HAL
open science

Nanocomposites interactifs supportes en tant que photocatalyseurs contemporains et materiaux germicides : concepts et applications

Razvan Vasile Gärban

To cite this version:

Razvan Vasile Gärban. Nanocomposites interactifs supportes en tant que photocatalyseurs contemporains et materiaux germicides : concepts et applications. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0614 . tel-00820632

HAL Id: tel-00820632

https://theses.hal.science/tel-00820632v1

Submitted on 6 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

THÈSE

présentée par

Răzvan Vasile GÂRBAN

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

NANOCOMPOSITES INTERACTIFS SUPPORTES EN TANT QUE PHOTOCATALYSEURS CONTEMPORAINS ET MATERIAUX GERMICIDES : CONCEPTS ET APPLICATIONS

soutenue à Alès, le 12 juillet 2011

Membres du jury

Président :	Jacques BOURGOIS	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
Rapporteurs :	Françoise DELPECH	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble
	Jean-Louis VIGNES	Professeur, Université Paris-Est Créteil
Examinateur(s) :	Chantal GUILLARD	HDR, Directeur de recherche CNRS, IRCE Lyon
	Sylvie LACOMBE	HDR, Directeur de recherche, Université de Pau
	Miguel LOPEZ-FERBER	Professeur, Directeur du centre LGEI-EMA, Alès
Directeur(s) de thèse :	Alexis EVSTRATOV	HDR, Ecole des Mines d'Alès

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 13 septembre 2010

Părinților și bunicilor mei, prietenilor și Laurei,
cu toată recunoștința

(A mes parents et mes grands-parents, mes amis et Laura,
avec toute ma reconnaissance)

Remerciements

Tout d'abord je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Dr Alexis EVSTRATOV, Maître de Recherche HDR, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité, son dynamisme, les connaissances qu'il m'a transmises tout au long de ces années de travail commun ainsi que pour son aide lors de la rédaction de ce mémoire. Sans lui, l'avancement des travaux ne serait pas aussi aisé.

Pour leur compétence et leur gentillesse, je tiens à remercier ceux qui m'ont accordé l'assistance technique pour la réalisation des analyses sans lesquelles ce travail se réduirait à bien peu de choses : Jean-Marie TAULEMESSE, Pierre GAUDON, Eric GUIBAL et Thiery VINCENT.

Je remercie particulièrement Jean-Claude ROUX pour son support technique pertinent et Lionel SOBOURIN pour son aide lors de différentes manipulations.

Mes remerciements s'adressent à Pr Anatoly MALYGIN, chef du Département de Chimie de Solides de l'Institut National Supérieur Technologique de Saint-Pétersbourg pour l'accueil dans son laboratoire et également à Youry KOSHTYAL, Dr. Serghey TRIFONOV et Dr. Natalia ZAKHAROVA. Un très grand merci aussi pour Tanya et Olga.

Je tiens à remercier aussi Christine LOPEZ FERBER pour les conseils et son aide pour la réalisation de différentes manipulations dans le domaine de la microbiologie.

Pour la rigueur et la qualité de leur travail en tant que stagiaires de l'Ecole des Mines d'Alès, je remercie vivement Olga ABRAMENKOVA, Nicolas LOPEZ-FERBER, et Anastasia KABANOVA.

Je remercie Paul pour ses conseils pertinents (notamment dans le domaine de la microbiologie) pendant les trois années de thèse.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Sandrine, Anne, Boris, Stéphane, Alex, Fred et Ingrid pour les précieuses corrections de langue française lors de la rédaction de ce mémoire.

Merci également au duo roumano-colombien, Cristian et Diego pour leur disponibilité et gentillesse.

Je souhaiterais remercier aussi Conf. Dr. Ing. Tiberiu APOSTOL sans qui je n'aurai pas pu avoir la chance d'effectuer mes études en France.

Enfin, mais pas en dernier, je voudrais exprimer ma reconnaissance à ma famille, à Laura et à mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.

Je me permets également de remercier tous les membres du jury de thèse pour leur attention particulière à ce travail.

Table des matières

Remerciements **5**
Table des matières **6**
Abréviations **9**
Liste des figures **11**
Liste des tableaux **14**
Introduction générale **17**
Chapitre 1. Générateurs des porteurs de charge libres : Etat de l'art **19**
1.1. Phénomène de génération des porteurs de charge libres 21
1.1.1. Aspects terminologiques et historique bref 21
1.1.1. Choix des matériaux photosensibles 23
1.1.2. Principe de fonctionnement des GPCL 24
1.2. Le dioxyde de titane 26
1.2.1. Propriétés physico-chimiques principales 26
1.2.2. Procédés de synthèse du TiO_2 27
1.3. Applications majeures des GPCL 28
1.3.1. Photocatalyse hétérogène 29
1.3.1.1. Purification de l'air par la photocatalyse hétérogène 30
1.3.1.2. Purification de l'eau par la photocatalyse hétérogène 31
1.3.2. Surfaces germicides 32
1.3.3. Surfaces auto-nettoyantes 34
1.3.4. « Water-splitting » 36
1.3.5. Surfaces super-hydrophiles 37
1.4. Contexte actuel de la génération des porteurs de charge libres 38
1.4.1. GPCL sous la forme de nanoparticules cristallines 38
1.4.2. GPCL supportés « classiques » 41
1.4.3. Concept innovant de GPCL supportés 42
1.4.4. Ensemble des propriétés des produits actifs générant les porteurs de charge libres (électrons, trous électroniques) sous irradiation lumineuse : vue générale 44
Chapitre 2. Matériaux et méthodes expérimentales Erreur ! Signet non défini **47**
2.1. Généralités 49
2.2. GPCL supportés : Principaux paramètres à contrôler et à optimiser 50
2.2.1. Etats électroniques des cations du (des) composant(s) photosensible(s) 50
2.2.2. Cristallinité du (des) composant(s) actif(s) 56
2.2.3. Acidité de surface 58
2.2.4. Morphologie du composant photosensible (forme, taille, etc.) et topologie de surface du produit composite (particularités de placement du composant photosensible sur le support d'accueil) 63
2.2.5. Surface spécifique du produit composite 64

2.3. Objectifs de recherche 65
Chapitre 3. Matériaux et méthodes expérimentales 69
3.1. Elaboration des échantillons 71
3.1.1. Supports utilisés pour l'élaboration des échantillons 71
3.1.1.1. Supports d'oxydes 71
3.1.1.2. Supports en polymères synthétiques 72
3.1.2. Précurseurs des matières actives et gaz utilisés 73
3.1.3. Procédés d'élaboration des échantillons 74
3.1.3.1. Chemical Vapour Deposition – Molecular Layering (CVD-ML) 74
3.1.3.2. Support Modification in Liquid Phase (SMLP) 75
3.1.3.3. Static Chemical Vapour Deposition – Atmospheric Pressure (SCVD-AP) . 76
3.2. Méthodes utilisées pour la caractérisation physico-chimique des échantillons élaborés 77
3.2.1. Acidité de surface 77
3.2.1.1. Etude de l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée » .. 77
3.2.1.2. Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett 78
3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC) 81
3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX) 82
3.2.4. Diffractométrie à rayons X (DRX) 83
3.2.5. Répartition de porteurs de charge libres sur la surface des échantillons 83
3.2.6. ATG-ATD (Analyse Thermogravimétrique - Analyse Thermique Différentielle) 84
3.2.7. Spectrophotométrie UV/Visible 85
3.2.8. Spectrométrie ICP (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) 85
3.2.9. Spectroscopie à réflectance diffusée (DRS) et Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 86
3.2.10. Porosimétrie à l'azote (BET) 86
3.3. Tests d'activité photocatalytique 87
3.3.1. Composés de test 87
3.3.2. Installation de test d'activité photocatalytique 88
3.4. Protocoles expérimentaux des tests d'activité antibactérienne 90
3.4.1. Test « micro-gouttelette » (1er protocole) 90
3.4.2. Test statique en phase liquide (2ème protocole) 91
3.4.3. Test dynamique en phase liquide (3ème protocole) 91
3.4.4. Test Protéus (4ème protocole) 93
3.4.5. Test de diffusion des éléments actifs (5ème protocole) 94
Chapitre 4. Propriétés physico-chimiques et activités photocatalytiques oxydantes des échantillons GPCL-Sh+ 97
4.1. Echantillons-modèles (EM) : présentation 99
4.2. Caractérisation physico-chimique des EM 101

4.2.1. Etat de cristallinité du composant actif (résultats DRX et DRS) 101
4.2.1.1. Diffractométrie à rayons X (DRX) 101
4.2.1.2. Spectroscopie à réflectance diffusée (DRS) 103
4.2.2. Morphologie et composition chimique de surfaces (résultats MEB et EDX) 104
4.2.3. Acidité de surface des échantillons 113
4.2.3.1. Etude de l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée » 113
4.2.3.2. Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett 114
4.3. Activités des EM dans les procédés d'oxydation photocatalytique de COV 116
4.4. Particularités des procédés d'oxydation photocatalytique sur les surfaces des produits interactifs de type GPCL-Sh⁺ 120
4.5. Discussion des résultats 136
Chapitre 5. Applications des GPCL-Sh⁺ 143
5.1. Conditionnement photocatalytique de l'air par les GPCL-Sh⁺ 145
5.2. GPCL-S germicides élaborés sur des supports en polymères synthétiques ... 149
5.2.1. Principaux échantillons élaborés sur des supports en polymères 149
5.2.2. Echantillons élaborés par des techniques révisées 159
5.2.3. Mécanisme d'inhibition de micro-organismes 162
Récapitulatif des résultats majeurs obtenus. Contributions dans le développement de nouvelles connaissances scientifiques. Perspectives de recherche 165
Liste des travaux scientifiques 171
Références 173
Abstract 189
Résumé 190

Abréviations

GPCL – Générateurs des Porteurs de Charge Libres ;
BC – Bande de Conductivité ;
BV – Bande de Valence ;
ZI – Zone Interdite ;
GPCL-S – Générateurs des Porteurs de Charge Libres Sélectifs;
PCL – Porteurs de Charge Libres ;
P.O.R. – Potentiel d'Oxydo-Réduction ;
CVD – Chemical Vapour Deposition ;
SPD – Spray Pyrolysis Deposition ;
MOCVD – Metal Organic Chemical Vapour Deposition ;
CVI – Chemical Vapour Infiltration ;
COV – Composés Organiques Volatils ;
AOTs – Technologies Avancées d'Oxydation ;
INVS – l'Institut National de Veille Sanitaire ;
IN – Infections Nosocomiales ;
PSPH – Participant au Service Public Hospitalier ;
PVC – Chlorure de Vinyle Polymérisé ;
DP25 – Degussa P25 ;
CVD-ML – Chemical Vapour Deposition Molecular Layering ;
ALD – Atomic Layer Deposition ;
GPCL-Sh^+ – Générateurs des Porteurs de Charge Libres Sélectifs à Trou ;
GPCL-Se^- – Générateurs des Porteurs de Charge Libres Sélectifs à électron ;
CP – Composant Photosensible ;
Z – Charge du Cation ;
I – Potentiel d'Ionisation du Cation ;
r – Rayon de Cation ;
δ – Electronégativité de Cation ;
A_{ce} – Affinité de Cation à l'Electron ;
χ – Electronégativité d'Oxyde ;
ΔU – Zone interdite d'Oxyde ;
E_f – Niveau du Fermi ;
W_f – Energie de Départ d'Electron ;
CAE – Capacité d'Attraction d'Electron ;
POT – Produits d'Oxydation Totale ;
POP – Produits d'Oxydation Partielle ;
LA – Acide de Lewis ;
LB – Base de Lewis ;
BA – Acide de Brönsted ;
BB – Base de Brönsted ;
CAP – Composant Active Photosensible ;
GC – Chromatographie en Phase Gazeuse ;
SCVD-AP – Static Chemical Vapour Deposition - Atmospheric Pressure ;
SMLP – Support Modification in Liquid Phase ;

FID – Détecteur à Ionisation de Flamme ;
SPME – Micro-Extraction en Phase Solide ;
MEB – Microscopie Electronique à Balayage ;
EDX – Spectrométrie à Rayons X ;
DRX – Diffractométrie à Rayons X ;
ICP – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy;
ATG-ATD – Analyse Thermogravimétrique - Analyse Thermique Différentielle ;
DRS – Spectroscopie à Réflectance Diffusée ;
XPS – Spectroscopie de Photoélectrons X ;
BET – Porosimétrie à l'Azote ;
A_S – Acidité de Surface ;
BT – Besoin Théorique en Agent d'Oxydation ;
BP – Besoin Pratique en Agent d'Oxydation ;
CT – Complexes de Transition ;
AFM – Atomic Force Microscopy ;

Liste des figures

Figure 1.1. Evolution du nombre de publications portant sur les GPCL [3]. 21
Figure 1.2. Positions des zones interdites pour certains semi-conducteurs [26]. 23
Figure 1.3. Principe de fonctionnement des GPCL dans les semi-conducteurs cristallins (cas d'une particule libre). 24
Figure 1.4. Structures cristallographiques du TiO_2 [40]. 26
Figure 1.5. Applications des générateurs des porteurs de charge libres. 28
Figure 1.6. Schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin : oxydation totale d'un composé organique volatil (COV). 29
Figure 1.7. Contribution en % de différents secteurs d'activités aux émissions de polluants en Ile-de-France (estimations faites pour l'année 2005) [62]. 30
Figure 1.8. Répartition des concentrations médianes (en $\mu g/m^3$) de 20 composés organiques volatils (COV) en France à l'intérieur et à l'extérieur des logements [63]. 31
Figure 1.9. La prévalence des patients infectés par des maladies nosocomiales dans des différents établissements en France [79]. 33
Figure 1.10. Utilisation de matériaux de construction ayant les propriétés auto-nettoyantes au Japon. 35
Figure 1.11. Test d'auto-nettoyage d'un matériau de tente en PVC [3]. 35
Figure 1.12. Mécanisme du procédé « water splitting » sur la surface de TiO_2 [14]. 36
Figure 1.13. Comportements possibles d'une goutte d'eau en contact avec une surface solide [32]. 37
Figure 1.14. Situation actuelle de la génération des porteurs de charge libres. 38
Figure 1.15. Capture des électrons par des métaux en contact avec un semi-conducteur (par exemple TiO_2) [75]. 40
Figure 1.16. Fonctionnement des semi-conducteurs couplés [59]. 40
Figure 1.17. Principe de fonctionnement des générateurs de porteurs de charge libres sélectifs à trous. 43
Figure 1.18. Classification et évaluation des GPCL actuels. 45
Figure 2.1. Représentation schématique de la structure électronique d'un oxyde semi-conducteur et son application à la notion « acidité – basicité » (selon Lewis) [174]. 52
Figure 2.2. Places de différents oxydes et de leurs cations par rapport au paramètre A_{ce}, CAE et α. 55
Figure 2.3. Schéma simplifié expliquant la nature de l'acidité de Lewis de zéolithes [182]. 57
Figure 2.4. Evolution en temps de la concentration de benzaldéhyde en aval de l'unité de test contenant du dioxyde de silicium SiO_2 ($C_0 \approx 18$ mg/m^3). 60
Figure 2.5. Modèle simplifié de l'encombrement mécanique des sites d'oxydation par les produits parasités s'accumulant sur la surface du support d'accueil à cause des interactions acido-basiques avec ses sites acides secondaires (sites de Brönsted). 64
Figure 3.1. Supports en polymères synthétiques. 72
Figure 3.2. Presse d'extrusion (COMPACT System). 72
Figure 3.3. Broyeur-malaxeur (Alpine System). 72
Figure 3.4. Four de fusion avec commande par ordinateur (HAAKE ProLab System). 73
Figure 3.5. Représentation spatiale des molécules de précurseurs . 73
Figure 3.6. Schéma de l'installation de laboratoire pour l'élaboration des produits par le procédé CVD-ML. 74
Figure 3.7. Vue générale de l'installation de laboratoire utilisée pour l'élaboration des produits composites par le procédé CVD-ML. 75
Figure 3.8. Installation pilote utilisée pour l'élaboration des produits nanocomposites par le procédé CVD-ML. 75
Figure 3.9. Installation de laboratoire utilisée pour la modification des échantillons par le procédé SMLP. 76

Figure 3.10. Installation pilote utilisée pour l'élaboration des produits composites par la technique SCVD-AP. 76
Figure 3.11. pH-mètre InoLab pH 720 ; Courbes modèles pour l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée ». 77
Figure 3.12. Spectre acido-basique schématisé d'une surface d'oxyde. 78
Figure 3.13. Exemple d'indicateurs d'Hammett couramment utilisés [189]. 80
Figure 3.14. Chromatographe Finnigan Trace GC Ultra ; Seringue SPME Supelco. 81
Figure 3.15. Microscope électronique à balayage Quanta 200 Feg. 82
Figure 3.16. Diffractomètre à rayons X BRUKER D8 Advance. 83
Figure 3.17. Spectre d'émission standard d'une lampe incandescente. 84
Figure 3.18. Spectrophotomètre SECOMAM Anthelie Advanced. 85
Figure 3.19. Spectromètre ACTIVA Horiba Jobin Yvon. 85
Figure 3.20. Structure moléculaire du toluène [198]. 87
Figure 3.21. Structure moléculaire de l'acétone [199]. 87
Figure 3.22. Structure moléculaire du 1,2-dichloroéthane [200]. 87
Figure 3.23. Vue générale de l'installation de test 88
Figure 3.24. Schéma de l'installation de test. 89
Figure 3.25. Protocole du test « micro-gouttelette ». 90
Figure 3.26. Protocole de test statique en phase liquide. 91
Figure 3.27. Schéma général de l'installation correspondant au protocole 3a. 92
Figure 3.28. Schéma général de l'installation correspondant au protocole 3b. 92
Figure 3.29. Schéma explicatif du test de diffusion des éléments actifs. 94
Figure 4.1. Etats de cristallinité des échantillons GPCL à base de silice en comparaison avec le produit de référence. 101
Figure 4.2. Etats de cristallinité des échantillons GPCL à base de silice en comparaison avec le produits de référence. 102
Figure 4.3. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 1 ; 2 - échantillon 2 ; 3 - échantillon 3. 103
Figure 4.4. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 4 ; 2 - échantillon 5 ; 3 - échantillon 6. 103
Figure 4.5. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 7 ; 2 - échantillon 8 ; 3 - échantillon 9. 104
Figure 4.6. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 12 ; 2 - échantillon 13 ; 3 - échantillon 14. 104
Figure 4.7. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/1 pour la dilution du précurseur. 106
Figure 4.8. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons 107
Figure 4.9. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/n pour la dilution du précurseur: (a) échantillon 7 ; (b) échantillon 8 ; (c) échantillon 9 ; (d) échantillon 12 ; (e) échantillon 13 ; (f) échantillon 14. 108
Figure 4.10. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons: (a) échantillon 7 ; (b) échantillon 8 ; (c) échantillon 9. 109
Figure 4.11. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/10n pour la dilution du précurseur 110
Figure 4.12. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons 111
Figure 4.13. Composition chimique à la surface de l'échantillon 10 (analyse EDX réalisée en section transversale) 112
Figure 4.14. Morphologie en section transversale 112
Figure 4.15. Evolution du pH dans le milieu « échantillon - H_2O » : 113
Figure 4.16. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett : 114
Figure 4.17. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett : 115
Figure 4.18. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett : 115
Figure 4.19. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett : 115
Figure 4.20. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 116

Figure 4.21. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 116
Figure 4.22. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 117
Figure 4.23. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 117
Figure 4.24. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 118
Figure 4.25. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test 118
Figure 4.26. Influence de l'efficacité photocatalytique en fonction du facteur de dilution du précurseur de la phase active. 119
Figure 4.27. Analyse SPME effectuée pendant le test d'activité photocatalytique de l'échantillon 10... 119
Figure 4.28. Structure idéale d'un photocatalyseur nanocomposite 126
Figure 4.29. Evolution en temps de la concentration de vapeur du toluène en aval de l'unité photocatalytique pour l'échantillon Degussa P25 sous différent taux d'humidité relative du gaz 127
Figure 4.30. Particularités du procédé d'oxydation : surface disponible pour les réactions photocatalytiques pour Degussa P25 et l'échantillon composite 18 127
Figure 4.31. Spectres XPS du produit de référence (DP25) et des échantillons composites « $nTiO_2$ - Alumine Acitvée AA 1,5/3,$0^{500°C}$ » ($Ti2p_{3/2}$ et $Ti2p_{1/2}$) [173]. 140
Figure 4.32. Spectres XPS des échantillons à base de silice $nTiO_2 – SiO_2^{300°C}$ ($Ti2p_{3/2}$ et $Ti2p_{1/2}$) 140
Figure 5.1. Evolution en temps des concentrations de COV en aval de l'unité de test. 145
Figure 5.2. Evolution en temps des concentrations de COV en aval de l'unité de test 146
Figure 5.3. Evolution en temps des concentrations de COV en aval de l'unité de test. 146
Figure 5.4. Variante de positionnement et niveau d'encombrement du filtre dynamique. 148
Figure 5.5. Exemple d'échantillons manifestant une bonne stabilité de surface et une activité germicide assez importante. 150
Figure 5.6. Exemple d'échantillons de mauvaise qualité. 150
Figure 5.7. Mécanisme éventuel de rétention de la vapeur d'acide dans le volume de plastique pur chimiquement modifié: 154
Figure 5.8. Evolution du pH en temps dans le milieu « échantillon – H_2O » : 155
Figure 5.9. Topologie de surface des support en polymère initiaux et chimiquement modifiés..... 156
Figure 5.10. Vue en section d'un échantillon des séries $PS_1T_1M_2$_23&24 (N°27 selon le tableau 5.3) élaboré par la technique SMLP considéré come « stable » (Quanta 200 SEM / FEG en SEM mode).... 157
Figure 5.11. Résultats ATG-ATD. 157
Figure 5.12. Evolution de la concentration de Pb^{2+} dans la solution de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ solution sous éclairage. 158
Figure 5.13. Evolution de la concentration de Ag^+ dans la solution de $AgNO_3$ sous éclairage. 159
Figure 5.14. Test de diffusion d'éléments actifs. 161
Figure 5.15 . Evolution en temps de la concentration bactérienne (temps de séjour 90s, concentration initiale de la solution bactérienne : ≈ 32 000 UFC/ml, masse échantillon 8g)..... 163

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Propriétés du dioxyde de titane sous différentes formes de cristallinité 27
Tableau 1.2. Produits de type GPCL à base de TiO_2 commercialisés au Japon 28
Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques de photocatalyseurs commerciaux 39
Tableau 1.4 : Potentiels d'oxydo-réduction de différents agents chimiques 42
Tableau 2.1. Paramètres fondamentaux d'oxydes et de leurs cations 53
Tableau 2.2. Attractivité de différents oxydes et de leurs cations pour des électrons par l'ordre de placement 54
Tableau 3.1. Caractéristiques des supports céramiques 71
Tableau 3.2. Caractéristiques principales des précurseurs utilisés. 73
Tableau 3.3. Indicateurs d'Hammett utilisés pour le test d'acidité de surface. 79
Tableau 3.4. Paramètres opératoires. 89
Tableau 3.5. Paramètres opératoires de l'installation de test dynamique en phase liquide. 93
Tableau 4.1. Echantillons – modèles. 99
Tableau 4.2. Liste exhaustive des échantillons. 100
Tableau 4.3. Concentrations chimique en TiO_2 (analyse EDX réalisée en surface) 112
Tableau 4.4. Concentrations chimique en TiO_2 (analyse EDX réalisée en section transversale) 112
Tableau 4.5. Récapitulatif des résultats obtenus lors des recherches consacrées aux mécanismes d'action des GPCL non sélectifs et des GPCL sélectifs à trous dans la thèse de référence [cc]. 124
Tableau 4.6. Données de départ utilisées dans le calcul du bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène (C_7H_8) sur la surface du produit actif Degussa P25 128
Tableau 4.7. Bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface du produit de référence, Degussa P25. 128
Tableau 4.8. Données de départ utilisées dans le calcul du bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène (C_7H_8) sur la surface de l'échantillon 18. 131
Tableau 4.9. Bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface de l'échantillon 18. 132
Tableau 4.10. Calcul de la surface géométrique de l'échantillon. 133
Tableau 4.11. Calcul de la surface du support couverte par le dioxyde de titane 134
Tableau 4.12. Calcul de la surface disponible pour réaction dans le cas de l'échantillon Degussa P25.1395
Tableau 4.13. Humidités relatives optimales pour l'oxydation photocatalytique du toluène sur Degussa P25 et l'échantillon composite 18. 1395
Tableau 4.14. Rapports atomiques Ti/Si, énergies de liaison de *p,s*-électrons et largeurs de bandes mesurées à mi-hauteur pour les produits composites « $nTiO_2 – SiO_2$ » [CC]. 139
Tableau 5.1. Efficacités moyennes de l'échantillon 11 dans le processus d'oxydation photocatalytique des trois COV choisis en tant que composés de test. 147
Tableau 5.2. Dimensionnement d'un filtre actif pour le conditionnement de l'air 147
Tableau 5.3. Échantillons élaborés en utilisant des supports en polymère pur. 149
Tableau 5.4. Activités germicides (1^{èr} Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SMLP. 151
Tableau 5.5. Activités germicides (1^{èr} Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SCVD-AP 151
Tableau 5.6. Activités germicides (2ème Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SMLP. 151
Tableau 5.7. Activités germicides (2ème Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SCVD-AP 152
Tableau 5.8. Activités germicides (1^{èr} Protocole) de l'échantillon LX dans différentes conditions d'éclairage (échantillon n° 3 conforme le tableau 5.3, échantillon vierge P 1m) 153

Tableau 5.9. Activités germicides (2ème Protocole) de différents échantillons en polypropylène pur. 153
Tableau 5.10. Evolution du pH dans le milieu aqueux (50 ml H_2O) contenant seulement le corps de l'échantillon $PS_1T_1M_2$_26 (A) et seulement la couche surfacique de l'échantillon $PS_1T_1M_2$_26 (B) 155
Tableau 5.11: Concentration de la phase active à la surface des échantillons. 158
Tableau 5.12: Résultats principaux de photo-activité des échantillons STR. 159
Tableau 5.13. Echantillons en polymère élaborés par les techniques révisées. 160
Tableau 5.14. Activité germicide de l'échantillon $PC_1T_1M_3I$ (résultats Protéus). 160
Tableau 5.15. Activité germicide de l'échantillon $PC_1T_1M_3I$ après vieillissement (résultats Protéus).... 160
Tableau 5.16 : Activité germicide des échantillons composites élaborés en utilisant les supports en plastique aux formulations révisées (paramètres opératoires : temps de séjour ≈ 400 s ; concentration bactérienne ≈ 23.000 UFC/ml, quantité échantillon ≈ 60g) 162

Introduction générale

La recherche actuelle a été entreprise afin d'étudier les possibilités d'amélioration des propriétés de matériaux actifs disposant de capacités photocatalytiques et germicides. Dans un premier temps, il fallait proposer une vraie alternative aux photocatalyseurs « classiques » constitués habituellement d'une seule phase (composant photosensible à l'état nano-poudreux et parfaitement cristallisé). L'application de ces produits entraine de grandes difficultés de manipulation, des problèmes liés aux impacts sanitaires, etc. Par contre, dans la plupart des cas, les photocatalyseurs industriels à nanoparticules manifestent de bonnes capacités réactionnelles. En préservant les avantages principaux des photocatalyseurs monophasiques, comment peut-on élimer leurs inconvénients majeurs ?

