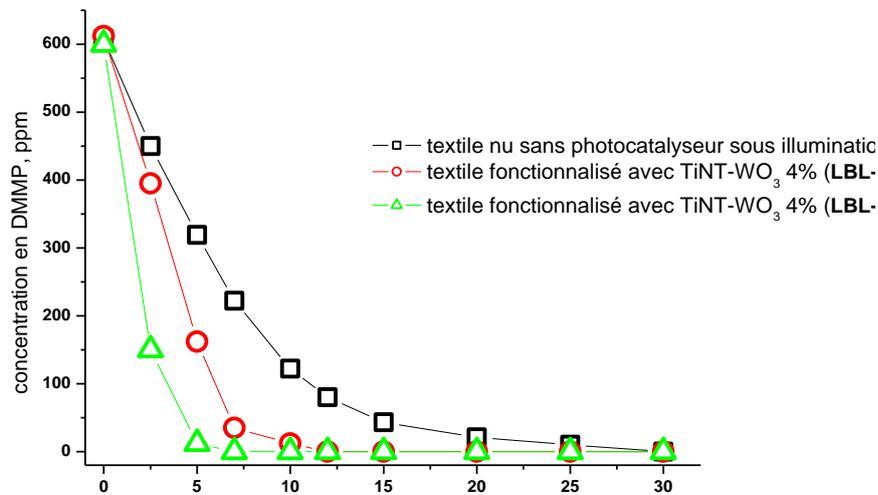


Figure 124 : Evolution comparée, sous illumination solaire, de la concentration en DMMP extraite des textiles fonctionnalisés avec 5 et 10 couches de TiNT-WO₃ 4% et du textile non fonctionnalisé sans photocatalyseur.

La courbe correspondant au textile nu, *i.e.* sans photocatalyseur, montre une disparition progressive du DMMP résultant de l'évaporation du contaminant sous l'échauffement de la lampe. Dans ce cas on atteint, naturellement, par évaporation une disparition totale du contaminant dans la solution d'extraction au bout de 30min. Lorsque le textile LbL-10 est illuminé, nous avons relevé une disparition complète du DMMP après une durée d'environ 7min. Cette durée est augmentée à 12min dans le cas du textile LbL-5 fonctionnalisé uniquement avec 5 couches successives du catalyseur TiNT-WO₃ 4%.

Il semble donc que l'augmentation du nombre de couches successives construites par la méthode LbL ait une influence non négligeable sur les performances d'auto-décontamination des textiles. Cela semble en effet logique, au regard de l'épaisseur moyenne des films résultant de la construction de 5 couches successives de TiNT-WO₃ 4% (image MEB, **Figure 112**). En effet, l'épaisseur submicronique de ce film est plus faible que la profondeur moyenne de pénétration de la lumière (quelques microns). Cela signifie que, logiquement, on pourrait encore

augmenter les performances photocatalytiques en augmentant d'avantage l'épaisseur du film déposé, c'est-à-dire le nombre de couches successivement construites, jusqu'à atteindre des épaisseurs du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration de la lumière ce qui revient à activer efficacement le maximum de matière photocatalytique. Cependant, il faut également tenir compte de l'effet de tenue mécanique amoindrie des nanomatériaux avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

Evolution des performances d'auto-décontamination suivies par la mesure d'angle de contact du DMMP

Les résultats des mesures d'angles de contact, sous illumination solaire, entre une goutte de DMMP et un textile fonctionnalisé par la méthode LbL avec le photocatalyseur TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) et comparé à un textile nu sont présentés sur les **Figure 125** et **Figure 126** :

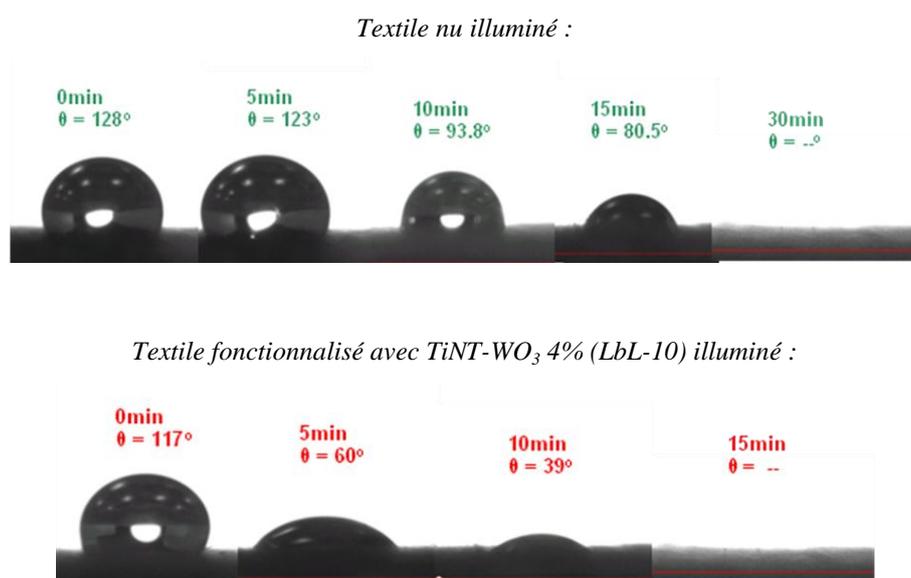


Figure 125 : Clichés numériques des expériences d'angle de contact d'une goutte de DMMP sur textile nu et sur textile fonctionnalisé avec TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) en fonction de la durée d'illumination solaire.

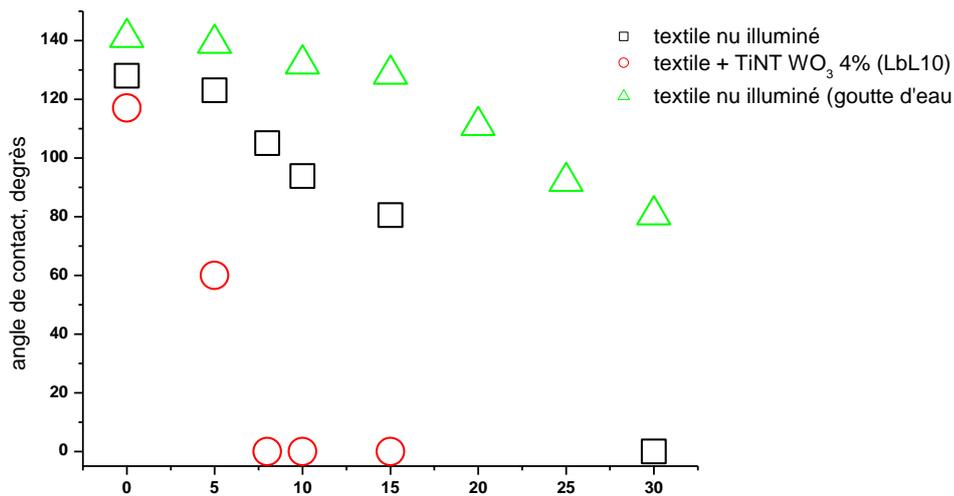


Figure 126: Evolution de l'angle de contact d'une goutte de DMMP en fonction de la durée sous illumination solaire artificielle.