Afin d'atteindre ce but, il a été décidé de ne plus exploiter le domaine des photocatalyseurs monophasiques. Le choix définitif s'est porté vers des produits composites interactifs dont les composants photosensibles sont chimiquement liés aux supports d'accueil et restent en permanente interaction d'échange avec ces derniers. Le remplacement des produits à nanoparticules par des matériaux composites macrométriques permet, tout d'abord, de résoudre les problèmes de manipulation et d'impact sanitaire. De plus, il semble prometteur de mettre en œuvre la séparation forcée des porteurs de charge libres, PCL (électrons, trous électroniques), à l'aide de supports minéraux manifestant des propriétés d'acide ou de base de Lewis. Cette démarche offre la possibilité de contrôler la population des PCL existant à la surface du photocatalyseur afin de garantir la dominance des charges élémentaires dont le signe électrique est ciblé au préalable. C'est la voie directe permettant la création de photocatalyseurs hyper-sélectifs disposant de réactivités oxydantes ou réductrices pures. De plus, l'application des composites interactifs à vocation photocatalytique fonctionnant en tant que générateurs sélectifs de porteurs de charge libres (GPCL-S) permet, en principe, de ne pas être soumis aux restrictions sévères concernant l'état de cristallinité des composants photosensibles et de procéder à leur excitation fiable avec une irradiation électromagnétique à énergie réduite.

Malheureusement, dans la famille de photocatalyseurs supportés qui disposent de caractéristiques adaptées à une application industrielle, le produit « modèle » n'existe pas encore. Les tentatives antérieures entreprises il y a quelques années au sein du Centre LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès afin de développer un tel photocatalyseur composite pertinent fonctionnant selon le principe GPCL-S n'ont pas non plus abouti. Les prototypes proposés fonctionnaient en régime non-stationnaire (perte progressive de l'activité photocatalytique causée par l'accumulation des produits d'oxydation partielle sur les surfaces des échantillons).

Au démarrage de la recherche présente il a été décidé de réviser entièrement les concepts actuels des photocatalyseurs composites et de définir les facteurs majeurs empêchant ce type de matériaux actifs de correspondre en termes de réactivités de surface et de stabilités dans le temps aux photocatalyseurs monophasiques nano-poudreux habituellement appliqués. Les connaissances acquises devaient également être employés pour tenter d'élargir le domaine d'usage des composites interactifs fonctionnant selon le principe GPCL-S jusqu'à leur application éventuelle en tant qu'agents germicides.

CHAPITRE I.

GENERATEURS DES PORTEURS DE CHARGE LIBRES : ETAT DE L'ART

1.1. Phénomène de génération des porteurs de charge libres

1.1.1. Aspects terminologiques et historique bref

Les premières notions liées au phénomène de génération des porteurs de charge libres dans des corps photosensibles datent de 1921, quand Renz [1] rapportait le changement de couleur du dioxyde de titane cristallin (TiO_2) éclairé par de la lumière naturelle en présence de certains composés organiques. La pierre angulaire dans ce domaine a été posée par la réalisation de la première pile photo-électrochimique pour water-splitting en 1972 (Fujishima et Honda [2]). Dans les années qui suivent, la recherche dans le domaine des générateurs des porteurs de charge libres (GPCL) commence à prendre de plus en plus d'ampleur, devenant exponentielle pendant la dernière décennie (figure 1.1).

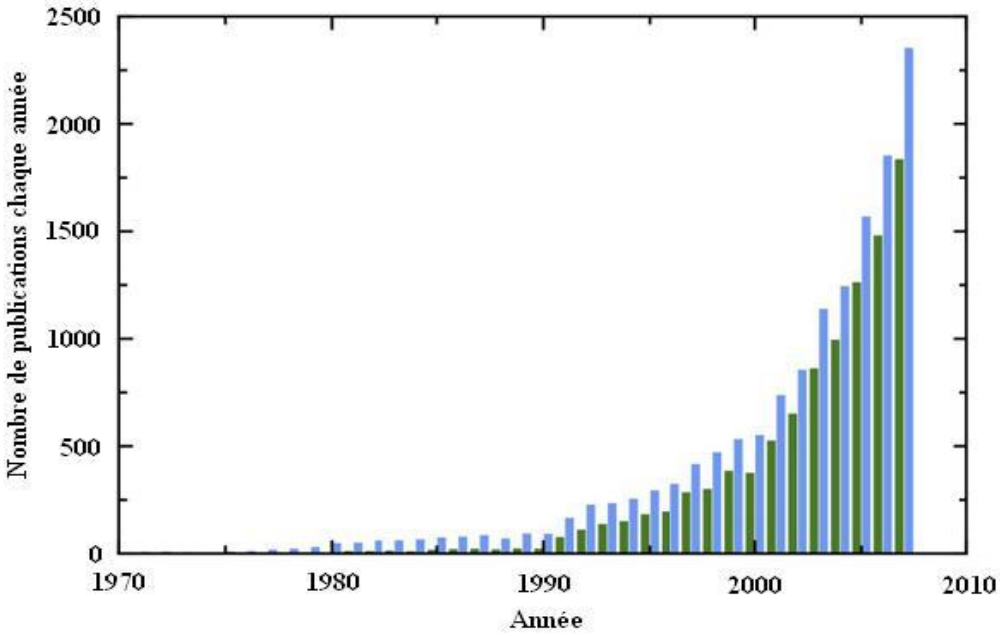


Figure 1.1. Evolution du nombre de publications portant sur les GPCL : la totalité des GPCL (lignes bleues) et GPCL à base de TiO_2 (lignes vertes) [3].

Avant de continuer, il nous paraît nécessaire d'aborder un aspect terminologique important. Les termes « génération des porteurs de charge libres », « générateur des porteurs de charge libres » sont proposés par l'équipe de recherche « Nanostructures et Surfaces Fonctionnalisées pour la Sécurité et l'Environnement » (NFS-SE)* fonctionnant au sein du Centre LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès. En proposant ces termes [4, 5] les chercheurs de l'équipe NSF-SE visaient la nécessité de trouver un équivalent linguistique pertinent permettant de mieux comprendre le fait que dans un corps photosensible le même effet a toujours lieu sous excitation lumineuse.

Il s'agit donc de l'effet d'apparition des charges électriques négatives (électrons, e^-) dans les bandes de conductivité (BC) et des charges électriques positives (trous électroniques, h^+) dans les bandes de valence (BV). A savoir que ces charges sont considérées libres pendant les

* Depuis le mois de septembre 2010 l'équipe « Interfaces Fonctionnalisées pour l'Environnement et la Sécurité » (IFES)

périodes de leurs existences en états excités, avant la recombinaison. L'effet de génération des porteurs de charge libres (GPCL) a lieu indépendamment du domaine d'application d'un matériau photosensible (photocatalyse hétérogène, action germicide, etc.).

Dans ce contexte, il vaut mieux parler du développement des *générateurs des porteurs de charge libres* performants qui peuvent être utilisés dans différents domaines. Par exemple, afin qu'un agent GPCL puisse être utilisé en tant que photocatalyseur hétérogène, l'exigence suivante doit être impérativement respectée : la surface d'accueil doit être capable de libérer ses sites actifs lors de la séquence de procédures « adsorption d'une molécule du composé à traiter et migration vers le site actif → formation d'un complexe de transition → réaction(s) chimique(s) entre le complexe de transition et les espèces actives adsorbées (par exemple, les radicaux hydroxyle OH° dans la photocatalyse hétérogène oxydante) → formation des produits finaux volatils et libération du site actif sur la surface d'accueil ».

Il a été également démontré [4, 5] que les générateurs des porteurs de charge libres peuvent être *non-sélectifs* (ceux qui génèrent 1 e^- contre 1 h^+ sur leurs surfaces, exemple – photocatalyseurs commerciaux à base des nano-particules non-supportées, comme Degussa P25) et *sélectifs*. L'existence de ces derniers a été mise en évidence par les travaux de l'équipe NFS-SE. Le phénomène de la génération sélective des porteurs de charge libres (GPCL-S) et les principes de sa mise en œuvre ont été reconnus comme une invention et protégés par un brevet à l'échelle internationale [6].

Suite à une recherche intensive, de nombreuses applications (figure 1.5) ont été développées surtout dans le domaine de la photocatalyse hétérogène ainsi que dans les domaines du photovoltaïque [7, 8], des surfaces super-hydrophiles [9, 10], des surfaces antibactériennes [11, 12] etc. Il est important de noter que l'effet d'auto-nettoyage des surfaces [13], et le procédé « water-splitting » [14] font partie des procédés photocatalytiques.

Afin de récapituler sur le phénomène physique universel consistant en la génération des porteurs de charge en états libres par les matériaux photosensibles, il convient de souligner que le principe GPCL reste invariable pour toutes les applications particulières.

Si les conditions citées ci-dessus sont bien respectées, le phénomène GPCL donne lieu au procédé photocatalytique s'effectuant en régime stationnaire.

Si ces conditions ne sont pas entièrement respectées, le procédé passe généralement par la voie de photoadsorption, quand la surface active accumule progressivement les matières provenant de la transformation chimique des agents réactionnels initiaux.

Faisant formellement partie des procédés photocatalytiques, l'effet d'auto-nettoyage des surfaces occupe, cependant, une niche assez particulière. Dans ce cas-là, il s'agit du traitement oxydant des dépôts surfaciques provenant des procédés non stationnaires qui sont proches, vis-à-vis de leur phénoménologie, des procédés de photoadsorption.

A leur tour, les procédures de stérilisation d'objets microbiologiques, se manifestant par la destruction des parois cellulaires et des chaînes d'ADN (cas de virus), n'ont formellement aucun rapport avec les procédés photocatalytiques.

Cependant, si la surface active se libère, au fur et à mesure, des « déchets » microbiologiques, les actions à vocation germicide effectuées par les générateurs des porteurs de

charge libres peuvent être considérés phénoménologiquement proches des actions photocatalytiques.

Il faut également tenir compte du fait que le même produit GPCL peut se représenter sous différentes qualités – par exemple, en tant que photoadsorbant et photocatalyseur simultanément. Son comportement réel dépend, selon la règle de G.K. Boreskov (1980), de l'ensemble des paramètres opératoires du milieu réactionnel.

1.1.1. Choix des matériaux photosensibles

Actuellement, avec quelques exceptions [15-23], seuls les semi-conducteurs cristallins sont considérés comme étant capables d'assurer le processus de génération des porteurs de charge libres grâce à la présence des zones interdites (ZI) dans leur structure énergétique qui empêchent la recombinaison des porteurs de charge libres (PCL). Dans le cas des semi-conducteurs, la capacité à générer des PCL dépend de la largeur des zones interdites, de leur positionnement dans les structures énergétiques des solides [24, 25] et de l'intensité d'irradiation.

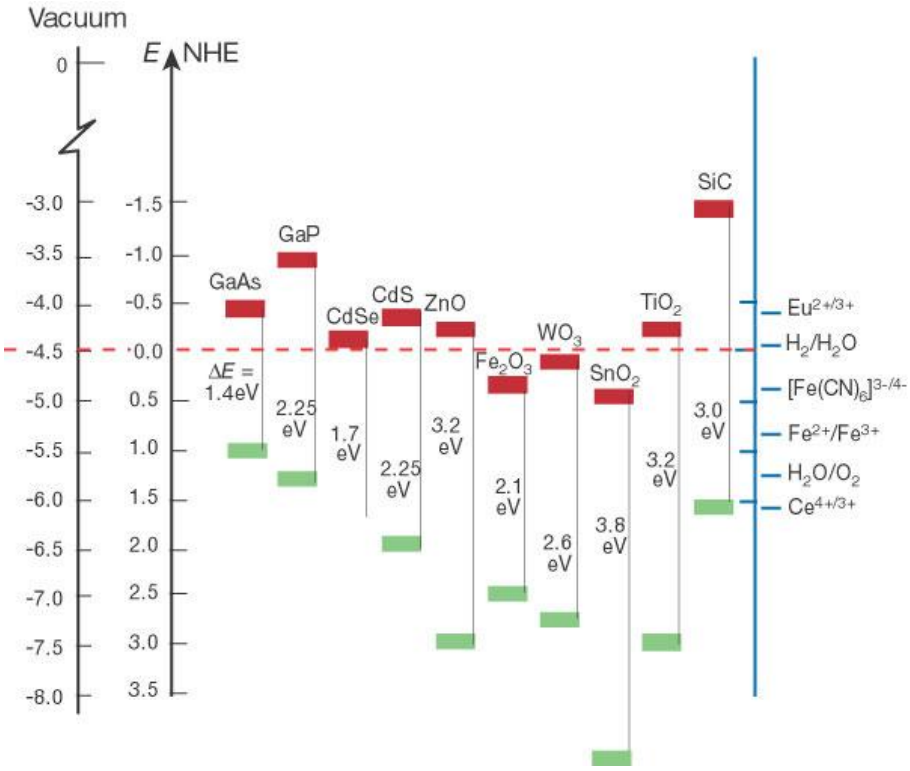


Figure 1.2. Positions des zones interdites pour certains semi-conducteurs [26].

Le semi-conducteur le plus utilisé pour l'élaboration des GPCL est le dioxyde de titane sous forme cristalline. La largeur de la zone interdite du TiO_2 cristallisé en tant qu'anatase (généralement considérée comme la forme active du TiO_2) est E = 3,2 eV, soit E = 5,13 J. Cette énergie correspond à une longueur d'onde de 387,5 nm ($E = hc/\lambda$, où h = la constante du Planck et c = la vitesse de la lumière). TiO_2 anatase absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 387,5 nm.

La figure 1.2 montre la position des zones interdites pour quelques semi-conducteurs. La capacité d'un semi-conducteur d'effectuer le transfert des PCL vers les molécules adsorbées sur

leur surface se détermine par les paramètres de sa ZI et du potentiel redox des molécules adsorbées. Le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction représente le potentiel de réduction des électrons photogénérés. Le niveau d'énergie en haut de la bande de valence donne le potentiel d'oxydation des trous positifs [27].

Dans le cas du dioxyde du titane cristallin, le potentiel d'oxydo-réduction (P.O.R.) des électrons libres dans la bande de conductivité est suffisamment bas pour réduire les molécules d'oxygènes adsorbées ($O_{2ads} + e^-_{BC} \xrightarrow{P.O.R.=-0,5V} O_2^-{}_{ads}$).

En même temps, le P.O.R. des trous électroniques dans la bande de valence est suffisamment haut pour oxyder les anions hydroxyle provenant de la dissociation protolytique des molécules d'eau adsorbées ($OH^-_{ads} + h^+_{BV} \xrightarrow{P.O.R.=+2,8\ V} OH°_{ads}$). C'est pourquoi le dioxyde de titane cristallisé est considéré comme l'un des GPCL les plus prometteurs.

1.1.2. Principe de fonctionnement des GPCL

Le principe de fonctionnement des générateurs de porteurs de charge libres dans le cas d'une particule libre d'un semi-conducteur est schématiquement présenté dans la figure 1.3.

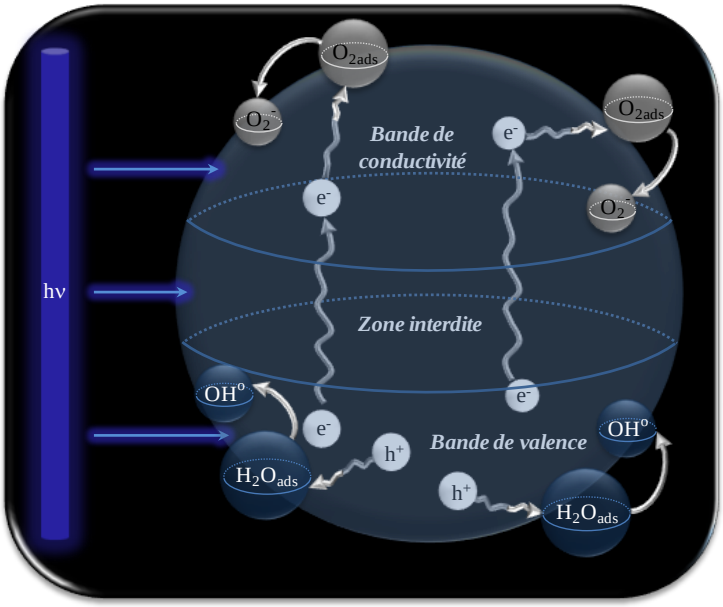


Figure 1.3. Principe de fonctionnement des GPCL dans les semi-conducteurs cristallins (cas d'une particule libre).

Lorsqu'un semi-conducteur cristallin est excité par un rayonnement lumineux (d'une énergie supérieure à l'énergie de la ZI), les électrons de la bande de valence (BV) passent dans la bande de conductivité (BC) créant ainsi des sites de réduction. En même temps, le déplacement des électrons crée dans la BV des sites oxydants (trous positifs h^+ où lacunes électroniques). Dans le cas du dioxyde de titane le processus de la création des paires « électrons – trous » peut être représenté par la réaction suivante [24, 28-32] :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + h^+_{BV} + e^-_{BC} \qquad (1.1)$$

A l'état libre, les porteurs de charge e^-_{CB} et h^+_{VB} sont des agents de réduction et d'oxydation très puissants. Une fois arrivés à la surface d'un semi-conducteur en contact avec le

milieu réactionnel chargé en eau (vapeur, liquide) et en oxygène (figure 1.3), les PCL attaquent les complexes d'adsorption surfaciques (H_2O_{ads}, O_{2ads}, etc.).

Il est considéré que les électrons libres sont captés par les molécules d'oxygène adsorbées sur la surface (réaction 1.2) :

$$e^-_{BC} + O_{2\,ads} \rightarrow O_2^-{}_{ads} \qquad (1.2)$$

En revanche, les trous électroniques de la bande de valence réagissent avec les donneurs d'électrons tels que les anions OH^- (réaction 1.4), pour former les radicaux OH° :

$$H_2O_{ads} \leftrightarrow H^+_{ads} + OH^-_{ads} \qquad (1.3)$$

$$OH^-_{ads} + h^+_{BV} \rightarrow OH°_{ads} \qquad (1.4)$$

Une fois les radicaux O_2^- et OH° formés, les réactions de recombinaison peuvent également se produire, comme, par exemple, les réactions (1.5 – 1.10) [28-31].

$$2O_2^- + 6H_3O^+ \rightarrow H_2 + 2H_2O_2 + 6H_2O \qquad (1.5)$$

$$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH° + OH^- + O_2 \qquad (1\ 6)$$

$$O_2^- + OH°\ (+ H^+) \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (1.7)$$

$$e^-_{BC} + H_2O_2 \rightarrow OH° + OH^- \qquad (1.8)$$

$$e^-_{BC} + OH° + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O \qquad (1.9)$$

$$h^+_{BV} + O_2^- \rightarrow O_2 \qquad (1.10)$$

Il faut également prendre en compte la réaction de recombinaison « électron – trou positif» dans le volume de la particule ou sur la surface :

$$h^+ + e^- \rightarrow \text{chaleur} \qquad (1.11).$$

A cause des réactions de recombinaison (1.5 – 1.11), le rendement photonique (« quantum yield »), qui peut être défini selon l'équation (1.12) [24], ne dépasse jamais le taux de 10% dans le cas des GPCL à base de nanoparticules de TiO_2 [35] utilisées en tant que photocatalyseurs :

$$\Phi = \frac{Nmolec}{n_{ph}} \qquad (1.12)$$

où : Φ – rendement photonique (« quantum yield »),

N_{molec} – quantité de molécules décomposées, ou quantité de molécules produites lors de l'action photocatalytique (mol/s) ,

n_{ph} – quantité des photons absorbés par le photocatalyseur (einstein/s).

1.2. Le dioxyde de titane

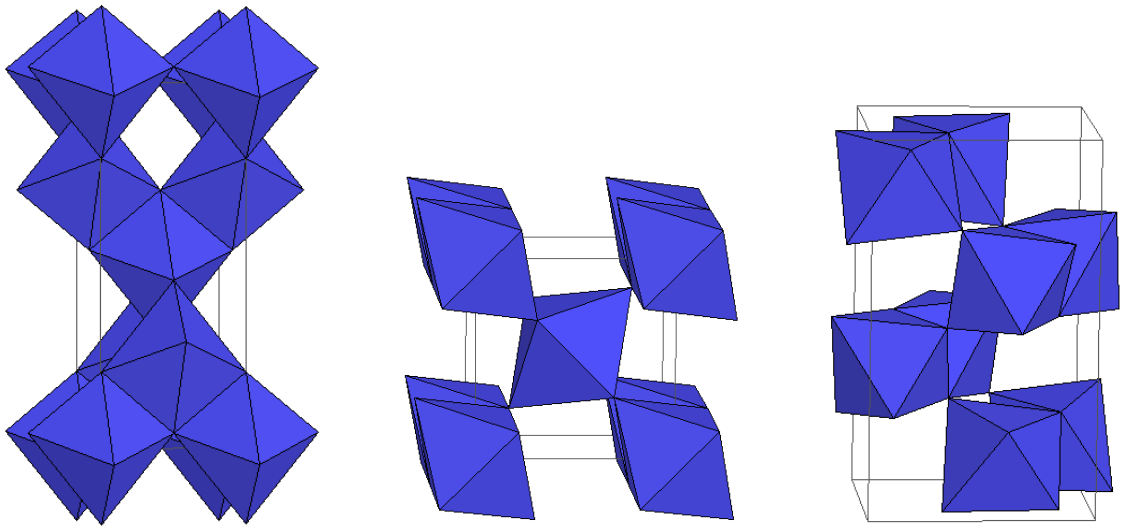
1.2.1. Propriétés physico-chimiques principales

Le titane est le quatrième métal le plus abondant après l'aluminium, le fer et le magnésium et le neuvième plus abondant élément sur la Terre.

Le dioxyde de titane a de nombreuses applications. Il est utilisé comme pigment dans les peintures, comme colorant alimentaire (colorant E171 [36, 37], présent par exemple dans les dentifrices). Le TiO_2 fait également partie des couches protectrices anti-corrosion, pour la réalisation des implants osseux, etc.

Grâce à sa bonne activité photocatalytique, sa stabilité chimique, sa disponibilité commerciale et à son faible coût de fabrication, le dioxyde de titane sous la forme cristalline est actuellement le produit actif le plus répandu en tant que photocatalyseur industriel.

Le dioxyde de titane existe majoritairement sous trois différentes formes de cristallinité : le rutile, l'anatase et la brookite (figure 1.4, tableau 1.1). De nombreuses autres phases peuvent aussi être élaborées sous haute pression (ex. cotunnite [38], hollandite [39]). Il est à noter que le TiO_2 peut également disposer de formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x}.



(a) (b) (c)

Figure 1.4. Structures cristallographiques du TiO_2 : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite [40].

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations entourés par des octaèdres d'oxygènes (figure 1.4b). La distance inter-ionique moyenne dans cette forme cristalline est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti [41, 42]. L'anatase a une structure tétraédrique allongée [43] avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers, avec les distances Ti-O (1,917 Å en moyenne) sensiblement égales à celles du rutile (figure 1.4a). La structure cristalline de la brookite est orthorhombique. Les distances Ti-O peuvent être considérées comme similaires à celles des autres structures cristallines stœchiométriques (figure 1.4c) [44].

Le dioxyde de titane peut être élaboré en utilisant une multitude de méthodes à partir d'une phase liquide ou gazeuse.

Tableau 1.1. Propriétés du dioxyde de titane sous différentes formes de cristallinité [40, 45]

Propriétés	TiO_2		
	Anatase	Rutile	Brookite
Masse molaire (g/mol)	79,890		
Système cristallin	tétraédrique	tétraédrique	orthorhombique
a (Å)	3,782	4,587	5,436
b (Å)	3,782	4,587	9,166
c (Å)	9,502	2,953	5,132
Densité (kg/m^3)	3830	4240	4170
Volume par unité TiO_2 (Å^3)	34,1	31	32,2

1.2.2. Procédés de synthèse du TiO_2

La synthèse à partir d'une phase liquide s'effectue, habituellement, par les méthodes suivantes:

- Sol-gel [46].
- Précipitation [47].
- Microémulsion [48].
- Synthèse électrochimique [49].
- Synthèse par combustion [50].
- Etc.

Parmi les méthodes d'élaboration du TiO_2 à partir d'une phase gazeuse, les techniques les plus employées sont citées ci-dessous:

- Chemical Vapour Deposition (CVD) [51].
- Spray Pyrolysis Deposition (SPD) [52].
- Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) [53].
- Chemical Vapour Infiltration (CVI) [54].
- Etc.

Les procédés de synthèse de TiO_2 utilisent une large gamme de précurseurs. Les précurseurs les plus répandus se trouvent parmi les produits métallo-organiques (par exemple, le tétra-izopropoxide ou TTIP ayant la formule brute $Ti(OC_3H_7)_4$) et inorganiques à base de titane, tels que le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) ou le tetranitratotitanium ($Ti(NO_3)_4$).

1.3. Applications majeures des GPCL

Les applications majeures des GPCL sont citées dans la figure 1.5.

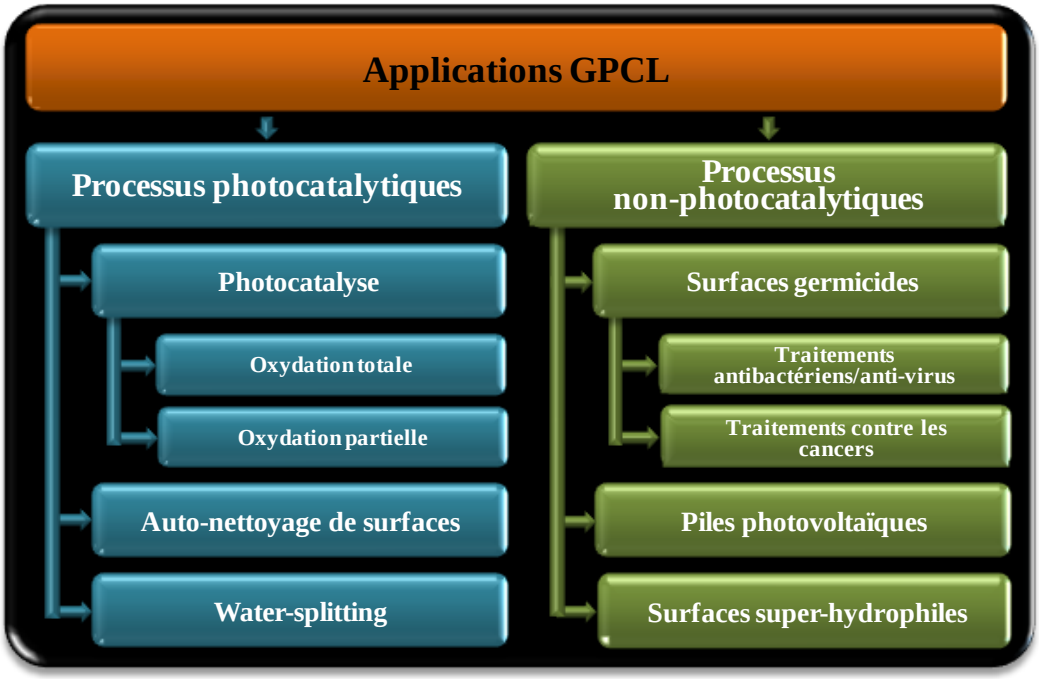


Figure 1.5. Applications des générateurs de porteurs de charge libres.

Tableau 1.2. Produits de type GPCL à base de TiO_2 commercialisés au Japon [3]

Catégories	Produits	Propriétés
Matériaux de construction pour l'extérieur	Carrelage, vitres, panneaux en aluminium, revêtements, etc.	Auto-nettoyage
Matériaux de construction pour l'intérieur	Carrelage, papier peint, stores	Auto-nettoyage, effet antibactérien
Matériaux de construction pour les routes	Murs insonorisés, parois des tunnels, barrages routiers, revêtements, panneaux de signalisation et réflecteurs, etc.	Auto-nettoyage, Purification de l'air
Installations de purification	Purificateurs d'air, systèmes de climatisation, systèmes de purifications des eaux usées et d'eaux d'égout, systèmes de purification pour les piscines	Purification de l'air, Purification de l'eau, effet antibactérien
Articles ménagers	Fibres, vêtements, ampoules, sprays, etc.	Auto-nettoyage, effet antibactérien
Autres	Installations à des fins agricoles	Purification de l'air, effet antibactérien

La commercialisation intensive des GPCL à base de TiO_2 a commencé dans les années 1990. Les produits existants sur le marché peuvent être divisés en cinq catégories (tableau 1.2). Le marché des installations de purification évolue très rapidement. Une augmentation d'un facteur de 3 à 4 a été observée entre 2002 et 2003 (de 9% en 2002 à 33% en 2003) grâce aux produits destinés à la purification de l'air [3].

1.3.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est appliquée pour le traitement de milieux contaminés (eau, air) depuis les années 1980 [55].

En contact avec les polluants (par exemple des composés organiques volatils, COV, figure 1.6), les photocatalyseurs hétérogènes les adsorbent sur leurs surfaces sous forme de complexes d'adsorption qui sont ensuite attaqués par les espèces actives provenant de réactions causées par l'excitation lumineuse du corps photosensible (réactions 1.1 – 1.3). La décomposition des complexes d'adsorption libère les surfaces actives en assurant la permanence des activités photocatalytiques des GPCL utilisés. Cinq étapes obligatoires, doivent être impérativement réalisées durant le procédé photocatalytique [56] :

1. diffusion des agents réactionnels du milieu externe vers la surface ;
2. adsorption des agents réactionnels sur la surface sous forme de complexes de transition instables ;
3. réaction(s) chimique(s) des complexes de transition adsorbés ;
4. désorption des produits de réaction(s) ;
5. diffusion des produits à partir de la surface vers le milieu externe.

Le schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin est présenté dans la figure 1.6.

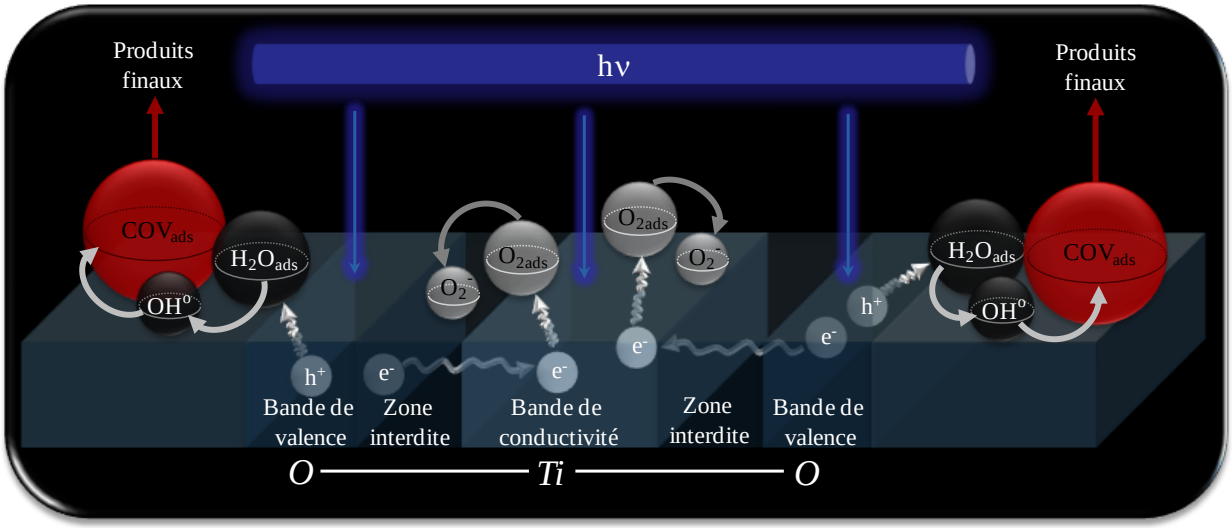


Figure 1.6. Schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin : oxydation totale d'un composé organique volatil (COV).

A savoir, qu'à l'exception de certains cas particuliers où les réactions de réduction sont demandées (par exemple, pour le traitement des gaz chargés en NO_x [57, 58]), la majorité des applications de la photocatalyse hétérogène portent sur l'action d'oxydation favorisée par les radicaux OH° sur les surfaces actives (dégradation de COV, décontamination des eaux chargées en pesticides, etc.)

1.3.1.1. Purification de l'air par la photocatalyse hétérogène

Les résultats des recherches récentes montrent qu'une grande partie de la population des pays développés passe 88 % de son temps dans des espaces confinés [59]. Un espace confiné (indoor environment) est représenté par tous les environnements au moins partiellement isolé de l'extérieur, de manière que la composition de l'air, la pression ou la température diffèrent de l'environnement extérieur [60]. Dans la plupart des cas, la concentration de polluants est plus élevée à l'intérieur qu'à l'extérieur. La pollution de l'air intérieur est aujourd'hui suspectée de jouer un rôle significatif dans l'accroissement des pathologies chroniques et des allergies respiratoires.

Les sources de pollution peuvent provenir de l'intérieur des espaces clos (produits de construction, de décoration et d'ameublement, équipements de chauffage et de production d'eau chaude, présence humaine et d'activités associées, utilisation de produits cosmétiques, nettoyants, tabagisme, utilisation de bougies, présence de plantes, etc.) ou de l'extérieur. Parmi les polluants de l'air extérieur le transport routier, ferroviaire et fluvial, les plates-formes aéroportuaires, l'industrie manufacturière, la production d'énergie, l'utilisation de peintures et de solvants, l'agriculture, la sylviculture, le traitement des déchets et les émissions naturelles peuvent être évoqués [61]. Les émissions des polluants dans l'Ile-de-France pour l'année 2005 sont présentées la figure 1.7.

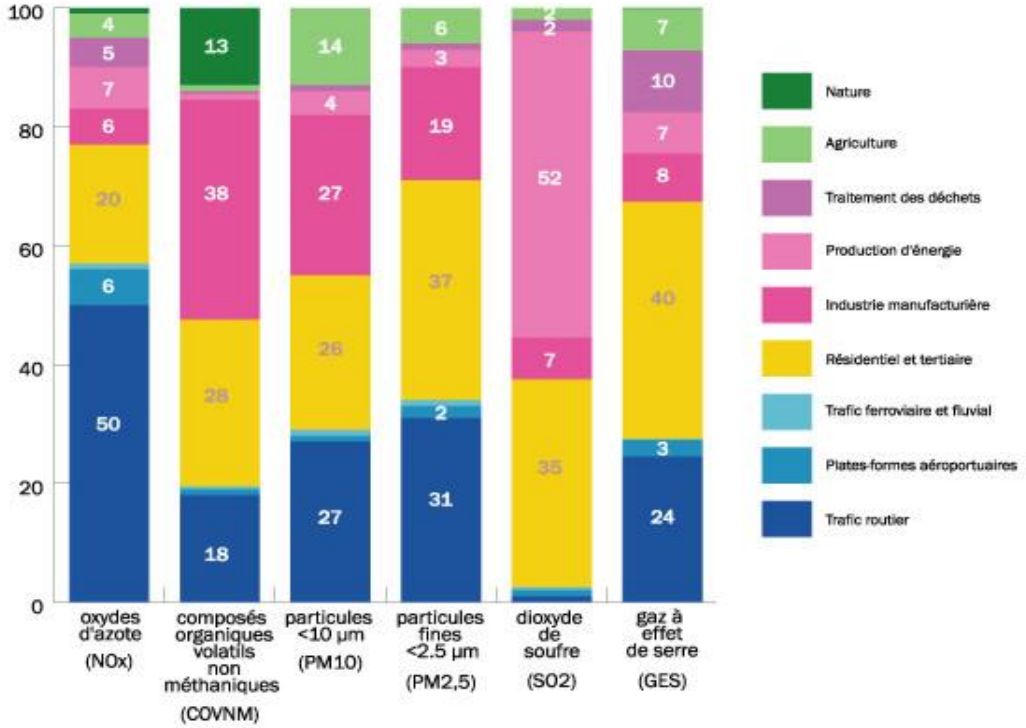


Figure 1.7. Contribution en % de différents secteurs d'activités aux émissions de polluants en Ile-de-France (estimations faites pour l'année 2005) [62].

Les COV représentent l'une des principales familles de polluants de l'air [61]. Beaucoup de COV sont considérés comme cancérigènes, mutagènes ou tératogènes. Plusieurs études ont montré que les COV provoquent les maladies liées à leur présence dans des espaces clos, connues comme le « Sick Building Syndrome » (SBS) [63, 64] déjà répandu dans les pays développés.

A partir des années 1970 beaucoup d'investigations ont été réalisées dans le monde entier pour mesurer les concentrations des COV dans l'air [63-72]. Les concentrations médianes (en µg/m^3) de 20 COV à l'intérieur et à l'extérieur des logements déterminées lors d'une étude réalisée entre octobre 2003 et décembre 2005 en France sont exposées dans la figure 1.8.

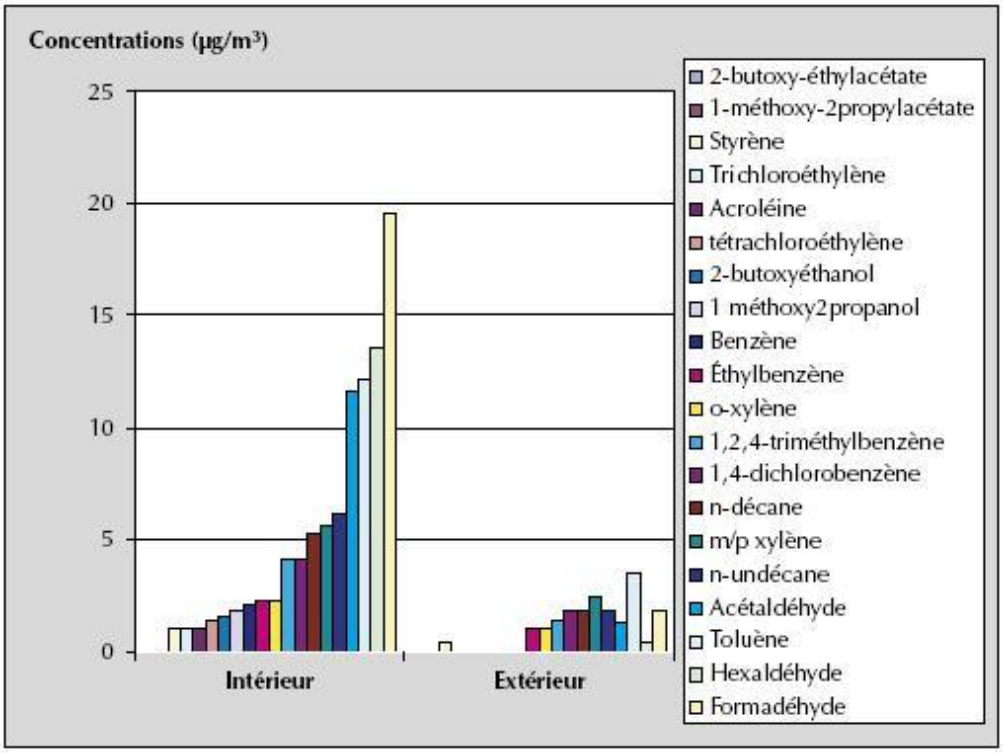


Figure 1.8. Répartition des concentrations médianes (en µg/m^3) de 20 composés organiques volatils (COV) en France à l'intérieur et à l'extérieur des logements [63].

La *photocatalyse hétérogène* est une des techniques alternatives pour le traitement de l'air, permettant d'effectuer, à température ambiante, l'oxydation totale d'une large gamme d'hydrocarbures, de composés halogénés, azotés, soufrés, oxygénés (aldéhydes, cétones), de composés inorganiques, etc. Occupant la même niche que les techniques *d'adsorption*, les procédés photocatalytiques fonctionnent en continu, à moindres coûts énergétiques que les procédures d'adsorption. Ces deux avantages principaux promeuvent l'application de la photocatalyse hétérogène comme la technique la plus prometteuse pour le conditionnement de l'air intérieur.

1.3.1.2. Purification de l'eau par la photocatalyse hétérogène

L'eau potable disponible pour la consommation représente seulement 1% de la quantité totale d'eau de la planète [73]. De plus, l'eau potable est continuellement soumise à une pollution provenant des activités domestiques, de l'agriculture et de l'industrie (50% pour l'agriculture, 35% pour les rejets urbains et 15% pour l'industrie en France [74]). Des études récentes montrent qu'environ 3,8 milliards de personnes sur la Terre n'ont pas ou ont un accès limité à l'eau potable et que plusieurs millions des personnes (notamment des enfants) meurent chaque année à cause des maladies transmises par de l'eau contaminée [75].

Les techniques de traitement de l'eau utilisées aujourd'hui posent des multiples problèmes. Le traitement de l'eau par *adsorption* sur charbon actif est une méthode coûteuse et

qui génère un autre type de pollution. Les contaminants ne sont pas dégradés mais concentrés sur le charbon actif par adsorption physique. Les *procédés biologiques*, largement utilisés de nos jours, ne sont pas efficaces pour la dégradation des colorants organiques, des phénols ou des composés phénoliques, des herbicides et insecticides, ainsi que des hydrocarbures halogénés ou non-halogénés. De plus ils sont très sensibles au changement de température et de pH. Les processus les plus utilisés pour désinfecter l'eau, basés sur l'oxydation chimique (*chloration, ozonation)*, causent également de nombreux problèmes : incapacité de minéraliser tous les produits organiques, pollution secondaire avec des produits intermédiaires qui peuvent être mutagènes ou cancérigènes, non-viabilité économique pour de faibles concentrations de polluants [59].

L'ensemble de ces problèmes a conduit au développement des *Technologies Avancées d'Oxydation* (AOTs) [76]. Celles-ci sont basées sur la production de radicaux OH° (O_3/UV, H_2O_2/O_3, H_2O_2/UV, H_2O_2/O_3/UV, photocatalyse, etc). L'inconvénient de la plupart de ces techniques est dans le coût important de certains réactifs (par exemple l'eau oxygéné, H_2O_2). Parmi les AOTs, la *photocatalyse hétérogène* reste la plus avantageuse [3, 59, 75, 77] grâce à ces nombreux avantages :

- faibles coûts (seulement du TiO_2 et de la lumière sont demandés afin d'assurer le fonctionnement),
- dégradation non-sélective des composés organiques,
- possibilité de dégrader les polluants considérés comme bio-récalcitrants,
- minéralisation totale des polluants sans formation de produits d'oxydation intermédiaires,
- insolubilité dans l'eau,
- non-toxicité des matières actives utilisées.

L'application de la photocatalyse hétérogène pour la purification de l'eau est limitée par l'emploi du TiO_2 sous forme de nanoparticules qui ne peut être éliminé du milieu à traiter après son utilisation qu'à l'aide de techniques très coûteuses. Dans ce contexte, le procédé photocatalytique à adopter doit être basé sur l'utilisation de produits dont la phase active reste immobilisée sur différents supports macroscopiques.

1.3.2. Surfaces germicides

L'impact des micro-organismes nocifs sur la santé publique ne doit pas être sous-estimé. Selon l'Institut National de Veille Sanitaire (INVS), en France, au cours de l'année 2001, 25 600 décès (5% de la mortalité toutes causes) ont été causés par des pathologies infectieuses [78]. Une grande partie des maladies infectieuses sont dues aux infections nosocomiales (IN).

Selon la définition donnée par le Ministère de la Santé, « les infections nosocomiales sont les infections qui sont contractées dans un établissement de soins. Une infection est considérée comme telle lorsqu'elle était absente au moment de l'admission du patient. Lorsque l'état infectieux du patient à l'admission est inconnu, l'infection est classiquement considérée comme nosocomiale si elle apparaît après un délai de 48 heures d'hospitalisation.».

Une étude menée par le Ministère de la Santé met en évidence 4200 décès par an attribuables aux IN [80]. Les infections nosocomiales touchent 5,38 % des personnes admises en milieu hospitalier en France en 2006 – 3,51% dans les établissements privés non Participant au Service Public Hospitalier (PSPH) et 5,71% dans les établissements PSPH - (source INVS [79]). La prévalence des patients infectés par des maladies nosocomiales dans différents établissements en France est graphiquement présentée dans la figure 1.9. Les coûts des IN en France peuvent être estimés à 5 milliards d'euros par an [53].

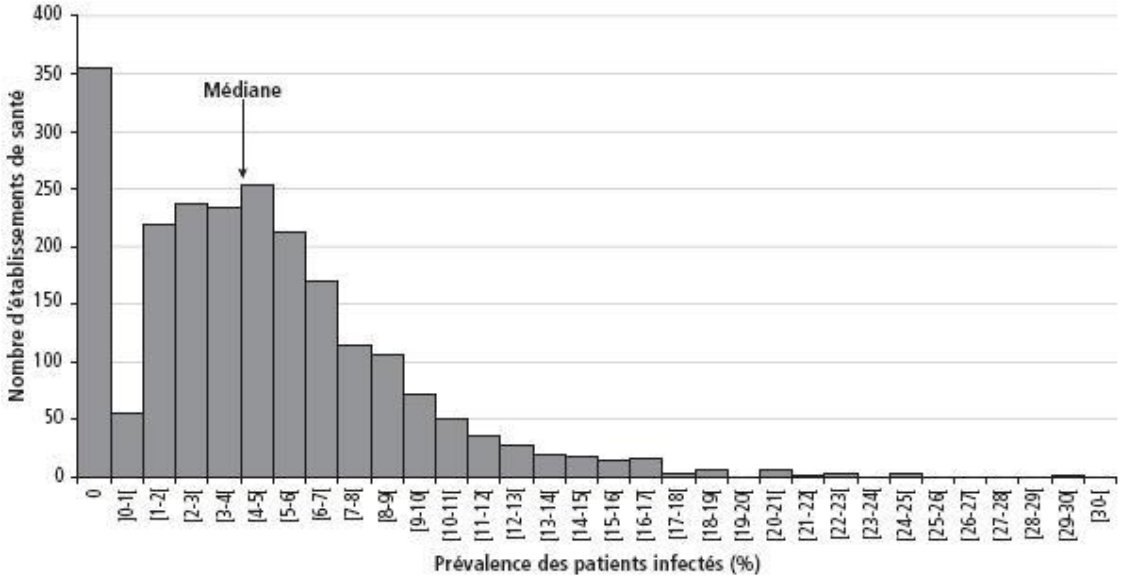


Figure 1.9. La prévalence des patients infectés par des maladies nosocomiales dans différents établissements en France [79].

La recherche de solutions pour lutter contre la contamination microbiologique s'est accentuée depuis quelques décennies. Différents produits adéquats existent sur le marché. Quelques-uns de ces produits sont cités ci-après.

Le *triclosan* (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy)phénol) est un produit très connu, retrouvé dans la composition de savons, de dentifrices, de mousses de rasage, de produits cosmétiques, de déodorants, de plastiques, etc. [81]. Aujourd'hui, l'utilisation du triclosan pose des problèmes sanitaires et des problèmes liés à la pollution de l'environnement [81-84]. Le triclosan résiste à plusieurs étapes de traitement des eaux usées et peut arriver dans les écosystèmes, représentant ainsi un danger pour l'environnement.

Certains *métaux*, toujours sous forme cationique, sont utilisés, grâce à leurs propriétés antibactériennes. Depuis l'époque romaine, le métal désinfectant le plus répandu est l'*argent*. Aujourd'hui, l'argent peut être trouvé dans des dentifrices, des brosses à dents, des produits cosmétiques et dans différents objets électroménagers : réfrigérateurs, lave-linges, périphériques informatiques, etc. Un autre élément métallique souvent utilisé en tant qu'agent germicide est le *cuivre*. Bien que *l'or et la platine* manifestent également de bonnes propriétés germicides, ils ne sont pas employés dû fait de leur coût trop élevé.

Pour la désinfection de l'eau, plusieurs méthodes sont utilisées : *chloration, filtration, ozonation*, etc. La technique la plus répandue grâce à son efficacité et son coût réduit est la *chloration*. Malgré ses avantages, ce procédé commence à générer des inquiétudes à cause de la formation des produits mutagènes et cancérigènes suite aux réactions chimiques avec les

composés organiques qui se trouvent dans l'eau. De plus, les désinfectants chimiques causent des problèmes d'odeur et de goût.