Plusieurs observations se dégagent de ces mesures :

- ✓ De même que dans le cas de l'étude des mesures d'angles de contact d'une goutte d'eau à la surface du textile nu, nous avons pu observer un phénomène d'évaporation du DMMP, due à l'échauffement de la lampe, phénomène d'avantage marqué qu'avec l'eau.
- ✓ L'angle de contact entre une goutte de DMMP et les textiles fonctionnalisés illuminés diminue beaucoup plus rapidement que l'angle de contact entre une goutte d'eau et les mêmes substrats fonctionnalisés. (cf. Figure 118)
- ✓ Ces propriétés peuvent provenir à la fois (i) d'une évaporation plus rapide du DMMP que de l'eau que l'on peut observer sur les textiles nus mais aussi (ii) de la dégradation photocatalytique du DMMP, ce qui ne peut se produire avec la goutte d'eau.
- ✓ La diminution drastique de l'angle de contact du DMMP sur un textile fonctionnalisé avec TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) montre l'efficacité notable de décontamination dans les 5 premières minutes au contact de l'agent.

Efficacités de décontamination sur l'agent réel ypérite

La **Figure 127** présente les performances d'auto-décontamination des textiles fonctionnalisés avec TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) vis-à-vis de l'ypérite, sous illumination UV-A et solaire, en comparaison avec des textiles non fonctionnalisés. On observe clairement que ces performances sont largement meilleures sous illumination solaire, comparée à une illumination UV-

A exclusive puisqu'il faut respectivement 20 et 37min d'exposition pour arriver à une élimination de la toxicité (après extraction).

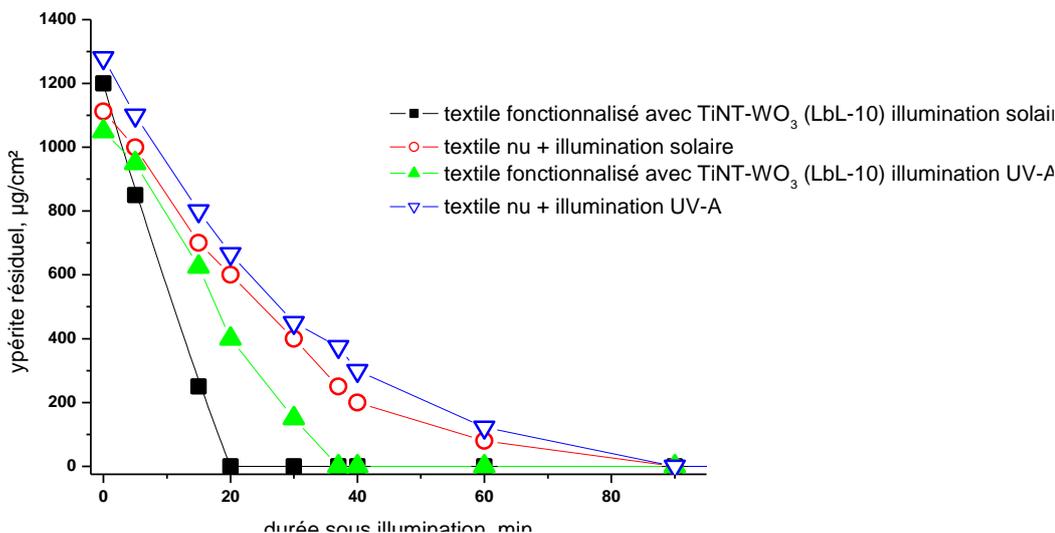


Figure 127: Performances de décontamination des textiles fonctionnalisés avec TiNT-WO₃ 4% vis-à-vis de l'ypérite, sous illumination UV-A et solaire, comparés avec des textiles non fonctionnalisés.

On peut noter qu'en général, cette durée est plus importante que celle observée, dans les mêmes conditions, pour l'élimination du DMMP sur les textiles fonctionnalisés. Ceci est certainement lié à une persistance plus importante de l'ypérite que du DMMP sur les textiles, plus qu'à une difficulté de dégradation photocatalytique de l'agent en question. Cette hypothèse est confirmée si l'on se réfère aux durées de disparition (ou d'évaporation) de l'ypérite sur textiles non fonctionnalisés sous illumination UV-A ou solaire comparé à celle observée avec le DMMP (**Figure 124**) ; l'évaporation plus rapide sous illumination solaire peut provenir d'un échauffement plus important généré par la lampe solaire que par la lampe UV-A.

En conclusion, nous avons mis en évidence l'efficacité des textiles fonctionnalisés par TiNT-WO₃ 4% par la méthode LbL à éliminer au bout de 20min, la toxicité présente à la surface du textile. Il faut cependant être vigilant et noter qu'une élimination de la toxicité dans la solution d'extraction ne signifie pas forcément disparition totale de la toxicité présente sur le tissu. Néanmoins nous avons pris la précaution de procéder à plusieurs extractions successives qui tentent à confirmer ces observations. De même, l'intégration de la quantité d'agents chimiques extraite sur la durée des tests correspond à celle introduite initialement sur le textile, dans la limite de la précision expérimentale. Dans l'hypothèse où il y aurait des molécules d'ypérite fortement adsorbées à la surface, non extraites, le contact prolongé avec le photoca-

talyseur conduirait certainement *in fine* à sa dégradation, éliminant ainsi tout risque de toxicité résiduelle.

Remarque générale : Il est important de noter qu'il pourrait paraître délicat de comparer avec rigueur ces différents tests d'auto-décontamination des substrats étant donné qu'ils n'ont pas été réalisés sous atmosphère contrôlée en température et en taux d'humidité. Néanmoins, il est important de préciser que toutes ces expériences que toutes les expériences comparées sur une même figure l'ont été dans des conditions quasi-identiques avec des tests réalisés dans la même journée.

4) Mécanismes de dégradation du diméthylméthylphosphonate (DMMP) sur un textile photocatalytique. Protocole de régénération

➤ Mécanismes réactionnels

Les mécanismes relatifs à la dégradation de microgouttes de DMMP au contact d'un textile photocatalytique ont été étudiés en recoupant à la fois les données bibliographiques, nos résultats d'analyse des intermédiaires de réaction par chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse des composés extraits **de l'échantillon textile fonctionnalisé avec 10 couches de TiNT-WO₃ 4% selon la méthode LbL** et de spectroscopie de photoémission X.