Une méthode alternative efficace et assez bon marché est le *traitement par UV*. Les lumières UV-B et UV-C sont capable de détruire l'ADN et de causer la mort des bactéries. Cette technique devient trop onéreuse dès lors que les concentrations en bactéries sont élevées.

Les résultats des recherches bibliographiques montrent l'existence d'un grand intérêt pour l'utilisation des produits photosensibles manifestant les propriétés de GPCL pour la stérilisation des micro-organismes (bactéries, virus, spores, etc. [85-92]). L'effet antibactérien du TiO_2 a été mis en évidence pour la première fois en 1985 par Matsunaga et al. [87]. Il a été démontré que les biocénoses de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* et *Escherichia coli* étaient complètement stérilisées par contact avec des particules de TiO_2 dopées en palladium. L'acquisition de ces résultats a ouvert une nouvelle porte pour l'utilisation des GPCL tant pour la désinfection des eaux que pour la stérilisation de bio-aérosols présents dans des espaces confinés.

Une autre approche intéressante concerne l'utilisation des GPCL dans le domaine médical pour lutter contre les cellules cancéreuses. Les études sur l'effet de destruction des cellules cancéreuses en présence de nanoparticules de TiO_2 ont montré des résultats très prometteurs [85, 90]. Sous éclairage UV ou laser, le dioxyde de titane sous forme de nanoparticules élimine jusqu'à 100% de cellules cancéreuses. Malheureusement, la sélectivité de cette action reste réduite à environ 60%, ce qui signifie que jusqu'à 40% des cellules saines sont également dégradées lors de la procédure de traitement.

Il est à noter que les porteurs élémentaires de charges positives (trous électroniques), comme également les radicaux OH°, sont très efficaces en dégradation de micro-organismes [91]. Ayant un mécanisme enzymatique spécifique leur permettant de se projeter contre certains agents dangereux (particulièrement contre O_2^- et H_2O_2 [85]), les membranes bactériennes résistent plus ou moins bien dans les milieux contenant ces espèces. Par contre, aucun mécanisme protégeant les structures biologiques contre les radicaux OH° n'existe.

1.3.3. Surfaces auto-nettoyantes

Grâce à sa propriété de destruction des composés organiques volatils sous excitation lumineuse, le dioxyde de titane est utilisé, en tant que composant actif, dans les matériaux de construction ayant des capacités auto-nettoyantes (tuiles, verres, briques, bétons, peintures, etc.). Les capacités d'auto-nettoyage permettent aux surfaces de ces produits de se maintenir propres sous l'action de la lumière naturelle et de l'humidité de l'air [13, 32, 93, 94].

L'utilisation des matériaux aux surfaces auto-nettoyantes permet d'économiser sur les coûts d'entretien de bâtiments et d'autres objets de génie civil. La figure 1.10 présente quelques exemples de constructions contenant des composants avec les propriétés auto-nettoyantes. Généralement, un bâtiment moderne doit être nettoyé tous les 5 ans. Cependant, les matériaux de construction auto-nettoyants permettent de garder une propreté de surface pendant plus de 20 ans [13].

Figure 1.10. Utilisation de matériaux de construction ayant des propriétés auto-nettoyantes au Japon : (a) Tours MM, Yokohama couvertes avec des tuiles auto-nettoyantes ; (b) Bâtiment Matsushita Denso couvert avec des verres auto-nettoyants ; (c) parois insonorisées auto-nettoyantes; (d) maisons utilisant des tuiles et vitres auto-nettoyantes ; (e) dans la station de train Motosumiyosh [3].

Le verre auto-nettoyant à base de TiO_2 est également un produit récemment commercialisé. Un tel verre peut maintenir une clarté visuelle extrême. Les pares-brises de voitures, élaborés en verre auto-nettoyant, sont actuellement très demandés [13, 93]. Sur le marché européen, la commercialisation des vitrages auto-nettoyants a été lancée depuis 2000-2001 [95]. Les deux leaders européens de l'industrie du verre, Saint Gobain (France) et Pilkington (Grande Bretagne), proposent déjà des vitres auto-nettoyantes sous les marques de « SGG Bioclean » [96] et « Activ » respectivement [97].

Les films de polymères à base de TiO_2 représentent un autre type de produits auto-nettoyants. Ces objets, utilisés pour la fabrication de tentes de stockage, de containers de transports, etc., sont généralement élaborés en PVC (chlorure de vinyle polymérisé). En raison de leur résistance mécanique médiocre, le nettoyage traditionnel des marchandises en PVC devient très difficile, voire impossible. Par contre, une tente en PVC auto-nettoyant garni en TiO_2 peut se maintenir propre à l'extérieur pendant plus de quatre ans [13, 94]. La figure 1.11 présente un exemple de propriétés auto-nettoyantes d'un matériau en PVC modifié par le TiO_2.

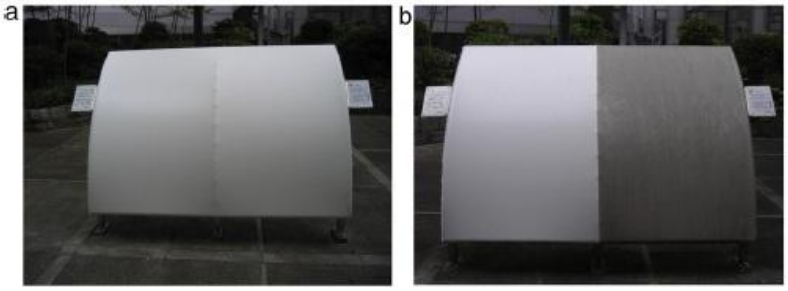


Figure 1.11. Test d'auto-nettoyage d'un matériau de tente en PVC (la partie gauche du matériau à été modifiée avec du TiO_2). (a) Photo prise le 22 juillet 2004 ; (b) Photo prise le 23 avril 2007 [3].

1.3.4. « Water-splitting »

L'énergie solaire peut être utilisée pour la production d'hydrogène par le procédé « water-splitting ». Les résultats des premiers travaux sur la production photo-électrochimique d'hydrogène à l'aide de TiO_2 ont été rapportés par Fujishima et Honda en 1972 [2]. Cependant, bien que depuis 1972 ce domaine d'utilisation des GPCL connaît un grand essor scientifique, dans la littérature actuelle [98-107] il n'y a pas de références sur la mise en œuvre de ce procédé à l'échelle industrielle.

La bibliographie [2, 98-107] consacrée à la production d'hydrogène par le procédé « water splitting » (figure 1.12) contient certaines propositions génériques qui méritent une attention particulière. Par exemple, pour éviter les problèmes majeurs de ce procédé, causés par la recombinaison quasi-immédiate d'électrons et de trous, ainsi que par la vitesse importante de la réaction parasite $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$, il est suggéré de garnir la phase liquide (H_2O) ou la phase solide (corps photosensible) en « pièges à trous ». Ces pièges peuvent être représentés par des composés organiques solubles [98, 99], des anions carbonate CO_3^{2-} [26], des ions inorganiques comme S^{2-} [101], Ce^{3+} [102], I^- [103, 104], des sels ou des cations de métaux de transition (par exemple, CdS [105], Fe^{2+} [106], métaux nobles [107], etc.). Ces mesures permettent, de mieux protéger les électrons libres contre la recombinaison et donc d'assurer l'augmentation du rendement photonique du procédé « water-splitting ».

L'idée d'agir sur la population de porteurs de charge afin de garder, au bout du compte, les PCL réellement nécessaires, est très fructueuse. Cependant, les mesures envisagées actuellement dans le cadre du développement des procédés « water-splitting » et portant d'une part sur le changement des compositions chimiques des environnements réactionnels et d'autre part sur le dopage des phases photosensibles, ne permettent pas de faire apparaitre un GPCL vraiment sélectif. Les problèmes liés à la recombinaison de porteurs de charge persistent.

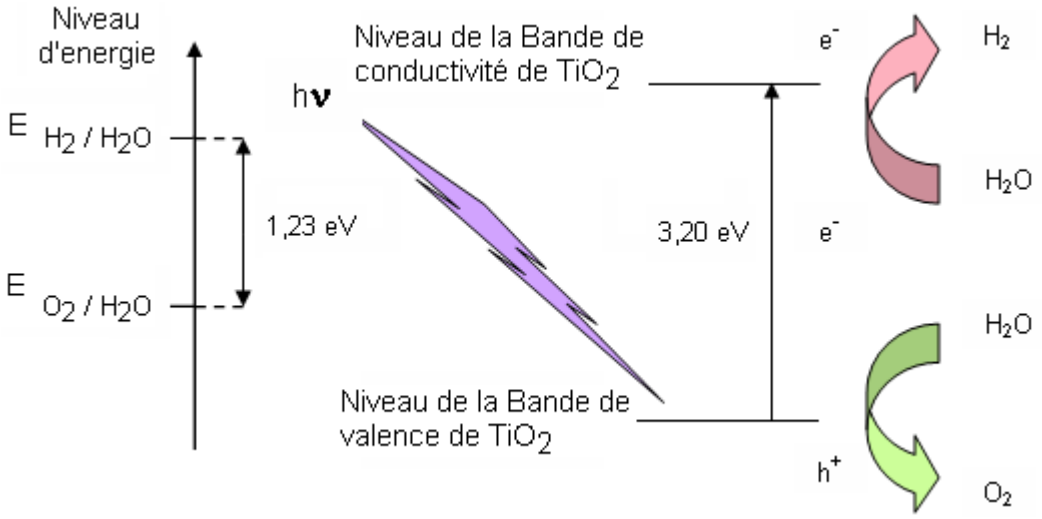


Figure 1.12. Mécanisme du procédé « water splitting » sur la surface de TiO_2 [14].

Il est à noter que dans le cas de la photocatalyse oxydante, des surfaces super-hydrophiles, auto-nettoyantes, ou germicides, ce sont toujours les trous électroniques qui assurent les fonctionnalités ciblées. Par contre, dans le cas de la production d'hydrogène par le procédé « water-splitting », ce sont les électrons libres qui réduisent les protons H_3O^+ (figure

1.12). L'utilisation d'un prototype de GPCL sélectif à électrons devient, probablement, l'une des solutions les plus fiables pour la production d'hydrogène par la voie « water-splitting ». Néanmoins, la problématique de création des GPCL disposant de réactivités préconisés (activité purement oxydante ou purement réductrice) n'est pas encore suffisamment abordée dans la littérature, sauf pour quelques exemples rares [4-6].

1.3.5. Surfaces super-hydrophiles

Le caractère hydrophile d'une surface peut être caractérisé par *l'angle de contact* θ (l'angle de l'interface entre le liquide et le solide dans un système diphasique, figure 1.13). Le terme le plus général désignant le comportement d'un liquide mis en contact avec une surface d'accueil (liquide ou solide) est le degré de *mouillage* (figure 1.13). L'angle de contact d'une gouttelette d'eau avec la surface du dioxyde de titane peut descendre jusqu'à 0° (*mouillage parfait*) après une irradiation UV [13, 32, 108-111]. Cet effet est utilisé pour l'élaboration des surfaces super-hydrophiles.

Il faut distinguer la super-hydrophilie photo-induite de la capacité photocatalytique des produits photosensibles. Le titanate de strontium ($SiTiO_3$), par exemple, qui a presque la même puissance d'oxydation photocatalytique que le TiO_2, ne devient pas hydrophile lors de l'excitation UV/vis [108]. Cependant, le trioxyde de tungstène (WO_3), qui montre une grande capacité hydrophile, ne manifeste pas d'activité photocatalytique notable [109]. Dans ce contexte, le TiO_2 est un composé pratiquement unique car il dispose, en même temps, de deux propriétés photo-induites : la capacité photocatalytique importante et l'hydrophilie de surface parfaite.

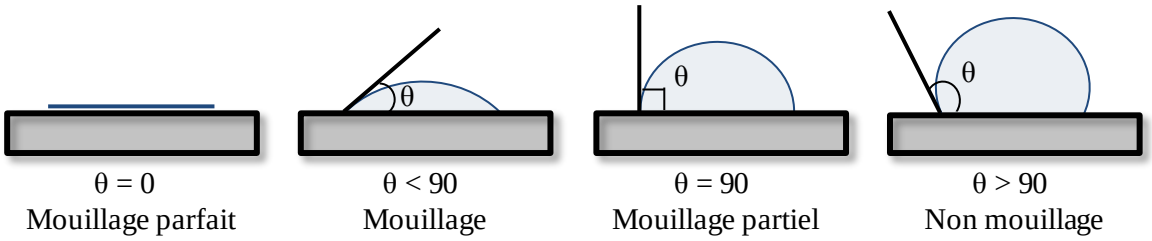


Figure 1.13. Comportements possibles d'une goutte d'eau en contact avec une surface solide [32].

Les domaines d'applications des matériaux super-hydrophiles sont extrêmement larges (exemple : verres de phares et des feux anti-brouillards, pares-brises et rétroviseurs de voitures, fenêtres de bâtiments, vaisselles « propres », etc [112, 113]).

1.4. Contexte actuel de la génération des porteurs de charge libres

Le contexte actuel de la génération des porteurs de charge libres est schématiquement présenté dans la figure 1.14.

Figure 1.14. Situation actuelle de la génération des porteurs de charge libres.

Le type de GPCL le plus répandu est représenté par les nanoparticules cristallines (figure 1.14a). Son application à l'échelle industrielle est pratiquement condamnée à cause d'importants problèmes de manipulation des produits élaborés sous forme de nanoparticules.

Afin d'éviter ces inconvénients, la recherche est actuellement dirigée vers les GPCL composites où la phase active est fixée sur différents supports (figure 1.14b). Les structures dont la phase active préfabriquée est physiquement liée au support (figure 1.14c) représentent des systèmes mécaniquement fragiles. Dans ce contexte il parait raisonnable de procéder à la fixation chimique des phases actives sur les supports d'accueil (figure 1.14d). La description plus détaillée de chaque type de GPCL est réalisée dans les sous-paragraphes suivants.

1.4.1. GPCL sous la forme de nanoparticules cristallines

Actuellement, les semi-conducteurs photosensibles sous forme de nanopoudres représentent le groupe principal des GPCL commercialisés (figure 1.14) [114-120].

Plusieurs sociétés commercialisent des particules cristallines de TiO_2. Le produit le plus utilisé dans la photocatalyse hétérogène est vendu par la société allemande Degussa [118] et porte le nom de Degussa P25 (DP25). Sa composition correspond à un mélange d'anatase et de rutile dans une proportion approximative de 80/20 % [119]. Étant sur le marché depuis plus de

20 ans [42], DP25 est maintenant considéré dans le domaine de la photocatalyse comme le produit de référence.

Les autres photocatalyseurs industriels relativement connus, comme le produit Hombikat UV–100, la gamme Millenium – PC (10, 25, 50, 100), le TiO_2 Aldrich [121], le TiO_2 Merck [122], etc. sont arrivés sur le marché beaucoup plus récemment [114, 115, 117]. Des produits moins connus, comme le Tytanpol A11, le TiO_2 du groupe Tayca (TKP 101, TKS-201, [116] l'Ishihara ST01 [120], le Tioxide Huntsman [123], etc., peuvent également être trouvés sur le marché.

Quelques propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs commerciaux les plus répandus, citées par leurs fabricants, sont présentées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques de photocatalyseurs commerciaux

Propriété \ Nom	Degussa P25	Hombikat UV – 100	Millennium PC
Etat physique	poudre blanche	poudre blanche	poudre blanche
Composition	≈ 80% anatase ≈ 20% rutile	100% anatase	100% anatase
Densité (g/cm^3)	3,8	3,9	6 - 9
Surface spécifique (m²/g)	≈ 55	> 250	11 - 90
Dimension de particules (nm)	≈ 50	<10	20-1200
pH en suspension	3 - 4	≈ 6	-
Porosité	non-poreux	mésoporeux, D ≈ 5,6nm)	-

Pour ces GPCL existant en nanopoudres, la recherche actuelle est focalisée sur l'amélioration de l'efficacité photonique (habituellement, le quantum yield ne dépasse pas la valeur de 10%) et du fonctionnement sous éclairage naturel. Dans ce but, plusieurs méthodes sont employées, comme, par exemple le dopage [124-129], le revêtement métallique [59, 130, 75], la mise en œuvre des semi-conducteurs composites (deux semi-conducteurs couplés) [59, 131-136], etc.

Le *dopage* du TiO_2 est réalisé avec des lanthanides ((La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}), de l'azote et certains métaux de transition (dopage de type « p » et « n »). Le dopage de type « p » s'effectue avec les cations dont les valences sont inférieures à celle du Ti^{4+} (Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}), tandis que le dopage de type « n » nécessite l'utilisation de cations d'une valence plus élevée de 4+ (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}).

Le *revêtement métallique* aide à la séparation des porteurs de charge libres (PCL) par des interactions « métal – semi-conducteur ». Les électrons photogénérés par le corps photosensible (par exemple TiO_2), sont transférés vers les receveurs métalliques (îles ou clusters conducteurs sur la surface d'oxyde, tandis que les trous positifs restent dans la bande de valence du semi-conducteur. Ceci aide à lutter contre la recombinaison des PCL et contribue donc à l'augmentation de leur espérance de vie. Ce principe est schématiquement représenté dans la figure 1.15.

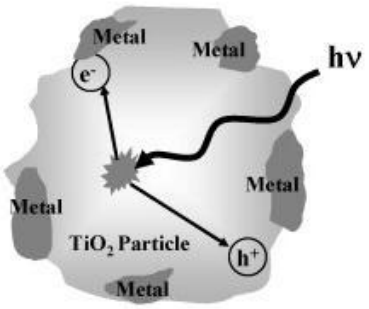


Figure 1.15. Capture des électrons par des métaux en contact avec un semi-conducteur (par exemple TiO_2) [75].

Le *couplage de deux semi-conducteurs* fonctionnant à différents niveaux d'énergie est illustré par la figure 1.16.

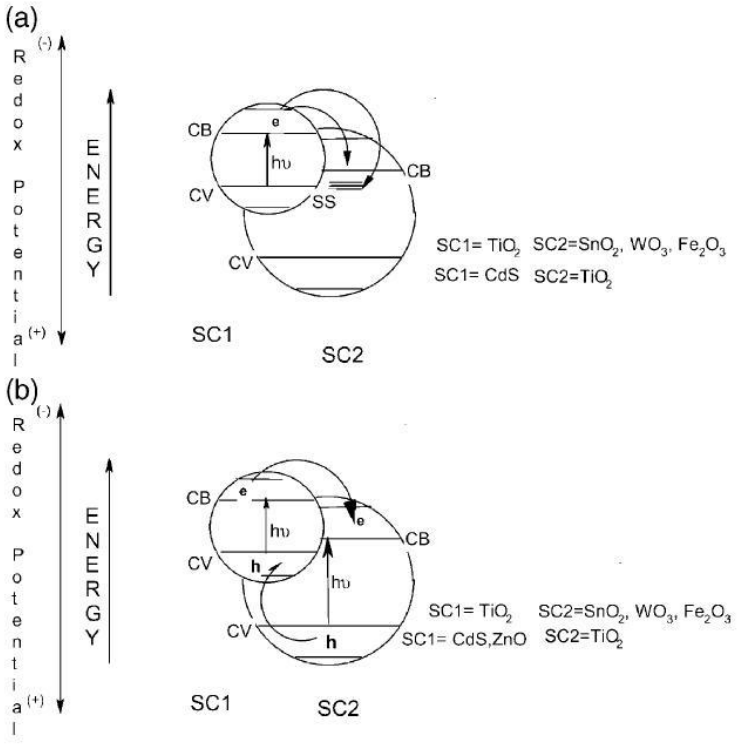


Figure 1.16. Fonctionnement des semi-conducteurs couplés : a) un seul semi-conducteur excité ; b) les deux semi-conducteurs excités [59].

Dans le cas d'un seul semi-conducteur excité (figure 1.16a), les électrons photogénérés dans le corps excité sont transférés dans la bande de conductivité du semi-conducteur non-excité. Dans le deuxième cas, des transferts d'électrons et de trous ont lieux entre les deux semi-conducteurs [59, 131, 134, 135].

Selon les résultats expérimentaux obtenus, dans la plupart de cas, à l'aide de Laser Excitation Spectroscopy, l'espérance de vie des électrons libres dans le dioxyde de titane cristallin est entre $30*10^{-12}$ s et $100*10^{-12}$s, tandis que pour des trous électroniques la valeur de ce paramètre s'élève à $10*10^{-9}$ – $250*10^{-9}$ s (cf., par exemple, [137]). Le rapport entre les valeurs expérimentales des espérances de vie des porteurs de charge dans leurs états excités varie donc entre 100 ($10\cdot10^{-9}$ / $100\cdot10^{-12}$ = 100) et 8000 ($250\cdot10^{-9}$ / $30\cdot10^{-12}$ = 8000).

Cependant, par définition, un trou électronique n'est qu'une place (niveau énergétique) abandonnée par un électron dans la zone de valence d'un semi-conducteur excité. Une disparition d'un électron libre causée par sa recombinaison ou par sa réaction avec une molécule d'oxygène pré-adsorbée ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$), doit provoquer la disparition simultanée d'un porteur de charge du signe opposé (trou électronique). Les espérances de vie d'électrons et de trous libres dans un semi-conducteur excité doivent donc être théoriquement égales. Néanmoins, les faits expérimentaux, montrant une grande disparité entre les espérances de vie de porteurs de charge dans les produits photosensibles sous excitation lumineuse, mettent en contradiction ce raisonnement.

Une résolution de ce problème pourrait aider à expliquer les fortes capacités réactionnelles des GPCL à trous (produits photosensibles générant sélectivement des porteurs de charge positifs) et favorisait le développement guidé de leurs prototypes industriels.

Indépendamment des valeurs exactes des espérances de vie des PCL dans le dioxyde de titane, celles-ci restent très faibles, voire infimes. C'est pourquoi afin d'adapter les dimensions d'agrégats de GPCL aux distances réellement parcourues par les porteurs de charge à l'état excité les photocatalyseurs commerciaux sont pratiquement toujours élaborés sous forme de nanoparticules (à l'exception du produit Millenium PC, tableau 1.3).

D'un côté, la taille réduite facilite le transfert des PCL de l'intérieur d'une particule à sa surface, d'un autre côté, les dimensions nanométriques empêchent une manipulation facile (la récupération du produit photocatalytique à nanoparticules dans les procédés de traitement des eaux est extrêmement difficile) et pose des problèmes sanitaires (danger d'inhalation de nanopoudres). Ces difficultés limitent drastiquement les applications des GPCL à particules. Malgré une partie importante de la bibliographie consacrée aux technologies d'agglomération de nanoparticules pour les rendre plus faciles à manipuler [119], la tendance dominante est le développement des matériaux composites, ayant les phases actives attachées à des supports macrométrique.

1.4.2. GPCL supportés « classiques »

Dans cette deuxième classe de matériaux photosensibles deux sous-catégories principales peuvent être distinguées. La première sous-catégorie (figure 1.14c) est représentée par les systèmes contenant des particules cristallines préfabriquées adhérées physiquement aux supports de différentes natures (charbon actif [138], céramiques poreuses [139, 140], polymères [141, 142], verres [143] etc.). Ces matériaux sont élaborés en utilisant des techniques comme par exemple l'Electrophoretic Déposition [144] ou tout simplement par adhésion physique à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules préfabriqués [143] . En général, ces produits manifestent les photoactivités réduites. Etant également mécaniquement fragiles, ils se dégradent lors de l'utilisation.

Dans ce contexte, il paraît beaucoup plus raisonnable d'élaborer les GPCL dont les composants actifs sont chimiquement fixés aux supports choisis (figure 1.14d). Un certain nombre de techniques sont actuellement proposées : Chemical Vapour Deposition Molecular Layering (CVD-ML) [145] (titre alternatif : Atomic Layer Deposition (ALD) [146, 147]), Sol-

Gel [148], Arc Ion Plating [149], Dip-coating [150], Photo-Inducted Sol-gel [151], Plasma Associed Metallo-Organic CVD [152, 153], Sputtering [154], Laser Photo-Induced CVD [155], etc.

Afin d'assurer la cristallinité parfaite de la phase active dans les produits composites (Figure 1.14e), des efforts considérables doivent être engagés (température > 900°C [156], assistance plasma, laser, etc.). Ces exigences rendent la plupart des techniques citées [145-155, 156] très sophistiquées et coûteuses.

D'après certaines références, les activités photocatalytiques des GPCL composites sont comparables ou supérieures à celles du produit de référence Degussa P25 [157, 158]. Cependant, ces résultats doivent être mis en question car, dans la plupart des cas, les tests ne sont effectués qu'une seule fois, pendant une période de temps très courte, comprise entre 1 heure et 9 heures maximum [156-160]. Dans ces conditions, il est assez difficile de distinguer l'action photocatalytique, de celle de photoadsorption. Très peu d'articles mettent en évidence la désactivation des photocatalyseurs supportés [161-163].

1.4.3. Concept innovant de GPCL supportés

Dans les milieux réactionnels contenant de l'oxygène et de l'eau (liquide ou vapeur) les PCL se transforment en deux espèces actives : O_2^- et OH° (cf. les réactions 1.2, 1.3). Le tableau 1.4 contient les valeurs des P.O.R. des différents agents chimiques. Selon les données de ce tableau [164, 165] les anions super-oxyde O_2^- montrent les propriétés réductrices, tandis que les radicaux OH° disposent de fortes capacités d'oxydation.

Tableau 1.4. Potentiels d'oxydo-réduction de différents agents chimiques [164, 165]

Espèce	Potentiel d'oxydation (V)
Fluor, F_2	+ 3,06
Radical hydroxyle, OH°	+ 2,80
Trou électronique, h^+	+ 2,70
Ozone, O_3	+ 2,07
Peroxyde d'hydrogène, H_2O_2	+ 1,77
Dioxyde de chlore, ClO_2	+ 1,57
Chlore gazeux, Cl_2	+ 1,36
Oxygène, O_2	+ 1,23
Ion Hypochlorite, ClO^-	+ 0,94
Iode, I_3	+ 0,54
Anion super-oxyde, O_2^-	- 0,33
Electron, e^-	- 0,50

Note : Potentiels positifs – espèces oxydantes ; Potentiels négatifs – espèces réductrices.

Un GPCL non-sélectif manifeste, à la fois, autant des propriétés oxydantes que réductrices. Par exemple, selon [4], Degussa P25 génère sur sa surface un électron libre contre

un trou électronique. Le problème de gestion des sélectivités de surface des GPCL a été relevé il y a seulement quelques années [6]. Avant ces publications la « règle d'or » préconisant le seul mode de fonctionnement d'un générateur des porteurs de charge libres selon la formule « 1 e^-_{BC} contre 1 h^+_{BV} » n'avais jamais été mise en question. La création des GPCL dont les surfaces génèrent les porteurs de charge libres d'un signe électrique choisi (GPCL sélectifs) ouvre de nouvelles opportunités d'application de ce type de produits actifs. Par exemple, il devient possible d'élaborer des matériaux fonctionnant en tant qu'agents d'oxydation « absolus », sans les restrictions liées à la recombinaison rapide des PCL ayant les signes électriques opposés.

Un deuxième aspect concerne l'application éventuelle dans la photocatalyse des structures mal ordonnées. De nos jours, cette démarche n'est présentée dans la littérature scientifique que par quelques rares références (par exemple, [168-172]). Toutefois, la mise en œuvre des nanocomposites amorphes ou partiellement cristallisés, surtout à l'échelle industrielle, peut être vraiment très avantageuse du point de vue technologique.

Un phénomène physique, inconnu auparavant a été révélé. Il consiste en la séparation forcée des porteurs de charge libres (PCL) dans un matériau photosensible en état mal ordonné grâce à l'action d'un champ électrique extérieur [6]. Contrairement à tous les matériaux photosensibles à vocation photocatalytique actuellement commercialisés, les produits fonctionnant selon ce principe [6] garantissent la dominance contrôlée sur leurs surfaces des PCL d'un signe électrique choisi (électrons ou trous électroniques). Cette particularité donne lieu à une nouvelle génération de matériaux actifs dénommés « **générateurs sélectifs de porteurs de charges libres sélectifs (GPCL-S)** ».

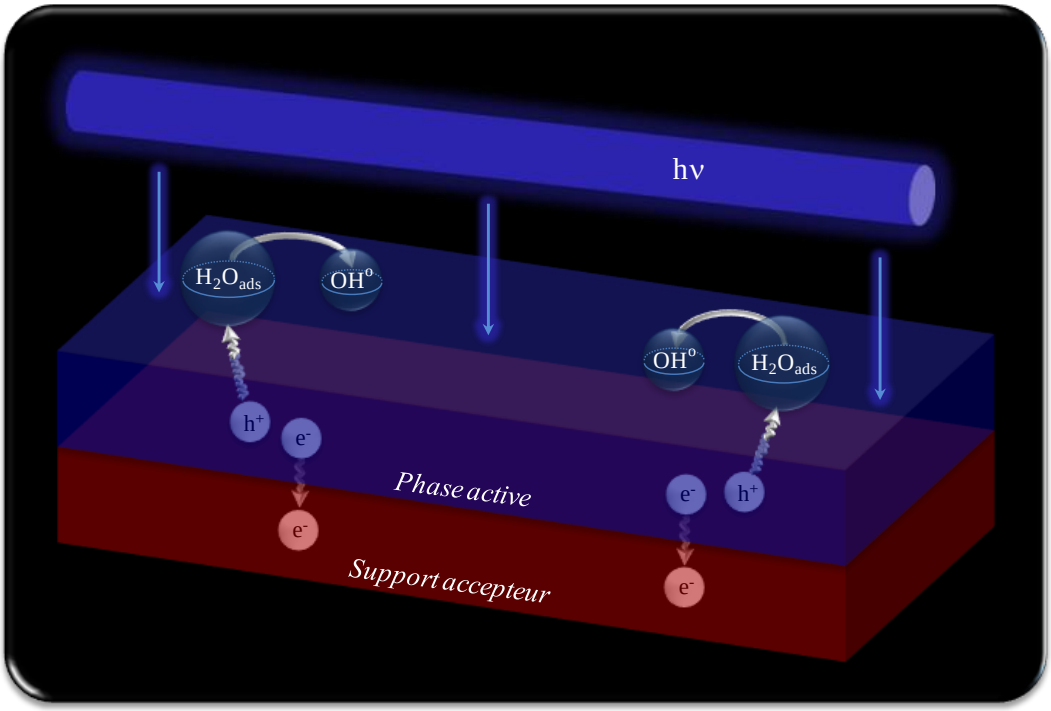


Figure 1.17. Principe de fonctionnement des générateurs de porteurs de charge libres sélectifs à trous.

Les résultats de la thèse de C. Chis soutenue en mars 2008 [173] démontrent que les GPCL sélectifs à trous (GPCL-Sh^+) peuvent disposer de capacités oxydantes très importantes, grâce à une forte domination des agents d'oxydation « absolus » (h^+) sur leurs surfaces. Le principe de fonctionnement des GPCL-Sh^+ est schématiquement présenté dans la figure 1.17.

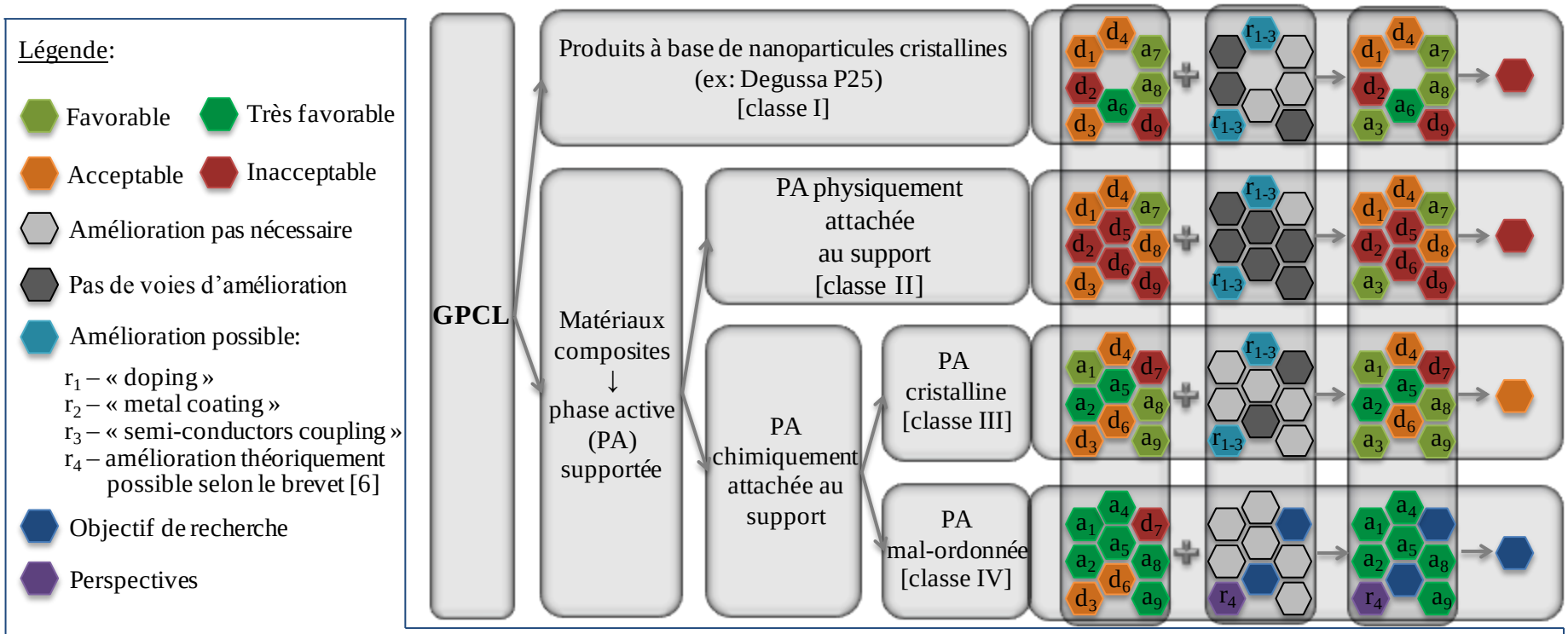
1.4.4. Ensemble des propriétés des produits actifs générant les porteurs de charge libres (électrons, trous électroniques) sous irradiation lumineuse : vue générale

La figure 1.18 présente schématiquement l'ensemble des caractéristiques des produits actifs manifestant un comportement de GPCL. Provenant des résultats de la recherche bibliographique, cet ensemble de caractéristiques permet d'évaluer *a priori* les perspectives d'application des GPCL appartenant à quatre classes principales et de déterminer les meilleures voies pour le développement des produits photocatalytiques.

Dans ce contexte, neuf critères d'évaluation sont établis :

1. Répartition surfacique des PCL (caractéristique correspondant au degré de sélectivité de surface par rapport à sa capacité à générer les PCL d'un signe électrique préconisé).
2. Etat physique du produit (produit à nanoparticules, produit composite élaboré sur un support macrométrique).
3. Energie du rayonnement lumineux nécessaire pour l'activation du produit (la capacité à être excité par la lumière visible représente un avantage).
4. Teneurs surfaciques en PCL (plus faible pour les GPCL à fort taux de recombinaison, plus élevée pour les GPCL-S).
5. Résistance mécanique (seulement pour les GPCL supportés).
6. Activité photocatalytique (conditionnée par la concentration surfacique de PCL).
7. Régime de fonctionnement (stationnaire, sans accumulation des composés parasites sur la surface du produit ; non-stationnaire, quand la surface se colmate progressivement par des dépôts).
8. Complexité/coût de fabrication.
9. Présence des produits d'oxydation partielle en aval des unités de traitement (contamination secondaire des milieux à traiter).

Selon chaque critère, quatre classes de GPCL sont évaluées d'une façon positive ou négative. Tous les résultats d'évaluation sont de nouveau reclassés, à leur tour, selon deux niveaux d'importance à l'aide des codes de couleurs.



Critères d'évaluation		Résultat d'évaluation négatif		Résultat d'évaluation positif	
1	Répartition PCL	d_1	50% e^- - 50% h^+	a_1	Génération sélective de PCL
2	Problèmes liées aux produits en nanopoudres	d_2	Oui	a_2	Non
3	Energie d'activation	d_3	Hautes énergies (UV)	a_3	Faibles énergies (lumière naturelle)
4	Teneurs surfaciques en PCL	d_4	Faible	a_4	Importantes
5	Résistance mécanique (GPCL supportés)	d_5	Systèmes fragiles → peut conduit à d_2	a_5	Stabilité physique
6	Activité photocatalytique	d_6	Faible	a_6	Importante
7	Régime de fonctionnement	d_7	Non –stationnaire (désactivation)	a_7	Stationnaire
8	Complexité/coût de fabrication	d_8	Techniques compliquées et (ou) couteuses	a_8	Techniques simples et (ou) bon-marchés
9	Présence des produits d'oxydation partielle en aval des unités de traitement	d_9	Oui	a_9	Non

Figure 1.18. Classification et évaluation des GPCL actuels.

CHAPITRE II.

NOUVELLE CONCEPTION DES GPCL SUPPORTES.
OBJECTIFS DE RECHERCHE

2.1. Généralités

L'analyse rapide effectuée sur la nature, le principe d'action, les particularités de fonctionnement et les domaines d'application des produits actifs appartenant à la classe GPCL (Générateurs des Porteurs de Charge Libres) montre que le potentiel d'application des GPCL non-supportés (élaborés en pures matières photosensibles sous la forme des nanoparticules) reste très limité, et sans réelles perspectives d'évaluation. Par contre, la « macronisation » des GPCL non-supportés par la voie de couplage des composants photosensibles et des supports macroscopiques offrant les facilités de manipulation de ce type de produits et surtout permettant la séparation fiable des matières actives (GPCL) et des milieux à traiter (gaz, liquides) paraît être vraiment prometteuse pour la mise en pratique de ces produits prometteurs.

Malheureusement, sauf quelques exceptions [4-6], la bibliographie spécialisée contient extrêmement peu de références concernant le sujet d'interaction entre les phases photosensibles et les supports d'accueil dans les GPCL composites. Néanmoins la maîtrise des interactions éventuelles dans les systèmes « composant photosensible – support d'accueil » est absolument indispensable pour contrôler le fonctionnement d'un GPCL composite, notamment du point de vue du type et du degré de sélectivité de sa surface active (GPCL non-sélectif produit sélectif à trou GPCL-Sh^+, produit sélectif à électrons GPCL-e^-).

Dans ce contexte, la nature chimique du support d'accueil doit faire l'objet d'un intérêt particulier. Quatre questions principales concernant le rôle de support dans les GPCL composite sont posées:

1. La nature du support d'accueil favorise-t-elle les interactions chimiques dans le système « composant photosensible – support » ?
2. Ces interactions peuvent-t-elles influer sur le type de sélectivité de surface (et si « oui », dans lequel sens)?
3. Quelles sont les intensités réelles des interactions chimiques dans le système « composant photosensible – support » et comment peuvent-t-elles être caractérisées et quantifiées ?
4. Quels sont les moyens permettant d'éviter le danger lié à la désactivation des supports chimiquement actifs par les produits de réaction (problème grave qui souvent met en cause l'application des GPCL composites) ?

Nous pouvons donc constater que le contrôle efficace du fonctionnement d'un GPCL supporté demande, tout d'abord, une étude approfondie des interactions dans le système « composant photosensible – support d'accueil ». Selon la règle de G.R. Boreskov (1980), la surface solide ne manifeste son activité qu'au milieu réactionnel concret ayant telle composition chimique, soumis aux tels régimes thermiques et aéro(hydro)dynamiques, etc. En développant le concept d'un produit GPCL innovant dont le fonctionnement est bien défini et vraiment maîtrisé, nous devons obligatoirement tenir compte des particularités d'interactions de notre solide actif tant avec les ingrédients initiaux de son milieux réactionnel qu'avec les produits de réaction, si ces derniers sont susceptibles de provoquer les interactions néfastes favorisant la formation de nouveaux composés non-volatils restant attachés à la surface et étant donc la cause de sa désactivation progressive.

2.2. GPCL supportés : Principaux paramètres à contrôler et à optimiser

L'expérience de l'équipe d'encadrement (projet « Nanostructures et Surfaces Fonctionnalisées pour la Sécurité et l'Environnement », NFS-SE, au sein du Centre LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès) dans le domaine de la conceptualisation et de l'élaboration des GPCL supportés nous permet d'établir une liste des paramètres qui définissent le mode de fonctionnement d'un GPCL supporté : (i) la réactivité de sa surface, (ii) sa sélectivité par rapport à l'aptitude de générer les PCL d'un signe électrique choisi, (iii) sa capacité de maintenir le fonctionnement en régime stationnaire, sans accumulation des produits parasites provenant des réactions secondaires et encombrant les centres actifs de surface, jusqu'à leur épuisement total. En connaissant les principaux paramètres d'état influençant les comportements des GPCL supportés dans des milieux réactionnels, nous pourrions procéder à leur optimisation ciblée, afin d'obtenir les meilleures caractéristiques réactionnelles de nos produits composites.

La liste des principaux paramètres à contrôler et à optimiser lors de la conceptualisation et de l'élaboration des GPCL supportés fonctionnant dans le régime interactif (avec de fortes interactions entre les composants photosensibles et les supports d'accueil) est présentée ci-dessous (à ajuster et à prouver expérimentalement) :

- Etats électroniques des cations du (des) composant(s) photosensible(s).
- Cristallinité du (des) composant(s) photosensible(s).
- Acidité de surface du produit composite (type, niveau).
- Morphologie du (des) composant(s) photosensible(s) (forme, taille, etc.) et topologie de surface du produit composite (particularités de placement du (des) composant(s) photosensible(s) sur le support d'accueil).
- Surface spécifique du produit composite.

Les rôles éventuels de chaque paramètre cité dans le fonctionnement d'un GPCL supporté interactif sont étudiés dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Etats électroniques des cations du (des) composant(s) photosensible(s)

Les cations du composant photosensible doivent être maintenus dans des états d'oxydation forts afin de promouvoir le processus d'excitation d'électrons dans le corps photosensible et donc la création des porteurs de charge libres, PCL :

$$\gamma e^-_{BV} + \gamma Cat^{N+}_{BC} \xrightarrow{h\nu} \gamma(Cat^{(N-1)+} + e^-)_{BC} + \gamma h^+_{BV} \qquad (2.1)$$

où : e^-_{BV}, h^+_{BV} – électron et trou électronique dans la bande de valence ;
Cat_{BC}, e^-_{BC} – orbitales électroniques et électron libre dans la bande de conductivité ;
N – charge maximale de cation.

Si la bande de conductivité n'est pas entièrement vide ($n_{eff.} < N$), le processus d'excitation du corps photosensible s'effectue de façon moins efficace, à cause de l'encombrement de la BC :

$$\delta e^-_{BV} + \delta Cat^{neff+\cdot}_{BC} \xrightarrow{h\nu} \delta(Cat^{(neff.-1)+} + e^-)_{BC} + \delta h^+_{BV} \qquad (2.2)$$

où : $\delta < \gamma$ (« γ » selon le schéma (2.1)).

Le problème de renforcement du processus d'excitation se transforme donc en problème de maintenance des cations du composant photosensible dans des états électroniques avantageux (degrés d'oxydation → max). Pour les GPCL monophasiques constitués seulement de composants photosensibles, sans supports d'accueil (exemple – Degussa P25) la résolution de ce problème paraît difficile, voir impossible. Par contre, dans le cas des GPCL interactifs, les cations du composant photosensible peuvent être maintenus à l'aide de supports ou de matières assistantes disposant de fortes capacités d'accepteur d'électrons. Le contact permanent du composant photosensible (CP) avec une matière assistante (étant un plus fort accepteur d'électrons que le CP) permet la récupération de la charge électronique excessive qui se trouve éventuellement dans la bande de conduction du composant photosensible. Cette récupération doit être faite par la « pompe à électrons » représentée par une matière assistante appartenant au groupe de acides forts de Lewis (supports accepteurs y compris).

Nos GPCL composites sont constitués d'oxydes minéraux. Un modèle théorique destiné à la comparaison des caractéristiques électroniques d'oxydes a déjà été décrit de façon détaillée [206,207]. Sa variante récente est brièvement présentée par les formules 2.3, 2.4. Les données de base sont regroupées dans le tableau 2.1.

La capacité d'un oxyde à attirer un électron est conditionnée tant par les paramètres de ses cations, que par sa propre aptitude à capter un électron et à le retenir sur ses orbitales dans la bande de valence.

Certains paramètres influencent l'affinité du cation à l'électron :

- Charge du cation, **Z** : influence positive (selon la loi de Coulomb).
- Potentiel d'ionisation du cation, **I** : influence positive (la valeur I correspond à la capacité d'un cation à se faire arracher un électron complémentaire).
- Rayon de cation, **r** : influence négative (selon la loi de Coulomb).
- Electronégativité de cation, **δ**: influence négative (plus cette valeur est grande, plus des restrictions s'imposent aux interactions « cation – électron »).

Certains paramètres influencent la capacité d'attraction d'un électron par un oxyde :

- Affinité de cation à l'électron, $\mathbf{A_{ce}}$.
- Electronégativité de l'oxyde, χ : influence négative (cf. la note concernant l'électronégativité du cation).
- Zone interdite de l'oxyde, **ΔU** (pour les structures cristallines) : influence négative (c'est une barrière énergétique à franchir pour qu'un électron attiré puisse se fixer dans la bande de valence).

D'autres paramètres de l'oxyde peuvent être également pris en compte – tels que (i) le paramètre acido-basique de Smith, **α** (influence positive : plus la surface solide est acide, selon Lewis, plus elle est munie des capacités d'accepteur par rapport aux charges négatives), (ii) la

position du niveau de Fermi, $\mathbf{E_f}$, énergie de départ d'électron, $\mathbf{W_f}$, etc. (cf. figure 2.1 et tableau 2.1).

Dans le cadre d'un modèle théorique simplifié, nous proposons d'évaluer la capacité d'attraction d'un électron (CAE) des différents oxydes en utilisant les paramètres de calcul représentés par les formules 2.3 et 2.4. Les symboles employés correspondent à ceux qui sont utilisés dans la liste des paramètres de cations et d'oxydes. Le paramètre A_{ce} représente, du point de vue physique, l'affinité d'un centre accepteur (cation, site acide de Lewis) aux charges électriques négatives. Le paramètre CAE représente la capacité d'accepteur d'un oxyde dont la structure énergétique empêche la transition « automatique » d'un électron capté entre la bande de conductivité et la bande de valence. Pour que cette transition puisse être effectuée, la barrière énergétique de la zone interdite d'oxyde, ΔU, doit être franchie. Par conséquent, le paramètre A_{ce} représente plus exactement l'aptitude d'un cation à attirer un électron et à l'accueillir provisoirement dans la bande de conductivité (première étape de l'action de captage). D'autre part, le paramètre CAE permet d'évaluer la probabilité de piéger définitivement un électron venant de l'extérieur, et cette action ne peut être réalisée que par un composé offrant à un électron « libre » les orbitales liantes de ses ligands anioniques (oxydes, différents sels, etc.). La deuxième étape de l'action de captage d'un électron par un oxyde s'achève donc par l'installation de l'électron piégé dans la bande de valence.

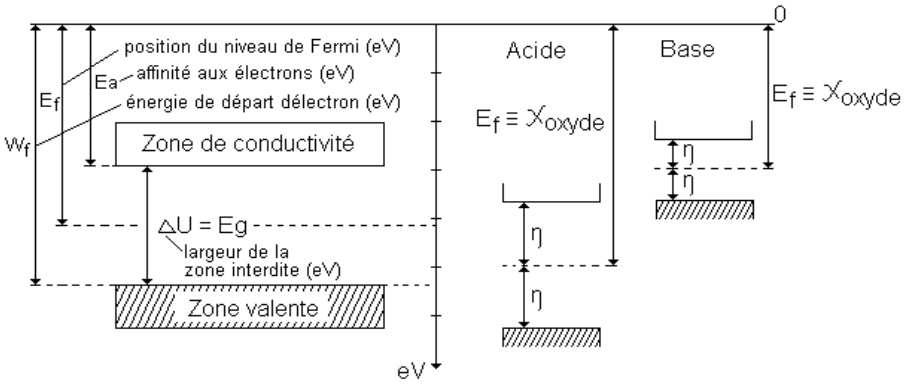


Figure 2.1. Représentation schématique de la structure électronique d'un oxyde semi-conducteur et son application à la notion « acidité – basicité » (selon Lewis) [174].

$$A_{ce} = \frac{\dfrac{z}{z_{max}} + \dfrac{I}{I_{max}}}{\dfrac{\chi}{\chi_{max}} + \dfrac{r}{r_{max}}} \quad (2.3) \qquad CAE = \frac{A_{ce}}{\dfrac{\Delta U}{\Delta U_{max}}} \quad (2.4)$$

Le tableau 2.1 regroupe quelques paramètres fondamentaux permettant d'évaluer l'attractivité des oxydes et de leurs cations pour les charges électriques négatives (paramètres1-6).

Les résultats de l'évaluation effectuée avec les équations 2.3, 2.4 sont également présents dans le tableau 2.1 (paramètres 7 et 8).

Les cations et les oxydes sont classés par rapport à leurs affinités pour un électron A_{ce} et leur capacités d'attraction d'électron CAE (tableau 2.2 et figure 2.2).