Il se dégage d'après la littérature différentes voies possibles de dégradation des composés organophosphorés. *Harada et al* ^[228] ont proposé, dans le cas de la dégradation photocatalytique de deux pesticides organophosphorés proches du DMMP, le diméthyl-2,2-dichlorovinyl phosphate et le diméthyl-2,2,2-trichloro-1-hydroxyéthyl phosphonate, un transfert d'électrons du groupement phosphonate vers le TiO₂ pouvant entraîner la formation de cations radicalaires phosphonates. Différents auteurs avaient, précédemment, négligé ce phénomène car ils ne travaillaient qu'en milieu aqueux dilué, où la voie de dégradation prédominante reste la réaction avec les radicaux hydroxyles. Cette voie de réaction directe via les trous photogénérés engendre la formation d'une espèce acétal (**Figure 128**) que nous n'avons cependant pas

[228] H. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Water Res.* 24 (1990) 375

mise en évidence. Nous ne prendrons donc pas en compte ce type de mécanisme dans notre cas précis.

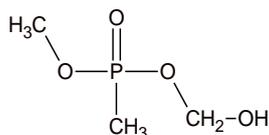


Figure 128

Nous avons ainsi commencé par supposer une participation principale des radicaux hydroxyles OH^\bullet dans le mécanisme de la dégradation du DMMP. Dans notre cas, nous n'avons pu détecter par GC-MS après extraction, que deux produits organiques phosphorés, le méthylméthylphosphonate (MMP) et l'acide méthylphosphonique (MPA).

La formation de ces produits peut être expliquée par les réactions successives d'addition de radicaux hydroxyles sur l'atome de phosphore, suivie de l'élimination du groupement méthoxy-, et est présentée sur la **Figure 129**. Ce mécanisme engendre la formation de méthanol, du méthylméthylphosphonate et de l'acide méthylphosphonique ; l'extraction, du spectre de masse du méthanol, du spectre général de courant d'ions, nous a bien confirmé la réalité de cette voie de dégradation. Cela confirme bien, dans notre cas, l'intervention des radicaux hydroxyles.

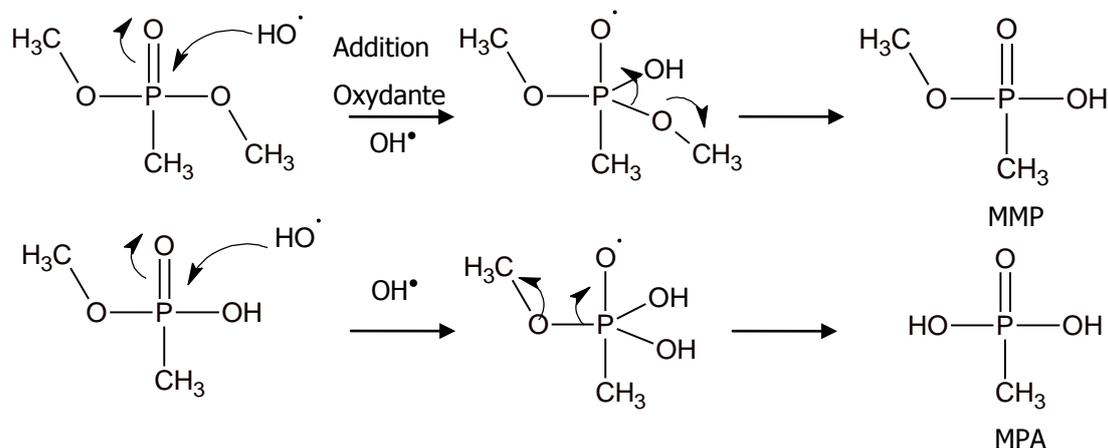


Figure 129 : Réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles.

La formation de phosphates à partir de l'acide méthylphosphonique est possible par le clivage/oxydation de la liaison C-P. Ce processus ne semble cependant pas être initié par les radicaux hydroxyles. Dans ce cas, le procédé impliquerait une oxydation directe de la liaison C-P par les trous photogénérés par TiO_2 ou par des radicaux tels que les radicaux superoxydes

[229]. Il est probable également que le méthylméthylphosphonate puisse conduire aussi aux phosphates.

➤ Etude du phénomène de désactivation

L'analyse XPS d'un textile après 2h de test nous a montré la présence du phosphore P 1s à une énergie de liaison de 138eV, qui a été attribué à la présence principale de phosphates à la surface du textile. En effet, on peut noter qu'au bout de 2h de test de décontamination, plus aucune espèce organique phosphorée (MMP ou MPA) n'est détectée en GC-MS par injection de la solution extraite. Ces espèces phosphates sont issues, bien évidemment, de la minéralisation complète du DMMP et peuvent conduire à une désactivation du photocatalyseur

Ainsi, le concept de régénération du photocatalyseur, que nous avons introduit dans le chapitre précédent, peut aussi être mis en œuvre ici. Dans ce cas, nous avons utilisé une régénération par simple **lavage avec une solution aqueuse alcaline (pH=12)**. La **Figure 130** présente la comparaison des spectres XPS relatifs au phosphore pour un textile fonctionnalisé avec 10 couches de TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) par la méthode LbL avant test, après test et après lavage du textile. Ce résultat montre la disparition complète de tout composé à base de phosphore de la surface du textile après lavage. On peut ainsi supposer que la totalité des phosphates adsorbés à la surface du photocatalyseur est ainsi éliminée. **Un test photocatalytique post-lavage a par ailleurs montré, à nouveau, une décontamination totale du DMMP en 10min**, ce qui est quasiment en accord avec les résultats de décontamination obtenus avant régénération. Il semble ainsi que cette méthode simple de régénération permette de retrouver, par simple lavage à l'eau basique (pH=12), la surface initiale du textile fonctionnalisé.