Tableau 2.1. Paramètres fondamentaux d'oxydes et de leurs cations [175-180].

n°	Cation, oxyde, forme oxygénée / Paramètre	Ag^{+} Ag_2O	Mg^{2+} MgO	Co^{2+} CoO	Ni^{2+} NiO	Cu^{2+} CuO	Zn^{2+} ZnO	Al^{3+} Al_2O_3	B^{3+} B_2O_3	Fe^{3+} Fe_2O_3	Si^{4+} SiO_2	Sn^{4+} SnO_2	Ce^{4+} CeO_2	Ti^{4+} TiO_2	P^{5+} P_2O^5 PO_4^{3-}	Mo^{6+} MoO_3	Cr^{6+} CrO^{4-} Cr_2O_7
1	Charge électrique de cation, Z	1	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	6	6
2	Rayon de cation, r (Å)	1,26	0,71	0,72	0,69	0,71	0,74	0,53	0,20	0,63	0,41	0,71	1,01	0,56	0,31	0,62	0,58
3	Potentiel d'ionisation « atome – cation », I (eV)	7,54	15,03	17,08	18,17	20,29	17,96	28,45	37,93	30,65	45,14	40,74	36,76	43,27	65,02	68,83	90,6
4	Affinité d'oxyde à électron, E_a (eV)	–	3,00	5,93	5,33	7,16	5,78	4,08	–	7,12	4,59	6,75	6,87	7,28	5,55	7,45	8,83
5	Paramètre acido-basique de Smith (pour oxydes), α	-5,0	-4,5	-3,8	-2,4	-2,5	+3,2	+2	–	-1,7	+0,9	+2,2	-2,7	+0,7	+7,5	+5,2	+6,6
6	Zone interdite d'oxyde, ΔU (eV)	1,3	7,18	3,12	4,09	1,42	3,73	8,06	12,86	2,78	8,77	4,00	3,29	3,20	8,29	4,03	3,00
7	Affinité de cation à électron, A_{ce}	0,20	1,29	1,31	1,46	1,43	1,26	3,77	29,63	2,74	8,97	2,87	1,37	4,73	20,81	5,92	7,6
8	Capacité d'attraction d'électron par oxyde, CAE	1,98	2,31	5,40	4,63	12,77	4,37	6,04	29,63	12,60	13,12	9,26	5,40	19,00	32,28	18,90	32,66

Tableau 2.2. Attractivité de différents oxydes et de leurs cations pour des électrons par l'ordre de placement (places 1, 2, 3,… – faible attractivité ; places 14, 15, 16 – forte attractivité).

Paramètre et placement \ Cation, oxyde, forme oxygénée		Ag^{+} Ag_2O	Mg^{2+} MgO	Zn^{2+} ZnO	Co^{2+} CoO	Ni^{2+} NiO	Ce^{4+} CeO_2	Cu^{2+} CuO	Fe^{3+} Fe_2O_3	Al^{3+} Al_2O_3	Sn^{4+} SnO_2	Ti^{4+} TiO_2	Mo^{6+} MoO_3	Cr^{6+} CrO^{4-} Cr_2O_7	Si^{4+} SiO_2	P^{5+} P_2O^5 PO_4^{3-}	B^{3+} B_2O_3
Par A_{ce}		1	3	2	4	7	5	6	8	10	9	11	12	13	14	15	16
Par CAE		1	2	3	5	4	6	10	9	7	8	12	13	16	11	15	14
Selon les données bibliographiques (cf. tableau 2.1)	**Par α**	1	2	12	3	6	4	5	7	10	11	8	13	14	9	15	–
	Par E_a et α (place moyenne)	1,0	2,0	9,5	5,5	5,5	7,0	8,5	9,0	6,5	10,0	10,5	13,5	14,5	6,5	10,5	–

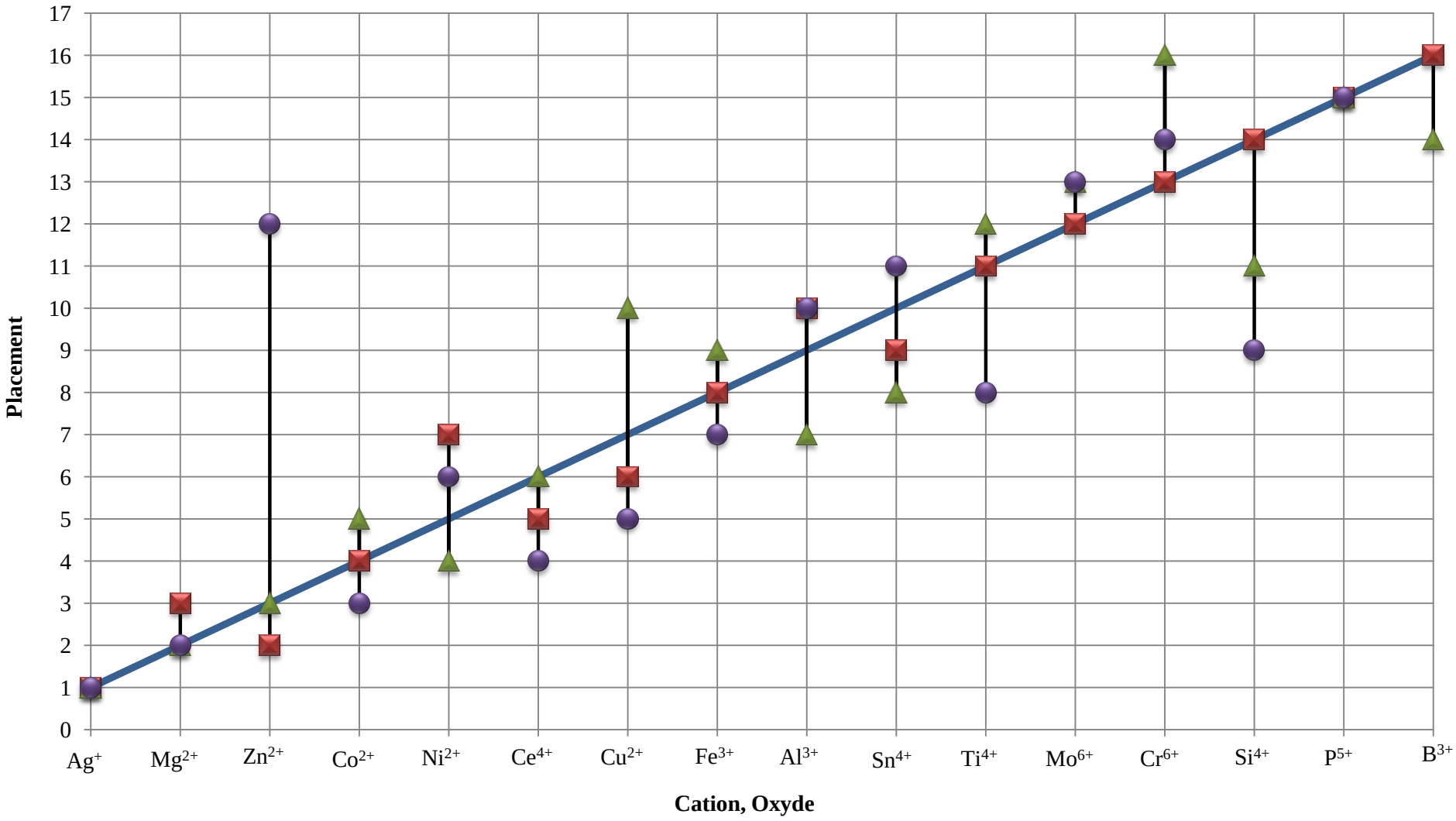


Figure 2.2. Places de différents oxydes et de leurs cations par rapport au paramètre A_{ce} (■), CAE (▲) et α (●) (paramètre α selon tableau 2.1).

Si le rôle de composant photosensible est joué par le dioxyde de titane TiO_2, les résultats présentés dans le tableau 2.1, le tableau 2.2 et la figure 2.2 permettent de conclure que pour maintenir les cations de titane dans l'état d'oxydation le plus fort il faut que le composant photosensible soit en contact direct avec les matières ayant les plus fortes capacités d'attraction d'électron (ou affinités à électron) – B_2O_3, SiO_2, PO_4^{3-} (P^{5+}), CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ (Cr^{6+}), MoO^3. La silice SiO_2 peut être utilisée en tant que support d'accueil pour le dioxyde de titane, tandis que les autres matières citées ci-dessus (B_2O_3, PO_4^{3-}, etc.) peuvent servir d'agents promoteurs (matières assistantes). Il est à noter que dans la plupart des cas l'oxyde d'aluminium montre une plus faible attraction d'électron que le dioxyde de titane. C'est pourquoi les GPCL supportés élaborés à base d'alumines activées ne manifestent pas de bonnes activités photocatalytiques [173].

2.2.2. Cristallinité du (des) composant(s) actif(s)

L'ensemble des travaux réalisés entre 2004 et 2010 par l'équipe d'accueil met en évidence le fait que les photocatalyseurs hétérogènes composites appartenant au groupe des GPCL supportés peuvent être élaborés sans utilisation de composants photosensibles totalement cristallisés [4, 5, 6, 33, 204].

Néanmoins, il convient de noter que les composants photosensibles en états désordonnés (amorphes) ou malordonnés ne sont pas capables de fonctionner sans assistance externe. En effet, l'absence des zones interdites dans les structures non-cristallisées ne permet pas de maintenir les PCL dans les états libres, leur recombinaison immédiate devient inévitable. Dans le cas des produits composites, le rôle de l'assistant externe, offrant une possibilité de préserver les PCL contre la recombinaison immédiate, appartient au support donneur – accepteur qui doit faire partie du groupe de bases fortes ou respectivement, d'acides forts de Lewis [6].

La mise en œuvre d'un GPCL composite sélectif à trous électroniques, GPCL-Sh^+, adapté à des applications dans les processus d'oxydation nécessite l'utilisation d'un support accepteur (acide de Lewis). Les supports de ce type sont normalement constitués d'oxydes de p-éléments désordonnés comme, par exemple, les alumines activées (γ – Al_2O_3), les silices (SiO_2), les aluminosilicates ($nSiO_2$/(1-n)Al2O3), etc. Une seule exception permet de citer un groupe de produits cristallins à base d'oxydes manifestant une acidité de Lewis importante. Il s'agit de la famille de certaines zéolithes synthétiques, particulièrement les zéolithes de type HZSMS, ayant un fort rapport Si/Al [181]. A savoir que, dans les aluminosilicates cristallins auxquels appartiennent toutes les zéolithes (les H – zéolithes comprises) les rôles de centres acides de Lewis (sites accepteurs) ne sont pas joués par les cations d'aluminium Al^{3+} incorporés dans la structure. En effet, ces derniers ne sont présents qu'à un niveau marginal (concentration Si >> concentration Al) et leur nombre de coordination est réduit par rapport à celui des cations Si^{4+} (3 contre 4).

Apparemment, les vrais sites accepteurs sur les surfaces de zéolithes sont toujours les cations extra-structuraux qui ne font pas partie des structures cristallines restant, généralement, chimiquement neutres grâce à leur organisation parfaite. Dans le cas de zéolithes, les cations

externalisés de la structure cristalline maternelle sont les ions Al^{3+} liés par liaisons covalentes aux tétraèdres SiO_4 disposant de charges négatives excessives [182] :

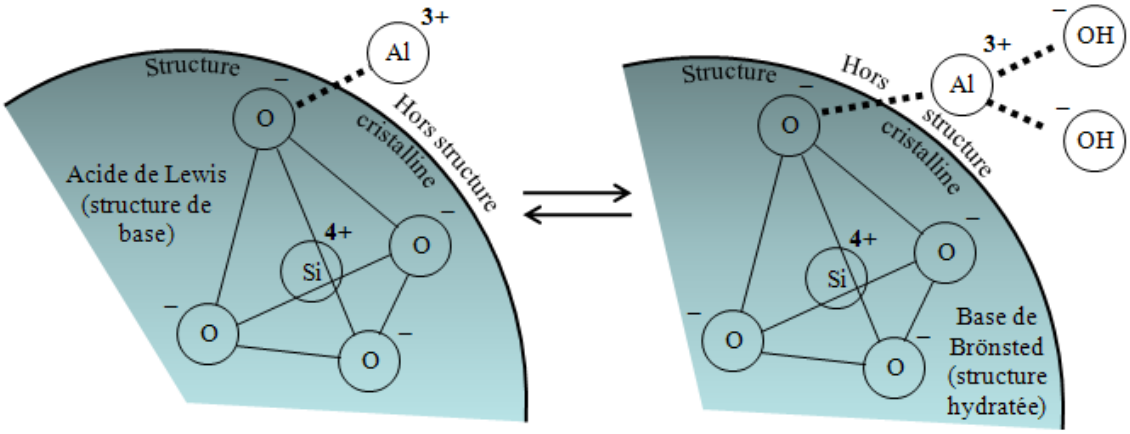


Figure 2.3. Schéma simplifié expliquant la nature de l'acidité de Lewis de zéolithes [182].

Nous constatons donc que la mise en œuvre d'un GPCL-Sh^+ performant, adapté aux applications comme fort agent d'oxydation, peut s'effectuer en principe par la combinaison de ses constituants principaux – phase photosensible et support accepteur – en états mal-ordonnés, voir amorphes [6]. Du point de vue pratique, l'importance de cette opportunité ne peut pas être surestimée : il est incontestablement beaucoup plus simple de procéder au dépôt chimique d'un composant mal-ordonné sur la surface d'un support amorphe que de charger la même surface d'une population homogène de nano-cristaux dont les caractéristiques (structure, degré de cristallinité, dimensions, forme, etc.) sont bien contrôlées et surtout bien ménagées. Cependant, l'excitation d'une matière mal-ordonnée demande, généralement, moins d'énergie par rapport au seuil énergétique d'excitation à impérativement dépasser pour la même matière dans l'état cristallin. Les GPCL supportés élaborés sans emploi de composants cristallisés peuvent donc être considérés comme des produits facilement excitables (élargissement éventuel du spectre électromagnétique d'excitation). En outre, il est possible d'imaginer que, dans certaines conditions, les composites interactifs manifestant des fortes capacités d'attraction d'électron (cf. tableau 2.2 et figure 2.2) puissent fonctionner en tant que « pompes à électron » dans des milieux réducteurs sans excitation complémentaire (dans l'obscurité, à des températures proches des températures ambiantes, etc.). Dans ce contexte, il ne s'agira plus de la photo-génération de porteurs de charge libres, non plus de la photocatalyse hétérogène comme phénomène directement lié à l'effet GPCL.

Une fois mis en fonction, les produits de ce type particulier doivent être perçus en tant que « simples » agents d'oxydation dont les activités oxydantes sont dues à la récupération directe d'électrons à partir de composés (d'objets) réducteurs et non à la création d'espèces super-oxydantes (radicaux HO°, potentiel d'oxydo-réduction égal à +2,8 V [183]) à partir des molécules d'eau en état dissocié, comme dans le cas de GPCL-Sh^+ :

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + HO^- \quad (2.5)$$

$$HO^- \leftrightarrow HO^-_{ads} \quad (2.6)$$

$$HO^-_{ads} + h^+_{BVsurf} \rightarrow HO° \quad (2.7)$$

En revenant dans le domaine des GPCL, nous pouvons conclure qu'en procédant à la mise en œuvre des GPCL interactifs supportés avec les composants mal-ordonnés selon le même principe [6], nous changeons complètement le mécanisme d'action, par rapport au mécanisme d'action des GPCL monophasiques traditionnels. Pour ces derniers, les capacités génératrices sont dues à la séparation des PCL seulement par actions des zones interdites : les PCL restent présents dans le même corps photosensible, jusqu'à leur recombinaison. Par contre, pour les GPCL interactifs supportés, élaborés avec des composants mal-ordonnés privés des barrières énergétiques pertinentes (zone interdites), la séparation des PCL s'effectue par l'élimination des charges « parasites » du corps photosensible et l'effet de recombinaison des charges électriques opposées devient beaucoup moins probable. Dans ce contexte, la formule « remplacer un GPCL monophasique cristallin non-sélectif élaboré avec un seul produit photosensible sous la forme de nano-poudre par un GPCL interactif supporté disposant de sélectivité préconisée (GPCL-Sh+ ou GPCL-Se-) et élaboré avec des composants mal-ordonnés sous la forme d'un produit macromètrique facilement manipulable » représente une grande ouverture susceptible de débloquer la situation liée aux usages des processus photocatalytiques et surtout d'ouvrir plusieurs nouveaux domaines d'application pour des produits actifs fonctionnant selon le principe GPCL.

2.2.3. Acidité de surface

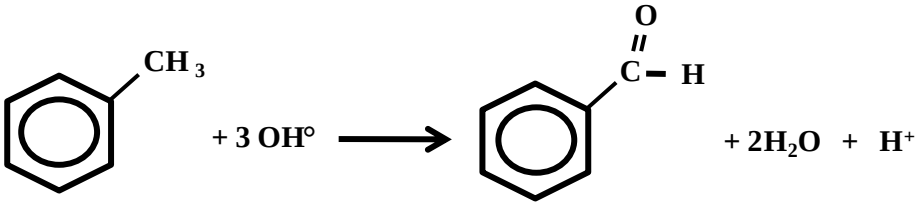
Malheureusement, ce mécanisme d'action alternatif (« 2 composants désordonnés en interaction permanente contre 1 composant cristallin ») ne constitue pas une panacée pour remédier à l'ensemble des problèmes empêchant l'industrialisation de la photocatalyse hétérogène dans le domaine de traitement de milieux gazeux et liquides contaminés par des composés organiques.

La contrainte majeure est la suivante : comment assurer le fonctionnement durable d'un photocatalyseur hétérogène en régime stationnaire (quasi-stationnaire) sans accumulation de produits secondaires non-volatils sur la surface et donc sans pertes progressives d'activité ? De ce point de vue, les résultats obtenus précédemment par l'équipe d'encadrement [173] sont plutôt décevants : tous les produits photocatalytiques élaborés fonctionnaient en régime non-stationnaire, et leurs surfaces s'encombraient rapidement en produits parasites provenant des réactions d'oxydation partielle. En même temps, tous les prototypes proposés par [173] fonctionnaient selon le modèle GPCL-Sh^+ et devraient donc être considérés plutôt comme des produits prometteurs. A notre avis, l'encombrement des surfaces actives par des produits parasites lors d'essais réalisés précédemment [173] a été provoqué dans tous les cas par de fortes interactions acido-basiques entre les composés issus des réactions d'oxydation partielle des polluants à traiter et les sites actifs surfaciques, dont les natures définissaient les niveaux et les types d'activité des composites photocatalytiques développés dans [173] en tant qu'échantillons de test.

En traitant un flux gazeux chargé en composés organiques volatils (COV) par la technique photocatalytique, il faut tenir compte du fait que les produits d'oxydation totale (POT) – CO_2, H_2O – ne se forment qu'au bout d'une longue chaîne de transformations successives des

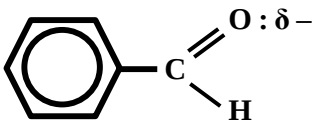
produits d'oxydation partielle (POP). La surface d'un photocatalyseur doit être capable d'offrir à son environnement réactionnel des conditions du procédé d'oxydation telles que les POP ne puissent jamais s'y installer pour une période de temps importante. Sinon, l'accès aux sites actifs générant les matières oxydantes (radicaux HO° dans le cas des procédés d'oxydation photocatalytique) est coupé pour les polluants à traiter. Le procédé s'effectue en régime non-stationnaire et les pertes d'activité progressives deviennent inévitables.

Par exemple, le premier dérivé de la réaction d'oxydation du toluène C_7H_8 sur la surface d'un produit actif appartenant au type GPCL-Sh$^+$ est le benzaldéhyde C_7H_6O :



(2.8)

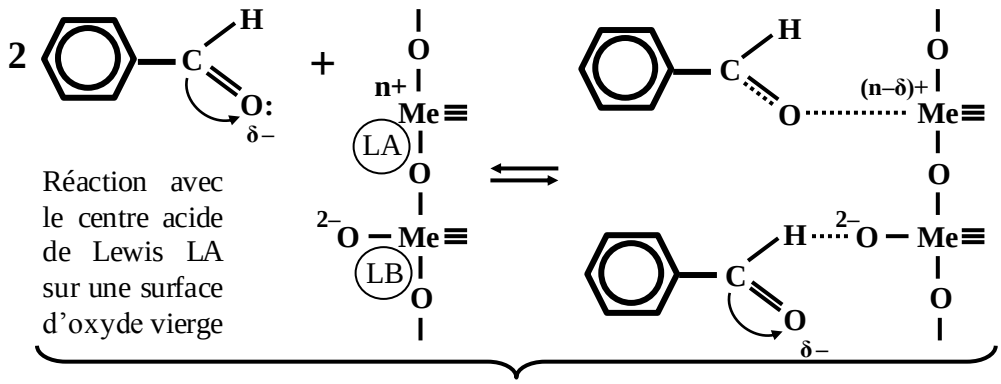
La structure électronique de la molécule de benzaldéhyde impose à ce composé une réactivité élevée dans les interactions « donneur-accepteur » à cause de sa polarité électrique bien présente [185].



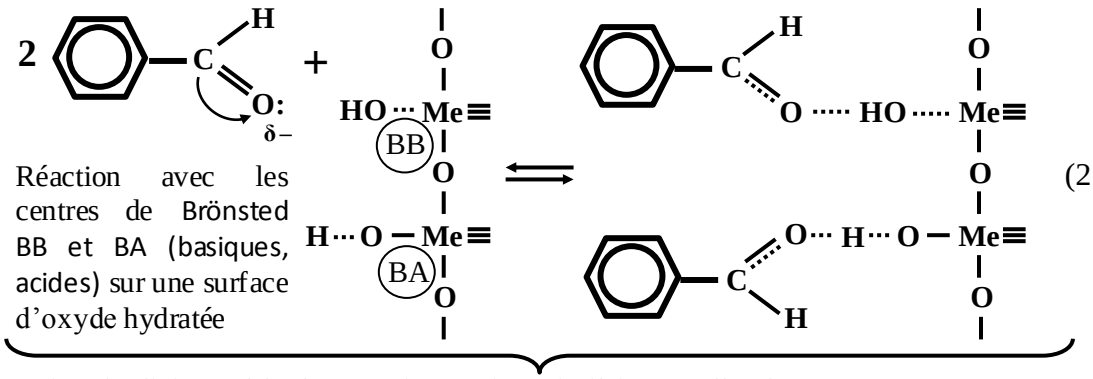
(2.9)

Le benzaldéhyde peut donc réagir tant avec les sites acides primaires (centres acides de Lewis) sur la surface d'oxyde qu'avec les sites secondaires (centres de Brönsted) (réaction (2.10) et (2.11)).

Dans les conditions réelles d'un procédé photocatalytique dont la surface du produit solide à base d'oxyde utilisé en tant que photocatalyseur est toujours hydratée, les interactions s'effectuent majoritairement selon le schéma (2.11). Nous avons observé l'effet d'adsorption chimique de vapeur de benzaldéhyde sur les échantillons élaborés en silice pure (figure 2.4) modélisant le support accepteur d'un GPCL-Sh$^+$ (les taux d'hydratation du dioxyde de silicium dans l'état amorphe sont très élevés : les concentrations surfaciques des groupes HO$^-$ sur les surfaces de silica-gels s'élèvent jusqu'à 4,6-4,8 groupes OH/nm^2 [184]).



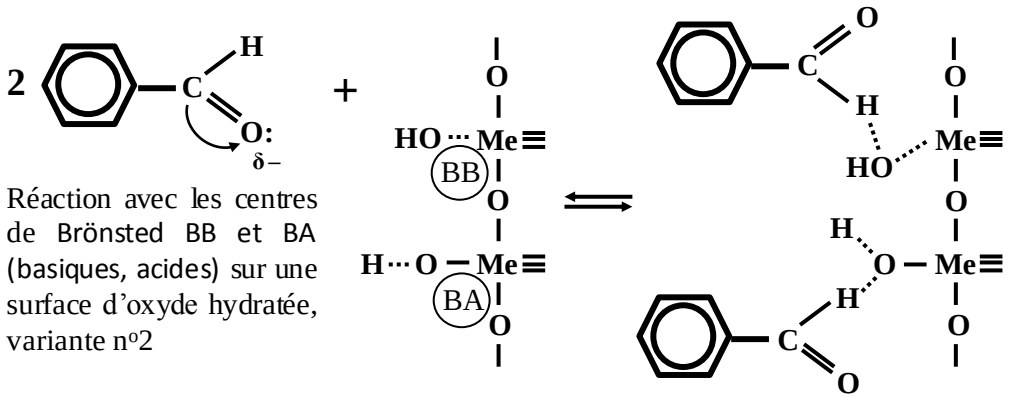
(2.10)



Réaction avec les centres de Brönsted BB et BA (basiques, acides) sur une surface d'oxyde hydratée

(2.11a)

Formation des liaisons d'hydrogène (interactions similaires à celles de type « donneur-accepteur »)



Réaction avec les centres de Brönsted BB et BA (basiques, acides) sur une surface d'oxyde hydratée, variante n°2

(2.11b)

Il est à noter que dans les conditions environnementales standard proches de celles de la plupart des procédés photocatalytiques, les surfaces des solides à base d'oxydes restent hydratées. Les interactions « donneur – accepteur » directes entre les sites surfaciques accepteurs (centres acides de Lewis, LA) et les composés donneurs s'effectuant selon le schéma (2.10) sont donc peu probables. Par contre, les sites secondaires (sites de Brönsted) apparaissant sur les surfaces d'oxyde lors de leur hydratation dans les milieux aquatiques ou dans le milieux gazeux humides (cf. schéma (2.12)) deviennent, dans ces conditions, les centres actifs principaux provoquant des interactions intenses portant sur la formation des liaisons d'hydrogène (schéma (2.11)) et donc favorisant le piégeage sur les surfaces hydratées des composés aux réactivités élevés.