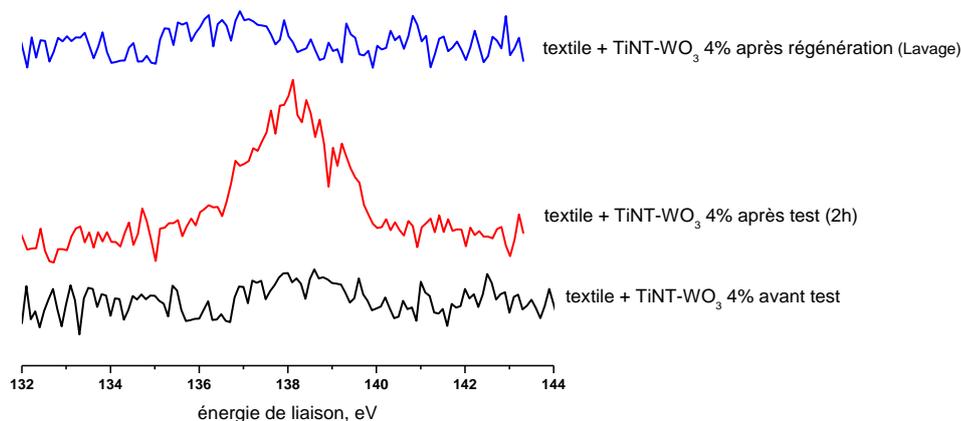


Figure 130 : Spectres XPS relatifs au phosphore P 1s du textile fonctionnalisé avec 10 couches de TiNT-WO₃ 4% (LbL-10) avant test, après test et après lavage.

5) Récapitulatifs

Ce chapitre VII avait pour objectif de tester et d'étudier de manière concrète l'activité de décontamination de deux substrats fonctionnalisés par des nanostructures photocatalytiques vis-à-vis de gouttes d'agents chimiques.

➤ Sur les plaques de métal peintes fonctionnalisées.

Les tests sur plaques ont permis de mettre en évidence l'apport considérable de la photocatalyse lors de la décontamination du substrat sous illumination solaire. Bien évidemment, une partie de la disparition du DMMP a été imputée à la part d'évaporation naturelle due à l'échauffement de la lampe. Néanmoins, **la contribution due à une auto-décontamination photocatalytique ne fait aucun doute**, puisqu'elle est responsable d'une disparition, trois à quatre fois plus rapide (en fonction des différents matériaux utilisés) de l'agent contaminant présent à la surface. Tous les matériaux synthétisés, soit TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant différents porogènes, soit TiNT-WO_3 4% ont montré une efficacité totale de décontamination du DMMP sous illumination solaire. La fonctionnalisation avec les photocatalyseurs TiNT-WO_3 4% s'est montrée plus efficace qu'avec les matériaux TiO_2 de phases anatase/rutile.

➤ Sur les textiles fonctionnalisés

Nous avons vu que **la méthode de construction d'un film par couches successives (LbL) était largement la plus appropriée à la fonctionnalisation de surfaces textiles**, surtout pour le dépôt des nanocomposites unidimensionnels TiNT-WO_3 4%. Ces matériaux présentent, par ailleurs, les performances photocatalytiques les plus remarquables, conduisant à une disparition totale du contaminant (présent sous forme de microgouttes) au moins quatre fois plus rapide que par évaporation due à l'échauffement de la lampe. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un dépôt de 10 couches successives du photocatalyseur TiNT-WO_3 4%. Les analyses post-réaction ont permis de montrer que la réactivité des groupements hydroxyles prédominait lors du processus photocatalytique, entraînant une minéralisation complète du simulant, le DMMP et des composés intermédiaires issus de la réaction, en phosphates. Nous avons aussi montré la possibilité de régénération du textile photocatalytique par une simple étape de rinçage avec une solution aqueuse alcaline. Un point important à souligner et impossible en laboratoires académiques, réside dans la **mise en évidence rare des propriétés auto-**

décontaminantes de ces textiles fonctionnalisés vis-à-vis d'un agent de guerre réel, dans notre cas l'ypérite.

Nous avons ainsi montré à travers ce chapitre la potentialité de l'intégration de matériaux photocatalytiquement actifs dans un vêtement, permettant de proposer des tissus ayant le pouvoir de détruire un agent chimique toxique au contact. L'étude de décontamination d'agents chimiques au contact d'un photocatalyseur, ainsi que l'étude de la construction de films de polyélectrolytes sur textiles est très peu documentée dans la littérature. On pourra cependant noter l'étude, par l'équipe du professeur *Hammond*, de la dégradation d'un simulant proche de l'ypérite, le sulfure de 2-chloroéthyléthyle, sur TiO_2 de morphologie classique granulaire déposé par la méthode layer-by-layer sur un substrat plastique (Saran 8) ^[230]. Dans ce cas, ils ont déposé jusqu'à 50 couches de TiO_2 à l'aide d'un système automatisé et ont montré la dégradation complète du simulant sur le substrat fonctionnalisé, ainsi qu'une protection sur une durée de 15min en présence de vapeur saturante du toxique étudié. *Hyde et al* ^[231] ont montré quant à eux, la construction d'un film multicouches de polymère sur des fibres de coton. Les images MET ont montré, après construction de 20 bicouches, une épaisseur de dépôt autour de 15nm d'épaisseur, montrant le dépôt extrêmement fin de matériaux. Cependant, à ce jour, aucune étude photocatalytique de dépôt par la méthode LbL de nanoparticules photocatalytiques unidimensionnelles sur textile, ni de tests de décontamination photocatalytique du substrat fonctionnalisé résultant n'a été répertoriée dans la littérature. Ce chapitre présentant l'étude des propriétés auto-décontaminantes des substrats photocatalytiques fonctionnalisés avec des matériaux unidimensionnels a aussi consisté en une première étude de faisabilité, ouvrant de fait la voie à **un nouveau type de textile fonctionnel innovant**.

Néanmoins, il est important d'étudier de manière plus rigoureuse et d'optimiser ce type de dépôt et de construction de films multicouches de ces nanoparticules photocatalytiques, qui présentent des propriétés d'auto-décontamination très intéressantes.

[230] K.C. Krogman, N.S. Zacharia, D.M. Grillo, P.T. Hammond, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1924

[231] K. Hyde, M. Rusa, J. Hinestroza, *Nanotechnology* 16 (2005) S422

Conclusion générale

Ce travail de thèse consacré à l'étude de matériaux et de textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques sous illumination solaire nous a permis de synthétiser, de caractériser, d'optimiser et de tester les performances photocatalytiques de deux types de matériaux : (i) des matériaux TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile et (ii) des matériaux unidimensionnels tubulaires couplés à de l'oxyde de tungstène. Une étape plus avancée et plus appliquée à également été consacrée à l'immobilisation et au dépôt de ces photocatalyseurs sur des substrats spécifiques pour leur conférer des propriétés auto-décontaminantes.

Nous avons aussi testé ces nanomatériaux sous illumination pour la dégradation photocatalytique du sulfure de diéthyle sous flux, ainsi que pour la décontamination de microgouttes de diméthylméthylphosphonate et d'ypérite sur des substrats textiles et plaques fonctionnalisés. Toutes les caractérisations avant/après tests ont été confrontées pour permettre une meilleure compréhension de l'activité photocatalytique, de la désactivation et par la suite pour envisager des procédés de régénération adéquats.

Nous nous proposons ici de résumer les principaux résultats obtenus, ainsi que de discuter les principales perspectives envisagées.

✓ Synthèse des matériaux photocatalytiques

La préparation de TiO_2 de phases cristallographiques mixtes anatase/rutile est réalisée selon une méthode de synthèse de type sol-gel, consistant à faire mûrir pendant 48h un hydrosol impliquant un alcoxyde de titane en milieu aqueux acide (2M), suivie d'une calcination à 350°C . Différents structurants ou porogènes ont été utilisés pour permettre, après le retrait de ce promoteur de porosité ou structurant lors de la calcination, une augmentation de la surface spécifique de l'édifice avec une porosité plus ou moins ordonnée. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des photocatalyseurs de phases mixtes avec un ratio anatase/rutile compris entre 50 et 100% de rutile, pour des diamètres moyens de particules de 5 à 20nm. Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 100 et $200\text{m}^2/\text{g}$ avec la présence majoritaire de mésopores entre 5 et 50 nanomètres. La surface du catalyseur n'a montré aucun défaut de structure avec la présence de titane Ti^{4+} typique du dioxyde de titane et une forte proportion de groupements hydroxyles. Nous avons mis en évidence l'absorption de ce matériau composite dans le début du visible, due à l'effet d'antenne de TiO_2 de structure rutile.

La synthèse de nanotubes de titanates est basée quant à elle, sur un traitement hydrothermal d'une poudre commerciale déjà cristallisée. En effet, l'obtention de nanotubes s'effectue en deux étapes majeures : (i) réaction en autoclave de Téflon d'une poudre commerciale de TiO_2 (P25 Dégussa) avec de la soude concentrée à 10M à une température de 130°C pendant 48h, (ii) rinçage de la poudre obtenue avec une solution acide HCl 1M. Les microscopies électroniques à transmission et à balayage ont mise en évidence que ce mode de préparation est extrêmement sélectif pour l'obtention de nanotubes multi-feuillets de diamètre environ 15-20nm et de longueur plusieurs centaines de nanomètres. Ces nanotubes montrent une grande surface spécifique jusqu'à 400m²/g mais une faible absorption de la lumière visible. Nous avons par la suite, et pour permettre un décalage d'absorption de la lumière dans la partie visible du spectre solaire, imprégné ces nanotubes de titanates avec un sel de tungstène, suivie d'une calcination à 380°C pour former l'oxyde de tungstène. L'analyse de surface a montré la synergie toute particulière qu'il existe entre les deux oxydes. Les analyses de spectroscopie de photoélectrons X ont montré l'existence d'une phase intermédiaire à l'interface entre les nanotubes de titanates et l'oxyde de tungstène que nous avons choisi de nommer $\text{W}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. Cette phase représente un changement d'état à l'interface des semi-conducteurs au sein même de l'édifice cristallin étant, en grande partie, responsable d'une absorption de la lumière visible jusqu'à 500nm et entraîne une meilleure activité photocatalytique.

✓ **Activité photocatalytique vis-à-vis du sulfure de diéthyle**

Les premiers tests photocatalytiques de dégradation du sulfure de diéthyle sous flux utilisant le catalyseur TiO_2 de référence (P25 Dégussa) nous ont montré que les résultats optimaux pouvaient être obtenus pour une humidité relative comprise entre 20 et 80%, pour des concentrations initiales en sulfure de diéthyle de 100, 350 et 1000ppm.

Par la suite, l'activité photocatalytique des différents matériaux TiO_2 de phases mixtes anatase/rutile utilisant différents porogènes ou structurants a montré une même tendance générale pour l'abattement du DES avec une activité totale de dégradation en début de test à 350ppm, comprise entre 20min et 1h30 puis une désactivation suivie d'une stabilisation entre 40 et 60% d'abattement selon l'échantillon, même après 10h de réaction. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X ont montré la présence massive de composés soufrés et plus particulièrement de sulfates à la surface du catalyseur, responsables du phénomène de désactivation.

L'activité photocatalytique des nanomatériaux unidimensionnels (TiNT-WO₃) sous illumination solaire artificielle a montré une disparition totale du DES pendant plus de 9h sous flux continu à 100ppm de DES et de 2.5h à 350ppm de DES, ceci pour une teneur massique en oxyde de tungstène de 4%. Ces résultats en terme d'activité sont le fruit des avantages que possèdent ces structures, à savoir une grande surface spécifique, une absorption dans la partie visible du spectre solaire, une acidité de surface favorable et une limitation de la recombinaison des charges photogénérées. Les principaux sites actifs ont été attribués aux espèces superficielles Ti⁴⁺ sur les nanotubes. Les sites W⁶⁺ ou W_xTi_yO_z servent surtout d'effet d'antenne pour l'absorption du visible et de couplage bénéfiques avec les nanotubes.

✓ **Activité de décontamination d'un textile fonctionnalisé**

La dernière partie de cette étude visait le dépôt homogène des nanomatériaux sur plaques peintes mais surtout sur fibres textiles. Différentes techniques "classiques" ont été utilisées telles que le trempage dans une suspension de photocatalyseurs ou encore le dépôt par spray à l'aide d'un pulvérisateur haute pression. Une approche plus innovante a cependant été menée en utilisant une technique dite de multicouches (ou layer-by-layer), utilisant l'alternance d'adsorption d'un électrolyte cationique (polyéthylène imine, PEI⁺) et de nanostructures photocatalytiques (en particulier les nanotubes de titanates associés à 4% d'oxyde de tungstène, déposés en suspension basique).

Ces textiles ont ensuite été testés pour la décontamination de microgouttes de diméthylméthylphosphonate à une concentration de 10g/m² à la surface du textile sous illumination solaire. Outre une proportion d'évaporation due à l'échauffement de la lampe, nous avons aussi mis en évidence de façon indéniable, l'existence de propriétés auto-décontaminantes de surfaces pour l'élimination de l'agent chimique en contact avec le textile fonctionnalisé et photo-réactif. Nous avons ainsi pu obtenir une dégradation complète du simulant d'agent toxique en quelques minutes (entre 7 et 10min), éliminant ainsi toute la toxicité présente sur le textile. Concrètement, nous avons également prouvé que ces textiles fonctionnalisés avec le composite 4% WO₃/nanotubes de titanates présentaient des propriétés fortes d'auto-décontamination vis-à-vis d'un agent chimique de guerre réel, l'ypérite.