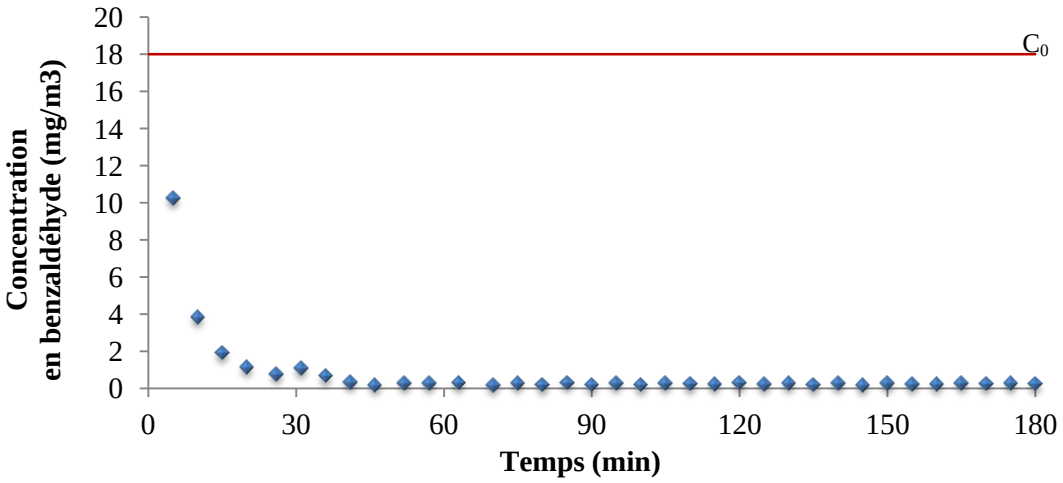
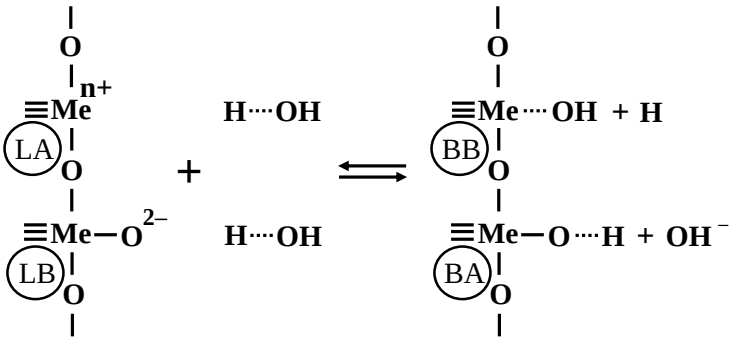


Figure 2.4. Evolution en temps de la concentration de benzaldéhyde en aval de l'unité de test contenant du dioxyde de silicium SiO_2 ($C_0 \approx 18$ mg/m^3).



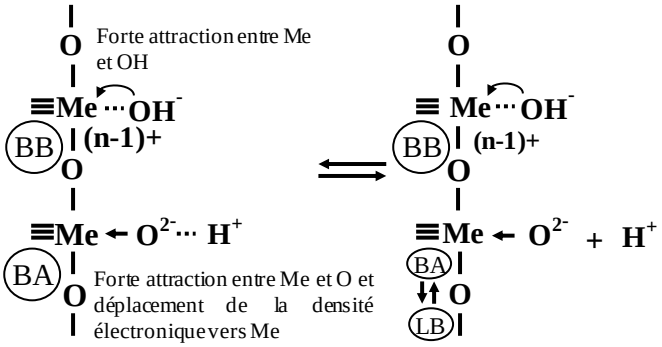
(2.12)

Analysons d'une façon plus détaillée la situation représentée par le schéma (2.12). Les variantes sont les suivantes :

a) Sites LA plutôt forts (par exemple, Ti^{4+}, Si^{4+}, Mo^{6+}, Cr^{6+} selon les paramètres A_{ce} et CAE dans le tableau 2.2).

b) Sites LA plutôt faibles (par exemple, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ce^{4+} selon les paramètres A_{ce} et CAE dans le tableau 2.2).

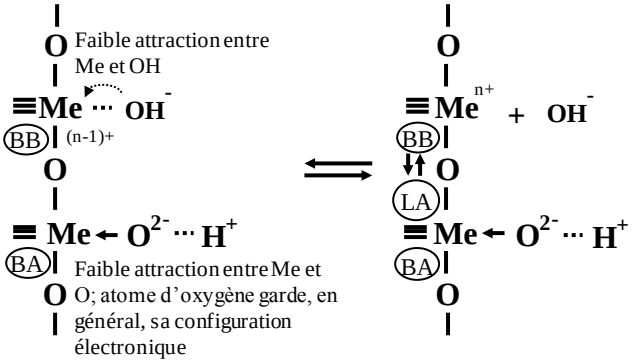
Pour la variante a) :



(2.13)

- sites BB plutôt stables ;
- sites BA se dissocient ;
- pH du milieu réactionnel décroît (pH↓).

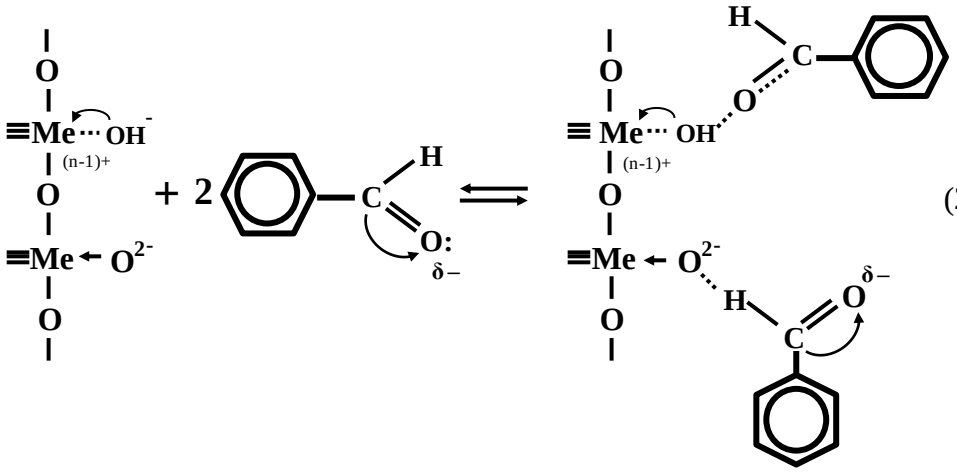
Pour la variante b) :



(2.14)

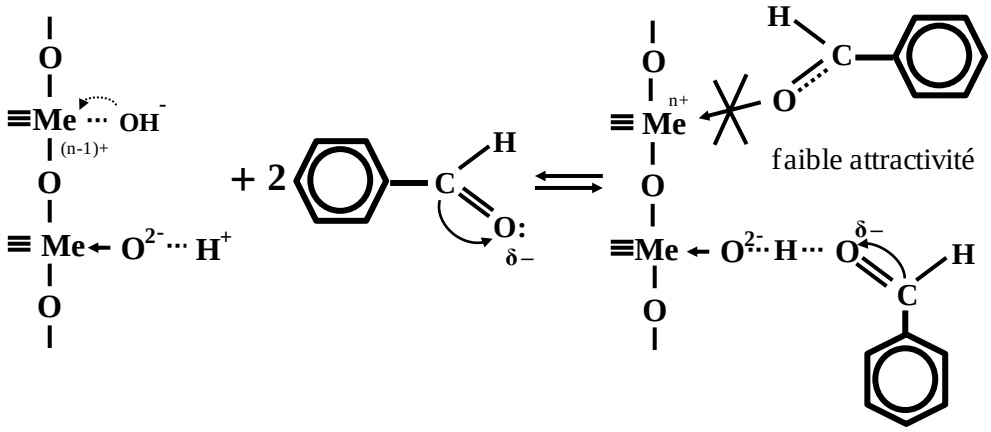
- sites BA plutôt stables ;
- sites BB se dissocient ;
- pH du milieu réactionnel augmente (pH↑).

Cette analyse nous amène à la conclusion que, indépendamment du niveau d'acidité de la surface primaire (non-hydratée) d'un solide à base d'oxyde, une partie de ses sites de Brönsted (centres acido-basiques secondaires) reste stable et garantie donc la présence permanente sur la surface des échantillons des produits provenant des interactions (2.11). Le danger d'encombrement des surfaces hydratées par le mécanisme (2.11) augmente, à notre avis, lorsque les sites LA surfaciques sont plutôt forts : les composés aux réactivités élevées peuvent être retenus tant sur les sites BB restant stables, que sur les sites BA en états dissociés coexistant en équilibre avec ses formes primaires LB (schéma (2.15)).



(2.15)

Par contre, dans la situation où les sites LA sont plutôt faibles, le risque d'encombrement des surfaces hydratées devient probablement plus faible (schéma (2.16)) :



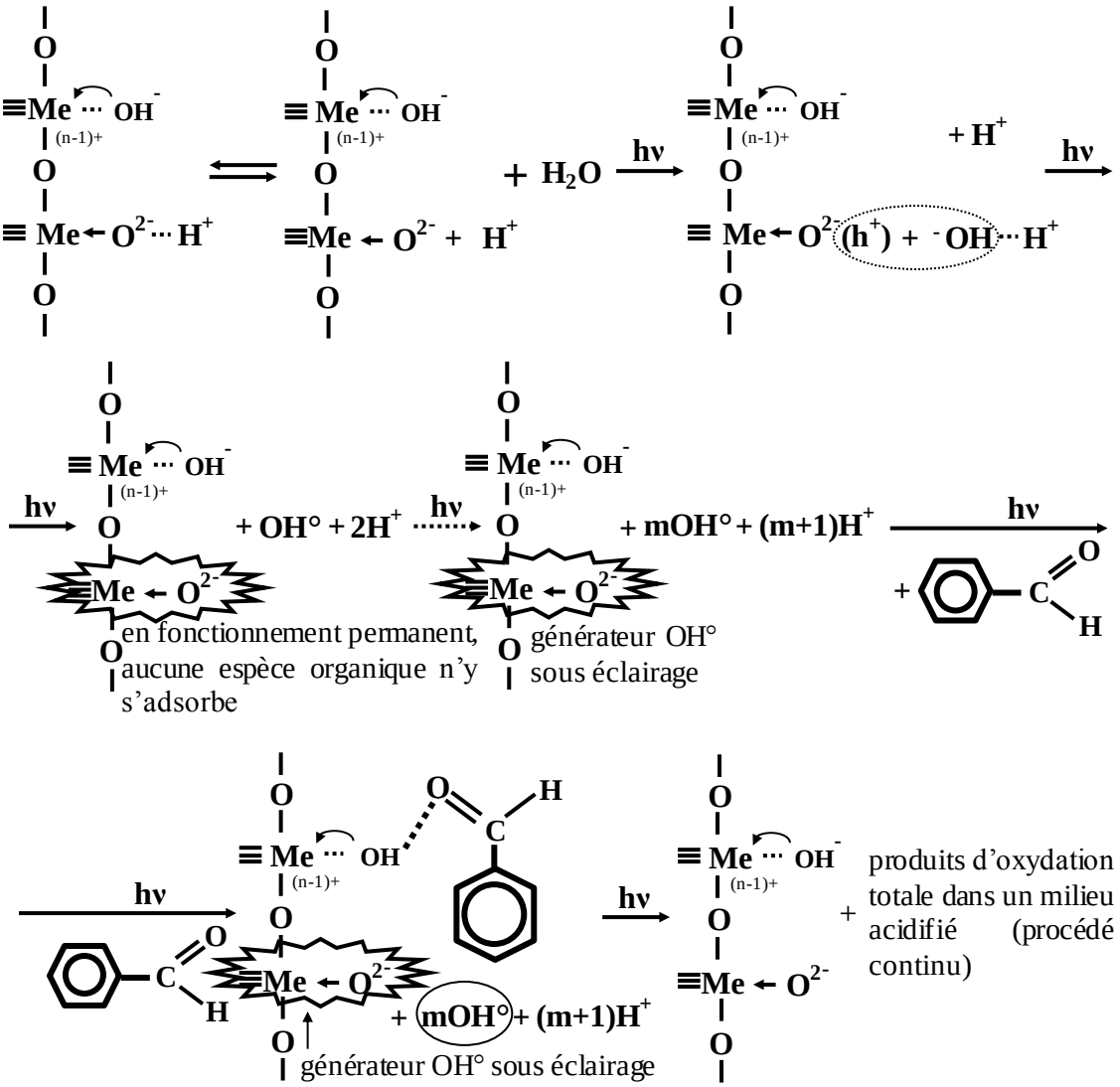
(2.16)

Nous devons alors constater que tous les contacts entre les composés ayant de fortes capacités à donner et les surfaces d'oxydes hydratés deviennent nuisibles à l'activité à cause de l'encombrement progressif des surfaces. Le modèle d'un GPCL composite « intelligent » dont l'utilisation est envisagée dans le domaine de la photocatalyse, doit donc obligatoirement être basé sur une solution évitant ou minimisant le risque provenant des interactions acido-basiques néfastes. Cette exigence devient encore plus importante si nous devons traiter à l'aide des procédés d'oxydation photocatalytique des gaz ou des liquides chargés en composés organiques.

2.2.4. Morphologie du composant photosensible (forme, taille, etc.) et topologie de surface du produit composite (particularités de placement du composant photosensible sur le support d'accueil)

Compte tenu des résultats d'analyse obtenus dans le paragraphe précédent, nous pouvons mettre en avant l'hypothèse suivante :

Si un GPCL composite est appliqué en tant que photocatalyseur d'oxydation pour le traitement des milieux chargés en composés organiques, aucune partie de sa surface n'appartenant pas au composant actif lui-même (composant actif = phase photosensible) ne doit être en contact direct avec l'environnement réactionnel.



(2.17)

La fixation des produits organiques (soit les composés à traiter, soit leurs dérivés représentant les POP) sur la surface du composant actif selon le mécanisme (2.15) doit être perçue comme un effet positif. D'une part, les molécules des produits à dégrader sont retenues sur la surface active à proximité des sites d'oxydation et sont donc bien exposés aux attaques des radicaux HO°, d'autre part les sites actifs d'oxydation générant les radicaux HO° sous éclairage restent en permanence en activité (réactions (2.17)).

Par contre, si la fixation des composés organiques s'effectue sur les sites de Brönsted du support d'accueil dont la surface est privée de sites actifs d'oxydation, le produit composite

s'encombre progressivement par les POP selon le mécanisme (2.11). Cet encombrement progressif peut provoquer, à terme, la formation d'un écran surfacique susceptible de couvrir entièrement la surface et d'empêcher ainsi l'accès aux sites d'oxydation (figure 2.5).

En répondant à la question concernant la morphologie optimale des composants actifs dans les générateurs de porteurs de charge libres supportés et sur leur topologie préférée, nous pouvons préliminairement postuler qu'il faut éviter les situations dans lesquelles les surfaces des supports d'accueil élaborés en oxydes minéraux ne sont pas complètement couvertes par les phases photosensibles. En général, il est plus facile d'imaginer que la meilleure couverture peut être obtenue si le composant actif est reparti sur la surface sous forme de couche et non sous la forme d'agrégats, car dans ce dernier cas, une partie de la surface du support doit toujours rester accessible au contact. Néanmoins, la réponse définitive à cette question ne peut être envisagée qu'après une série de manipulations avec des échantillons de GPCL-Sh^+ supportés contenant les composants photosensibles élaborés en tant que couches et agrégats dont les dimensions (épaisseurs, diamètres) sont variées et bien contrôlées.

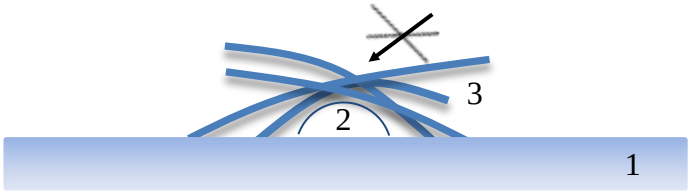


Figure 2.5. Modèle simplifié de l'encombrement mécanique des sites d'oxydation (2) par les produits parasites (3) s'accumulant sur la surface du support d'accueil (1) à cause des interactions acido-basiques avec ses sites acides secondaires (sites de Brönsted).

2.2.5. Surface spécifique du produit composite

Les conditions énergétiques des procédés photocatalytiques étant modérées (les températures dans les milieux réactionnels sont proches des températures ambiantes), les restrictions cinétiques limitant les vitesses de transformation des composés à traiter en produits finaux sont inévitables. C'est pourquoi, afin de ne pas être limité par l'étape de diffusion, il paraît inutile d'avoir des surfaces spécifiques des photocatalyseurs hétérogènes très développés. Un repère peut être trouvé dans la gamme des photocatalyseurs commerciaux, soit monophasiques (produits à particules), soit supportés (produits composites). Par exemple, la surface du photocatalyseur commercial de référence Degussa P25 s'élève à 50 m^2/g [186].

2.3. Objectifs de recherche

De bonnes perspectives d'application des générateurs de porteurs de charge libres supportés, y compris dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, demandent la résolution impérative du problème suivant : comment garantir le fonctionnement durable des produits photocatalytiques composites dont le mécanisme d'action correspond au modèle GPCL-Sh^+, en régimes stationnaires, sans accumulation sur leurs surfaces de composés parasites provenant d'interactions acido-basiques néfastes ?

Il est évident que la résolution de ce problème majeur doit être basée sur la révision profonde des concepts actuels définissant le design chimique des photocatalyseurs composites. Il est à noter qu'actuellement, seuls les aspects de cristallinité et de tailles d'agrégats des composants actifs (phases photosensibles) des photocatalyseurs sont considérés importants. Ces paramètres figurent toujours dans les concepts actuels des photocatalyseurs supportés [158, 187, 188].

Cependant, les notions d'états électroniques des composants actifs et, par conséquent, les connaissances de leurs propriétés acido-basiques ne font pas partie de la base conceptuelle des produits photocatalytiques modernes.

De plus, les natures chimiques des supports à utiliser n'attirent pas l'attention des chercheurs: dans la plupart des cas, les supports des photocatalyseurs composites persistent dans la conscience collective des spécialistes comme des matrices physiques, dont le rôle consiste en la bonne exposition des composants actifs aux milieux réactionnels et dans l'acquission de bonnes conditions de manipulation, par rapport aux produits à nanoparticules.

L'influence de la morphologie des composants actifs sur l'activité photocatalytique est souvent étudiée [17, 73] mais toujours indépendamment de la nature chimique des supports utilisés. Ceci est normal dans le cas des supports complètement inertes, mais pas dans le cas des supports actifs, comme par exemple les polyacides de Lewis (SiO_2, γ-Al_2O_3, etc.).

Cette recherche est entreprise dans l'optique de la révision complète des concepts existants concernant les photocatalyseurs composites. Le besoin en concept innovant est dicté par la nécessité d'améliorer le fonctionnement des photocatalyseurs supportés, tant du point de vue de la durabilité de leurs actions dans le temps que du côté de leurs capacités réactionnelles qui doivent correspondre, au moins, à celles des GPCL à nanoparticules. Il s'agit, en pratique, de définir un concept et une mise en œuvre des photocatalyseurs d'oxydation modernes, dont les propriétés permettent d'assurer des régimes stationnaires et durables des procédés d'incinération des composés organiques volatils, ayant des activités importantes et fonctionnant sans libération dans les milieux à traiter des polluants secondaires. Ce but est considéré par l'auteur comme l'objectif majeur de la recherche présente.

Les objectifs particuliers de ce travail peuvent être formulés de la façon suivante :

- étudier les particularités des interactions acido-basiques entre les composés organiques volatils en phase gazeuse (représentant – vapeurs de toluène C_7H_8) et les surfaces des échantillons-modèles appartenant à une gamme des photocatalyseurs supportés de type GPCL-Sh^+ et contenant le dioxyde de titane TiO_2 en tant que composant actif photosensible (CAP) ;

- étudier les particularités de structure et de morphologie des CAP pour les échantillons élaborés par la technique CVD-ML dans des conditions technologiques différentes ;
- étudier les possibilités d'attribuer aux surfaces des matériaux actifs de type GPCL-Sh^+ des propriétés germicides ;

Le travail présent doit s'achever par la proposition d'un (de) prototype(s) industriel(s) d'un (de) produit(s) actif(s) fonctionnant selon le principe GPCL-Sh^+. Pour des applications concrètes, en fonction du domaine choisi, les prototypes développés doivent être ajustés (compositions, formes, etc.).

CHAPITRE III.

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre cite les techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons de test, ainsi que les méthodes employées pour la caractérisation physico-chimique de leurs propriétés. Les protocoles expérimentaux sont détaillés pour chaque application des produits développés.

3.1. Elaboration des échantillons

3.1.1. Supports utilisés pour l'élaboration des échantillons

Deux types de supports ont été utilisés pour l'élaboration des composites photosensibles : supports d'oxydes (silice et alumine activée) et supports en polymères synthétiques (polyéthylène, polypropylène). Leurs caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

3.1.1.1. Supports d'oxydes

La première série d'échantillons a été élaborée à base de supports céramiques représentés par les oxydes de p-éléments (Si, Al) sous forme de particules. Les caractéristiques de ces supports sont affichées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Caractéristiques des supports céramiques.

Caractéristique	Silice		Alumine activée	
	CH-SK-G	Silicagel pour GC	SpH 538E	AA 1,5/3
Fournisseur	Russie	ACROS Organics, France	AXENS, France	AXENS, France
Etat physique	Solide	Solide	Solide	Solide
Dimensions (mm)	0,315 – 0,5	0,315 – 0,5	0,315 – 0,5	0,315 – 0,5
Forme	Grains	Grains	Grains	Grains
Couleur	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc
Température de fusion (°C)	-	-	> 2000	> 2000
Masse volumique apparente (kg/m^3)		-	591	831
Surface spécifique (m^2/g)	270±10	~ 440	250 - 269	260 - 379
Diamètre des pores (nm)	> 9	6	-	-
Volume poreux, $\Omega_{37Å} \cdot 10^3$ (m^3/kg)	-	-	~ 0,68	0,4
Capacité d'adsorption d'eau (% mas.)	-	-	13,3 - 14,7	19,3 – 19,4

La silice et l'alumine activée ont été choisies en tant que supports grâce à leurs propriétés de surface, notamment grâce aux fortes capacités acides de Lewis de leurs sites surfaciques (supports accepteurs d'électrons).

3.1.1.2. Supports en polymères synthétiques

Quelques exemples de supports en polymères synthétiques (polyéthylène, polypropylène) sont présentés dans la figure 3.1. Ces échantillons ont été rendus photosensibles dans le but d'attribuer à leurs surfaces des propriétés antibactériennes. Les compositions de ces supports sont confidentielles.

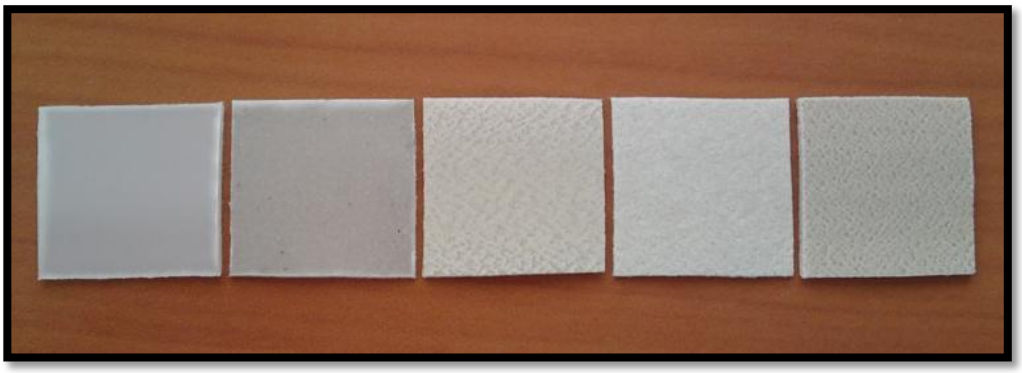


Figure 3.1. Supports en polymères synthétiques.

Les vues générales des installations utilisées pour l'élaboration des supports plastiques sont présentées dans les figures 2 – 4.

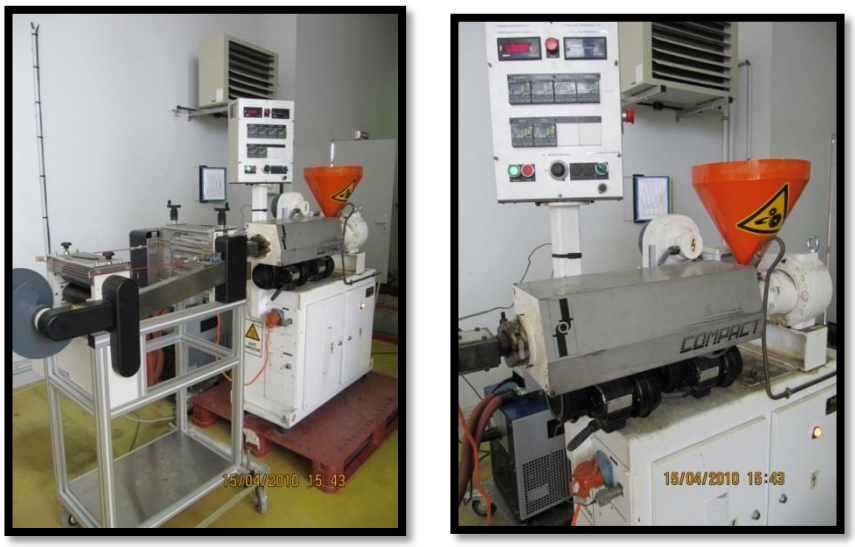


Figure 3.2. Presse d'extrusion (COMPACT System).