✓ **Phénomène de désactivation et régénération**

De façon plus fondamentale, une étude détaillée à la fois des mécanismes de dégradation de simulants d'agents chimiques, et des phénomènes conduisant à la désactivation des photocatalyseurs a été entreprise. Nous nous sommes également attachés à optimiser des procédures de régénération, permettant une réutilisation et une activité auto-décontaminante pérenne, à terme. Dans la plupart des cas les produits issus à la fois de l'adsorption des intermédiaires et/ou produits de réaction organiques et de la minéralisation complète des réactifs entraînent la désactivation progressive du photocatalyseur. Les différentes caractérisations post-test nous ont permis d'attribuer la désactivation des principaux sites actifs, les espèces Ti^{4+} , par les intermédiaires ou produits de réaction organiques soufrés, et des sites W^{6+} et/ou $W_xTi_yO_z$ par les espèces minérales sulfates. Nous avons montré qu'une régénération thermique ou photocatalytique permettait de retrouver partiellement une activité de dégradation due à l'élimination des poisons organiques (produits ou intermédiaires de réaction), mais qu'un lavage à l'eau basique, permettant l'élimination des composés minéraux ultimes, les sulfates, était nécessaire pour retrouver l'activité initiale.

✓ **Perspectives**

Le principal but du développement de nouvelle génération de matériaux à base de TiO_2 est d'étendre la photoactivité de ces matériaux du domaine proche UV (380 nm) à la partie visible du spectre solaire (> 400 nm), tout en maintenant une efficacité photocatalytique acceptable dans la partie UV-A ou solaire. Le concept final est, bien évidemment, l'utilisation i) d'un éclairage artificiel visible moins coûteux qu'un éclairage artificiel UV-A, mais surtout si possible ii) l'utilisation de la lumière solaire comme source d'activation du photocatalyseur. Récemment, des études ont montré que le dopage de poudres polycristallines et films de TiO_2 par des impuretés anioniques tel que de l'azote, du carbone ou encore du soufre avait un impact significatif sur la diminution du band gap énergétique de ces matériaux, donc permettrait une activation dans le visible ^[232]. *Asashi et al* ont, par exemple, introduit des atomes d'azote dans les mailles cristallines du TiO_2 par une technique de pulvérisation des particules dans une atmosphère de N_2/Ar suivi par un traitement thermique de 600°C pendant 3h ^[233]. Les limites d'absorption du TiO_2 dopé à l'azote ainsi obtenu sont étendues jusqu'à 550nm. Récemment il a aussi été montré que l'incorporation de carbone lors de la synthèse du TiO_2 par

[232] H. Wang, J.P. Lewis, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 421

[233] R. Asashi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269

oxydation du titane métallique abaissait le band gap du matériau à 2.32 eV (535nm) et montrait ainsi une activité de photodissociation de l'eau. Toutes ces techniques ont montré une augmentation significative dans différents procédés de dégradation photocatalytique à l'échelle du laboratoire. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant plus particulièrement les nanotubes de titanates comme structure cible pour le dopage, afin de coupler à la fois les avantages morphologiques des nanotubes et les avantages électroniques du dopage.

Un concept encore plus innovant est de nous orienter vers l'élaboration de films de nanotubes de titanates ou de TiO₂ alignés. De telles structures unidimensionnelles alignées seraient bénéfiques, à la fois à une augmentation de l'absorption lumineuse mais également à un rendement de photo-conversion nettement plus élevé. Ceci est dû à la fois à des propriétés de transport et de conductibilités électriques exaltées, mais également à une absorption plus efficace de la lumière provenant de la limitation des phénomènes de diffusion, mais aussi à l'existence d'un phénomène de plasmons de surface qui accroît les processus de transfert d'énergie.

Ces études de dopage de nanotubes, alignés ou non, sont actuellement en cours au laboratoire.

Le dépôt de ces nanomatériaux sur des fibres textiles a permis de créer un composite photoactifs permettant un gain considérable en terme de décontamination chimique, et plus encore ouvre la voie vers la dégradation de cibles biologiques par exemple. La fonctionnalisation des textiles reste une étape nécessitant encore de nombreuses recherches et améliorations. En particulier, la méthode multicouches pourrait être menée avec différents autres électrolytes et pour un nombre de couches plus important. Des tests de friction avancée, par exemple, seraient nécessaires pour apprécier la tenue des nanoparticules sur les textiles et des tests plus importants sur des agents réels sont nécessaires pour relier plus intimement les études de laboratoire aux tests en conditions réelles.

En conclusion, cette étude a constitué une première étape dans la mise en évidence de la faisabilité de substrats ou textiles fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques toxiques sous lumière solaire. La technique de fonctionnalisation par la méthode multicouches (ou layer-by-layer) s'est montrée particulièrement prometteuse et ouvre la voie au développement de tenues entières auto-décontaminantes et de protection.

Annexes

Annexe 1:

Tableau récapitulatif des principaux modes de traitement/décontamination des agents chimiques.

Annexe 2:

Descriptif, plus exhaustif, des méthodes de décontamination des agents chimiques.

Annexe 3:

Spectres d'émission continu des lampes UV-A et solaire.

Système		Description	Avantages	Désavantages
Incinération	Incinération (mobile)	Un système pouvant être mobile Incinération avec un contrôle limité sur l'environnement	Mobilité relative	<ul style="list-style-type: none"> Génère des gaz pouvant être toxiques Doit se déployer et besoin d'une phase d'essai Incompatibilité avec un milieu public Opère à 1300°C
	Incinération (fixe)	Usine d'incinération	Permet d'éliminer totalement l'agent chimique	<ul style="list-style-type: none"> Génère des gaz pouvant être toxiques Apport en énergie Localisation
Traitements chimiques	Oxydation par eau supercritique	Système d'oxydation à haute pression et température	<ul style="list-style-type: none"> Peut être déployée dans quasi tout types d'endroits Utilise de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> Prend du temps pour être opérationnel Risque de la pression et température (300-800°C et 3000 à 4000 psi) Besoin d'entraînement
	Neutralisation chimique	Un simple container qui neutralise l'agent par voie chimique	<ul style="list-style-type: none"> Relativement compact robuste 	<ul style="list-style-type: none"> Restrictions thermodynamiques Manipulation de matériaux toxiques Produits secondaires toxiques
Traitements biologiques	bioremédiation	Les agents chimiques sont éliminés par le métabolisme bactérien	<ul style="list-style-type: none"> Coût modéré Pas d'impact négatif sur l'environnement Ne nécessite pas d'agents chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> Mise en œuvre et entretien des bactéries Efficace uniquement dans des gammes de concentration de polluants bien précises Restes d'agents chimiques dans les cellules bactériennes
Traitements physico-chimiques	Adsorption décomposition	Utilisation d'un adsorbant	<ul style="list-style-type: none"> Grande capacité de stockage Matériaux peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> Saturation de l'adsorbant Nécessite une étape de destruction du polluant
	Catalyse d'oxydation	Utilisation d'un catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> Destruction complète de l'agent chimique Température de fonctionnement modérée (350-500°C) 	<ul style="list-style-type: none"> Ne permet de traiter que des faibles concentrations de polluants
	Photocatalyse	un système simple permettant au rayons UV de générer des espèces radicalaires oxydantes pour décomposer l'agent	<ul style="list-style-type: none"> Compact et facile à utiliser Température ambiante Eau/ température Adaptable 	En développement

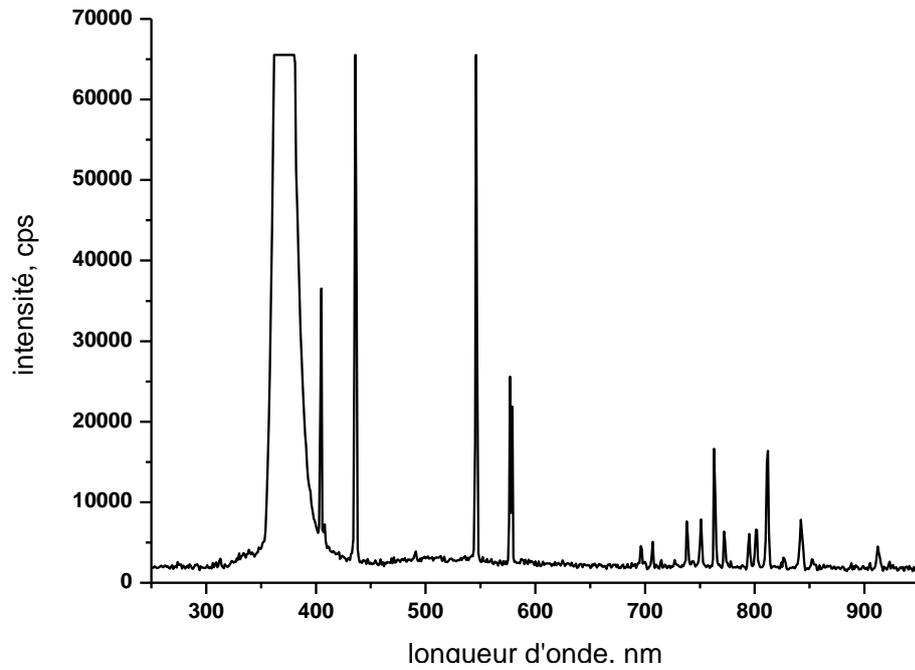
Méthode de décontamination	Descriptif succinct
Abrasion	Technique de surface où un matériau abrasif est utilisé pour retirer uniformément des couches de surfaces contaminées, enlevant peinture et contaminant en proche surface
Raclage	Technique mécanique d'enlèvement de surface incluant de fines couches de surface
Brossage, aspiration, essuyage, tamponnage	Il s'agit d'une technique physique utilisant les moyens usuels de nettoyage tels que l'aspiration, le balayage et l'essuyage humide. Des sacs collectent les déchets
Scarification	Technique de pénétration plus importante en enlevant une couche de la surface sous forme de copeaux ou éclats
Perçage	Cette technique peut enlever jusqu'à 5cm de surface d'un matériau
Hydrosoufflage, haute pression	A haute pression (3000 à 5000atm.) un jet d'eau est utilisé pour enlever les débris et contaminations d'une surface. L'utilisation de d'abrasifs au jet, de détergents ou autre produits chimiques est souvent nécessaire
Aérosoufflage, air comprimé	Technique mécanique qui permet aussi une accélération de l'évaporation du contaminant
Isolation, encapsulation	C'est un conditionnement des personnes, objets ou zones contaminés
Sceller	Technique d'application d'un matériau à surface poreuse immobilisant l'agent contaminant
Démantèlement, enlèvement, remplacement	Réfère à l'enlèvement physique de composés d'un équipement.
Enlèvement et démolition	Technique mettant en œuvre une complète destruction d'une partie d'un équipement par prévention, soit par explosion, incinération ou autres techniques.
Absorption, adsorption	Cette méthode est applicable directement après une contamination et empêche une pénétration de l'agent chimique.
Peintures, revêtements	Des composés se liant (ou fixant/stabilisant) aux contaminants sont mélangés à un polymère et enlevé de la surface
Surfaces sacrificielle, décapante	Une surface sacrificielle (polymère) est appliquée pour former un revêtement qui peut facilement capter ou stabiliser les contaminants et réduire les vapeurs nocives, cette surface étant chimiquement ou mécaniquement détachable
Décontamination naturelle	La décontamination naturelle est une forme passive de décontamination
Evaporation, air chaud	Décontamination par évaporation thermique ou aéré
Flammes, incinération	Des flammes sont utilisées sur une surface contaminée non combustible, dégradant thermiquement tous les composés toxiques. 1200 à 1500°C
bouillir	Hydrolyse des produits chimiques et désinfection thermique des matériaux biologiques
Oxydation en eau supercritique	Oxydation rapide des contaminants organiques au-dessus des points critiques de l'eau (374°C, 221bar)
dilution	Dissolution d'un réactif à une concentration qui n'est plus dangereuse
Dissolution, solubilisation	Action de solubiliser ou rendre plus soluble dans l'eau en utilisant un surfactant ou un autre solvant pour mieux traiter la solution avec une technique additionnelle
Vapeur d'eau	Extraction physique des contaminants des surfaces par un jet de vapeur d'eau
Extraction par solvant en phase vapeur	Un solvant organique à bas point d'ébullition est chauffé à vaporisation et circule à travers l'équipement contaminé, solubilisant le toxique. Les extraits recueillis sont collectés et traités.
Extraction par solvant, nettoyage	Spray d'un solvant organique sur une surface puis recueilli
aération	Procédé d'imprégnation à l'air et oxygène pour sa dégradation par oxydation
Vapeurs réactives	Un gaz réactif (Cl ₂ , oxyde d'éthylène) ou une vapeur réactive (formaldéhyde, peroxyde d'hydrogène) sont injecté à travers la structure à décontaminer.
Plasma à gaz atmosphérique	Une décharge électrique à haut voltage est utilisé pour créer un plasma.les radicaux générés et l'ozone vont dégrader les

	surfaces contaminés
Dégradation photochimique	Une illumination UV intense est appliquée à la surface contaminée, créant une photodégradation des agents chimiques et biologiques
Liquides réactifs	Liquides réactifs, mousses, émulsions ou gels/crèmes sont appliqués sur la surface contaminé, permettant la réaction. De nombreuses réactions sont envisagées tel que substitution nucléophile, oxydation électrophile, photooxydation, addition, réduction, hydrolyse, catalyse, déhalogénéation, condensation...
Décapage acide/basique	Augmente la corrosion et l'enlèvement de surfaces contaminés
Nanoparticules réactives	Utilisation de nanoparticules a haute surface spécifiques, faible densité, activité d'adsorption et réactivité chimique (Al_2O_3 , MgO ...)
Surfaces auto-décontaminantes	Les surfaces auto-décontaminantes absorbent les agents chimiques déposés et limitent les vapeurs toxiques. Ces revêtements dégradent les agents absorbés
Dégradation microbiennes/enzymatiques	Les contaminants sont biologiquement décomposés par des microbes utilisant ce contaminant comme source nutritive, par des enzymes convertissant l'agent chimique par catalyse de leur complexe protéinique

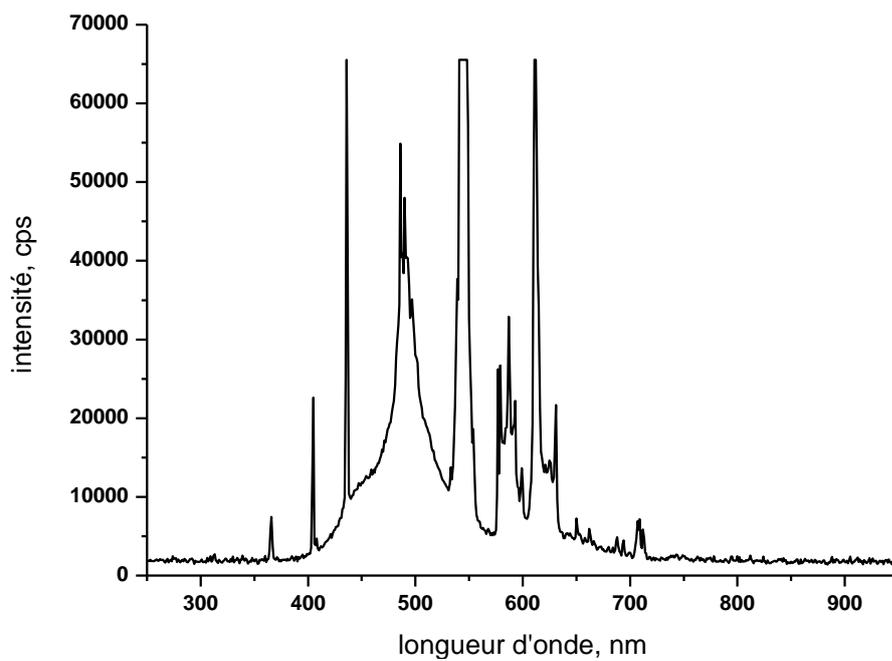
Annexe 3

Spectres d'émission continu des lampes UV-A et solaire utilisé dans cette étude.

(Lampe UV-A, PHILIPS 24W)



(Lampe solaire, PHILIPS 24W)



Liste des travaux

BREVETS

“Photocatalyseurs à base de mousses tridimensionnelles structurées en carbone et matériau carboné”, S. Josset, M. Grandcolas, S. Hajiesmaili, N. Keller, V. Keller, C. Pham-Huu
Demande de brevet français n° 08/05023

“Textile fibers with photocatalytic properties for organic molecule degradation”, M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet
Demande de dépôt français n° 08/01232

PUBLICATIONS

“Layer-by-layer deposited nanoscale tubular titanate-based structures for the solar light photocatalytic removal of simulants and real chemical warfare agents on textiles”

M. Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, V. Keller

Angewandte Chemie International Edition 48 (2008) 161

Nature 457 (8) (2009) 133. Research highlight. "Hitting a nerve gas"

Nature Nanotechnology 4 (2009) 10. Research Highlight. “Titanate nanotubes: chemical killing clothes”. Clothes made from titanate nanotubes could decontaminate themselves during chemical warfare, par Tim Reid.

"A molecular *cream slice* for decon"

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet

NBC International, à paraître, 1^{er} semestre 2009

“Porogen assisted TiO₂ rutile coupled nanomaterials for improved visible and solar light photocatalytic applications “

M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, N. Keller

Catalysis Letter 123 (2008) 65

"Hydrogen production over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) by photocatalytic water splitting under solar light irradiation"

O. Rosseler, M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, N. Keller, V. Keller, en cours de soumission

COMMUNICATIONS ORALES & POSTERS

- **Communications orales :**

"Photocatalytic degradation of chemical and biological warfare agent under UV-A, visible and solar light. Applications to self-decontaminating textiles and paints"

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet,

14th International Congress on Catalysis, Seoul (Korea), 13-18 July, **2008**

"Titanate nanotubes photocatalyst. An application to self-decontaminating textiles and paints for stimulant and real warfare agents"

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet,

ChemOnTubes, Zaragosa (Espagne), 6-9 Avril, **2008**

"Photocatalytic degradation of chemical and biological warfare agents. Applications to self decontaminating textile and paints"

M. Grandcolas, V. Keller, N. Keller, A. Louvet,

ELCASS workshop, Bad Aibling (Allemagne), 17-20 Janvier, **2008**

"Dégradation photocatalytique du diéthylsulfure et du diméthyle méthylphosphonate comme simulants d'agents chimique. Application aux tenues de protection NBC"

M. Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, V. Keller,

Journées Francophones de Photochimie, Photocatalyse et Catalyse Environnementale,

St Avoild (France), 3-4 Mai, **2007**

- **Présentation poster :**

"Visible-light room temperature CO oxydation over high surface area rutile TiO₂ and titanate nanotubes supported noble metal photocatalysts",

N. Keller, O. Rosseler, M. Grandcolas, F. Bosc, V. Keller,

14th International Congress on Catalysis, Seoul (Corée), 13-18 Juillet, **2008**

“Photocatalytic degradation of chemical warfare agents under UV-A & solar light. Application to self-decontaminating textiles”

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet,

Europacat VIII, Turku (Finlande), 26-31 Août, **2007**

“Synthesis of TiO₂ rutile based materials for visible light photocatalytic applications”

M. Grandcolas, M. Karkmaz, N. Keller, V. Keller,

First European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes,

Chania (Crète), 7-9 Septembre, **2006**

- **Communications orales sur invitation:**

“Nouveaux matériaux pour la protection et la décontamination”

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet,

Journées Nanotechnologies DGA, Paris, 6 Décembre **2007**

“Photocatalytic degradation of chemical and biological warfare agents. Application to self-decontaminating textiles and paints”

M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, A. Louvet,

Defense against terrorism DAT-OTAN conference, Paris, 27 Mars **2008**