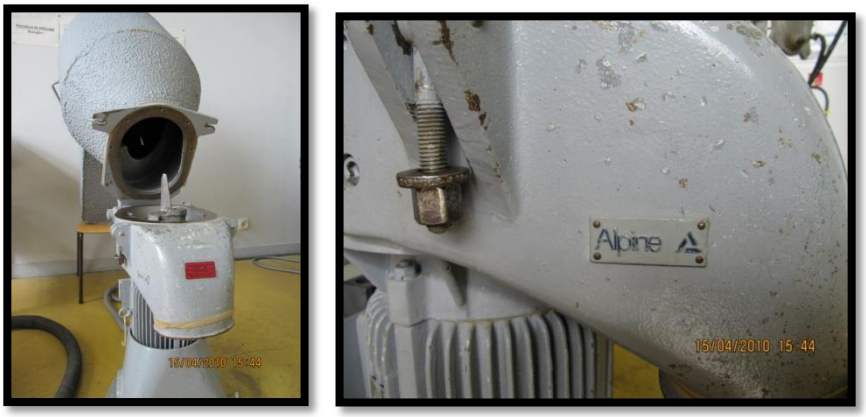


Figure 3.3. Broyeur-malaxeur (Alpine System).

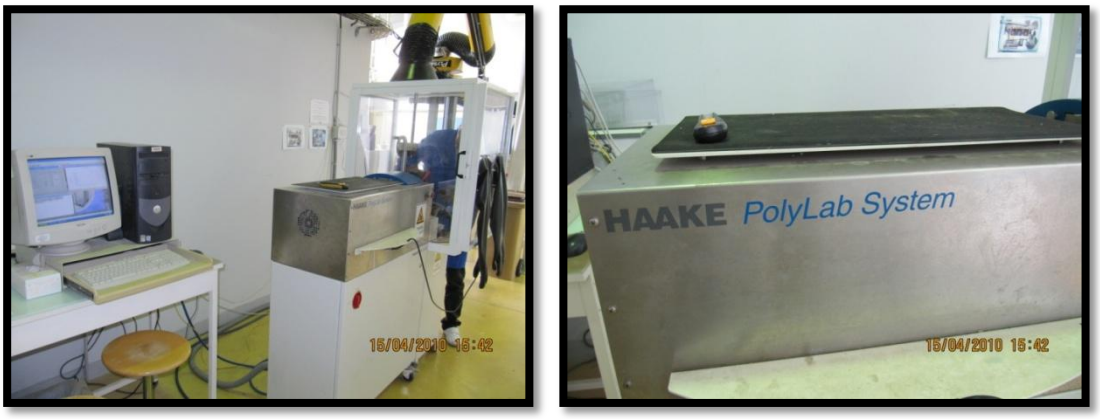


Figure 3.4. Four de fusion avec commande par ordinateur (HAAKE ProLab System).

3.1.2. Précurseurs des matières actives et gaz utilisés

Les précurseurs utilisés et leurs principales caractéristiques sont présentés dans le tableau 3.2. Ces précurseurs sont très sensibles à l'humidité. Le contact entre le tétrachlorure de titane ou le tétrachlorure de silicium et l'eau provoque une réaction exothermique violente. La manipulation de ces liquides doit être rigoureuse. Toutes les manipulations ont été réalisées dans une boite fermée, sous air sec.

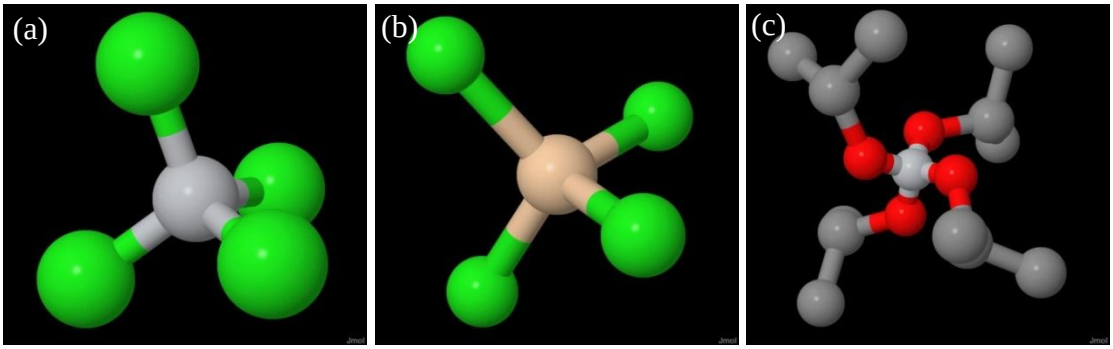


Figure 3.5. Représentation spatiale des molécules de précurseurs : (a) $TiCl_4$; (b) $SiCl_4$; (c) $C_{12}H_{28}O_4Ti$.

Tableau 3.2. Caractéristiques principales des précurseurs utilisés.

Caractéristique	Tétrachlorure de titane (IV)	Tétrachlorure de silicium	Tétra-iso-propoxyde de titane
Formule chimique	$TiCl_4$	$SiCl_4$	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Fournisseur	ACROS Organics	ACROS Organics	ACROS Organics
Masse moléculaire (g/mol)	189,69	169,9	284,23
Densité (d/cm^3)	1,72	1,48	0,95
Point d'ébullition (°C)	136,5	58	240
Etat physique (conditions normales)	Liquide	Liquide	Liquide
Point de fusion (°C)	-24	-70	15
Point d'éclair (°C)	-	-	46

La figure 3.5 présente la structure moléculaire des trois précurseurs utilisés. Le tétra-iso-propoxyde de titane a été choisi parce que, théoriquement, il ne nécessite pas de source d'oxygène supplémentaire pour la formation du dioxyde de titane. Les précurseurs chlorés ont été préférés du fait de leur forte volatilité et réactivité.

Le gaz vecteur le plus utilisé a été l'air sec comprimé fourni par le laboratoire. Certains échantillons ont étés élaborés sous atmosphère d'azote sec.

3.1.3. Procédés d'élaboration des échantillons

Pour l'élaboration des échantillons composites, trois procédés de dépôt chimique ont été utilisés : CVD-ML (Chemical Vapour Deposition – Molecular Layering), SCVD-AP (Static Chemical Vapour Deposition – Atmospheric Pressure) et SMLP (Support Modification in Liquid Phase). Les trois procédés sont décrits dans les paragraphes suivants.

3.1.3.1. Chemical Vapour Deposition – Molecular Layering (CVD-ML)

Le procédé Chemical Vapour Deposition – Molecular Layering (CVD-ML) [145], également connu sous le nom Atomic Layer Deposition (ALD), a été utilisé pour la modification chimique de tous les types de supports présentés dans la section précédente (paragraphe 3.1.1).

L'installation utilisée pour l'élaboration des échantillons composites est schématiquement présentée dans la figure 3.6. La vue générale de cette installation peut être observée dans la figure 3.7.

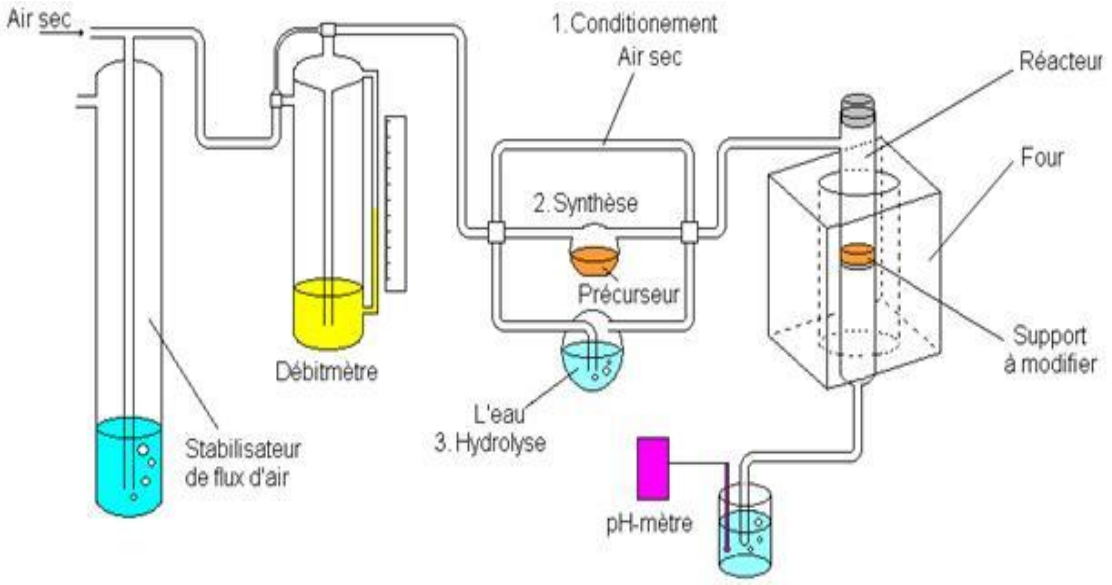


Figure 3.6. Schéma de l'installation utilisée pour l'élaboration des produits par le procédé CVD-ML.

Ce dispositif (figure 3.6 et figure 3.7) est constitué d'un réacteur cylindrique en verre contenant le support à modifier placé au milieu. Ce réacteur est relié à un système parallèle de trois tuyaux. Ainsi, le réacteur peut être alimenté successivement en air sec, air chargé des précurseurs et air chargé de vapeur d'eau [145]. Le réacteur peut être chauffé dans le four électrique jusqu'à 700°C. Il est important de noter que les paramètres opératoires de la technique

CVD – ML ont été modifiés. Sept nouvelles variantes de paramètres peuvent être distinguées. Elles ont été dénommées « CVD x », où « x » signifie le numéro de variante entre 1 et 7.

Une installation pilote CVD-ML a été également conçue pour la modification des échantillons en polymères synthétiques (figure 3.8).

Figure 3.7. Vue générale de l'installation utilisée pour l'élaboration des produits composites par le procédé CVD-ML.

Figure 3.8. Installation pilote utilisée pour l'élaboration des produits nanocomposites par le procédé CVD-ML : vue générale (a), unité de synthèse (b).

3.1.3.2. Support Modification in Liquid Phase (SMLP)

Les échantillons à base de polymères synthétiques ont été également élaborés par une technique originale utilisant des précurseurs des matières actives en phase liquide. Cette technique est dénommée Support Modification in Liquid Phase (SMLP). Les photographies des différentes parties de l'installation sont présentées dans la figure 3.9.

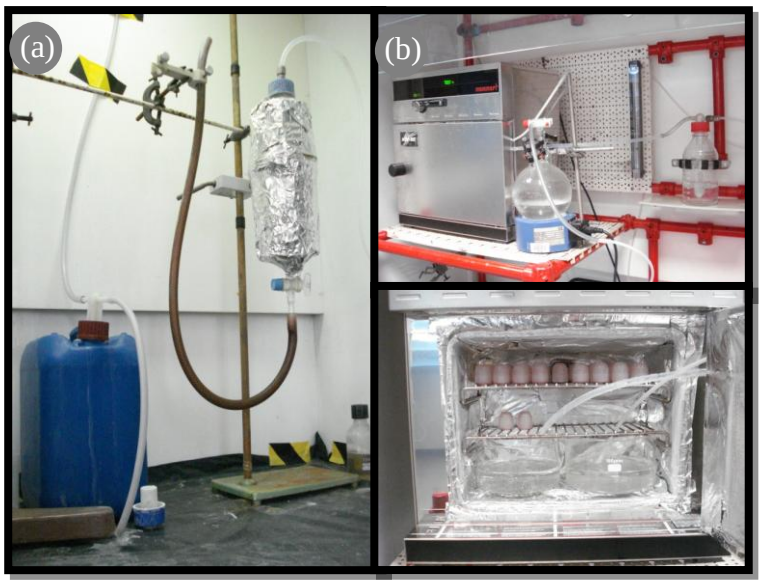


Figure 3.9. Installation pilote utilisée pour la modification des échantillons par le procédé SMLP: unité de synthèse (a), unité de conditionnement (b).

3.1.3.3. Static Chemical Vapour Deposition – Atmospheric Pressure (SCVD-AP)

Le procédé Static Chemical Vapour Deposition – Atmospheric Pressure (SCVD-AP), comme la technique SMLP, a été développé au sein du centre LGEI-EMA. Il réunit les avantages des deux méthodes utilisés antérieurement (CVD-ML et SMPL).

Figure 3.10. Installation pilote utilisée pour l'élaboration des produits composites par la technique SCVD-AP.

Ce procédé a été employé uniquement pour la modification chimique des supports en polymères synthétiques. La photographie de l'installation utilisée pour l'élaboration d'échantillons par le procédé SCVD-AP est présentée dans la figure 3.10.

Appartenant à ARMINES, les schémas fonctionnels des installations et les paramètres opératoires sont confidentiels.

3.2. Méthodes utilisées pour la caractérisation physico-chimique des échantillons élaborés

3.2.1. Acidité de surface

Pour déterminer l'acidité selon Lewis des échantillons, nous avons réalisé des mesures qualitatives consistant à mesurer le pH dans le milieu « échantillon solide – eau distillée » (paragraphe 3.2.1.1). Les résultats de ces mesures d'acidité nous permettent de faire une estimation préliminaire sur l'activité photocatalytique des échantillons.

Des analyses plus complexes, nous permettant de déterminer la présence et la puissance de chaque type de site acide présent sur la surface des échantillons ont été réalisées selon la méthode présentée dans le paragraphe 3.2.1.2

3.2.1.1. Etude de l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée »

Cette méthode est basée sur les principes décrits par Tanabe en 1970 [189]. Le contact avec de l'eau provoque la transformation des sites aprotoniques (sites de Lewis) en sites protoniques (sites de Brönsted). Les réactions sont les suivantes :

1. Base de Lewis ↔ acide de Brönsted :

$$M\text{-}O^- + H_2O \leftrightarrow M\text{-}O\cdots H + OH^- \quad (3.1)$$

2. Acide de Lewis ↔ base de Brönsted :

$$M^+ + 2H_2O \leftrightarrow M\cdots O\text{-}H + H_3O^+ \quad (3.2)$$

Les échantillons testés sous forme de particules (500 mg pour les échantillons composites et 50 mg pour DP25)[1] ont été immergés dans 50 ml d'eau bi-distillée et agités pendant 30 min. Le pH initial des milieux de test a systématiquement été toujours ajusté à 7. L'évolution du pH a été suivi dans le temps grâce au pH-mètre InoLab pH 720 (figure 3.11 a).

La figure 3.11 b présente des courbes modèles illustrant la possible évolution du pH dans « échantillon solide – eau distillée » en fonction du type de surface testée (acide ou basique).

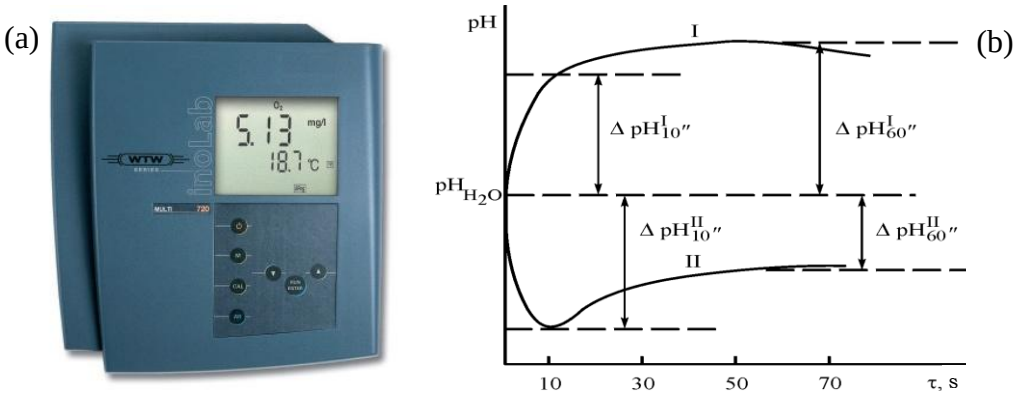


Figure 3.11. pH-mètre InoLab pH 720 (a) ; Courbes modèles pour l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée » : I – surface de type basique ; II – surface de type acide (b).

[1] Cette différence de masses des échantillons est due au fait que les échantillons composites ne contiennent que 10 %mas. de dioxyde de titane, tandis que DP25 est constitué de dioxyde de titane pur.

3.2.1.2. Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett

La méthode de Tanabe (paragraphe 3.2.1.1) permet de caractériser l'acido-basicité de surface de façon qualitative. Pour avoir des informations plus détaillées, une autre méthode de test a été appliquée. Cette technique nommée méthode d'Hammett est basée sur l'étude de particularités d'adsorption de certains composés organiques ayant les propriétés d'acides ou de bases faibles.

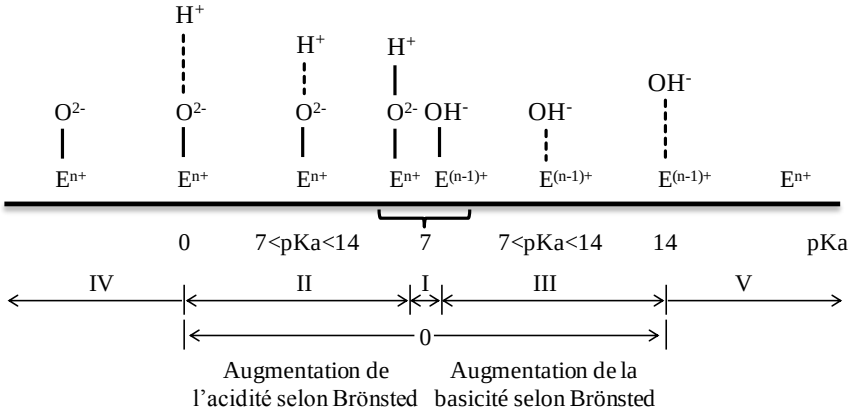


Figure 3.12. Spectre acido-basique schématisé d'une surface d'oxyde : I – domaine des sites hydratés neutres; II – Domaine des sites acides de Brönsted ; III – domaine des sites basiques de Brönsted ; IV – domaine des sites basiques de Lewis ; V – domaine des sites acides de Lewis (E^{n+} - élément chimique représentant la partie cationique de l'oxyde).

Ces tests ont été réalisés lors d'un stage de perfectionnement à l'Institut National Technologique de Saint-Pétersbourg. Le principe repose sur le changement de couleur des solutions contenant les échantillons solides et les indicateurs d'Hammett, suite à leurs interactions avec différents types de sites actifs présents sur la surface (figure 3.12). Certains indicateurs sélectionnés par Hammett sont présentés dans le tableau 3.3 mais leur liste exhaustive est plus large. Le protocole expérimental est décrit ci-dessous.

L'équilibre entre les formes moléculaires et ionique pour un indicateur d'Hammett peut être défini comme

$$HInd \leftrightarrow Ind + H^+ \qquad (3.3)$$

Cet équilibre est caractérisé par la constante de dissociation dont la valeur est propre à l'indicateur choisi :

$$K_a = \frac{a(H^+) \times a(Ind^-)}{a(HInd)} \qquad (3.4)$$

où $a(H^+)$, $a(Ind^-)$ et a(HInd) sont les activités thermodynamiques de toutes les formes chimiques définissant l'état d'équilibre.

Hammett a proposé une fonction permettant de quantifier le rapport entre les formes moléculaires et ioniques (fonction d'Hammett H_0) :

$$H_0 = pK_a + lg\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \qquad (3.5)$$

où $pK_a = -lgK_a$.

Car, pour chaque indicateur, la valeur pK_a est constante si le pH de la solution est constant, les variations de la fonction d'Hammett H_0 sont dues au changement du rapport entre

les formes [Ind$^-$] et [HInd]. Quand [Ind$^-$] = [HInd], alors H_0 = pK_a, et cet état d'indicateur est appelé « point de transition de couleur ».

Tableau 3.3. Indicateurs d'Hammett utilisés pour le test d'acidité de surface.

n°	Nom habituel	Masse molaire M (g/mol)	Concentration indicateur C*10^3 (mol/l)	pKa	Longueur d'onde spécifique λ (nm)	Volume indicateur V_{ind} (ml)
1	Carmin d'indigo	466	17,88	14,2	200	0,2
2	Tropéoline O	420	0,15	12,8	610	0,5
3	Bleu de Nil	316	0,175	12	440	0,4
4	Bleu de thymol	322	0,285	10,5	640	0,5
5	Bleu de bromothymol	410	0,15	8,8	430	0,5
6	Pourpre de bromocrésol	544	0,2	7,3	430	0,5
7	Rouge de méthyle	540	0,165	6,4	540	0,1
8	Bleu de bromophénol	263	0,2	5	430	0,5
9	Méthylorange	670	0,33	4,1	590	0,2
10	m-Nitroaniline	327	0,296	3,5	460	0,5
11	Foucsine (basique)	138	0,362	2,5	340	0,6
12	Brilliant Green	338	0,157	2,1	540	0,3
13	Violet de méthyle	483	0,182	1,3	610	0,3
14	O-Nitroaniline	408	0,15	0,8	580	0,2
15	Dinitroaniline	138	0,362	-0,3	410	0,5
16	4-Chlore-2- Nitroaniline	183	0,49	-4,4	340	0,9

L'adsorption de l'indicateur sur la surface d'un solide, dont le spectre d'acidité correspond au schéma de la figure 3.11, change inévitablement l'équilibre entre les formes [Ind$^-$] et [HInd].

A noter que la moindre dominance de la forme acide [HInd] sur la forme ionique [Ind$^-$] provoque un changement de couleur d'indicateur qui peut être facilement repérée en spectrophotométrie.

Si lors de la réaction d'un indicateur avec la surface hydratée la forme [HInd] commence à dominer ([HInd] > [Ind$^-$]), la solution de test change de couleur, et la valeur H_0 devient plus basse que celle de pK_a, selon l'équation 3.5 ($H_0 < pK_a$ si [HInd] > [Ind$^-$]). Cela signifie que la surface testée manifeste, par rapport à l'indicateur appliqué, un caractère acide : la surface, en général, est plus acide que l'indicateur. Plus les valeurs pK_a sont grandes, plus la faible acidité de surface est mise en évidence et un changement de couleur de l'indicateur utilisé est visible.

Une masse de 20-25 mg d'échantillon de test est placé dans 32 fioles en verre (16 x 2), préalablement nettoyées et séchées. Dans la première série de 16 fioles, un certain volume de chaque indicateur individuel (V_{ind}, tableau 3.3) est ajouté directement sur l'échantillon. Après 30

minutes d'interaction entre l'indicateur et le produit solide, les 16 fioles sont remplies avec de l'eau distillée jusqu'au volume de 5 ml (V_{H2O} = 5 ml - V_{ind}).

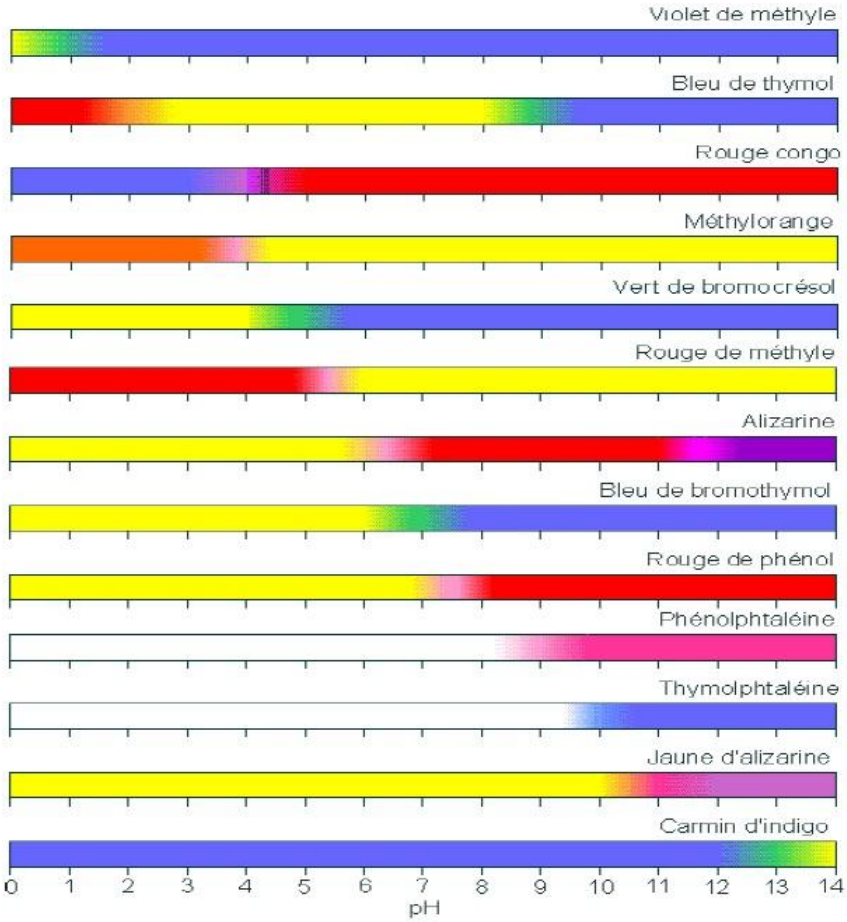


Figure 3.13. Exemple d'indicateurs d'Hammett couramment utilisés [189].

Le même volume d'eau distillée est utilisé pour remplir les 16 fioles restantes qui ne contiennent que l'échantillon de test (20-25 mg). Après décantation, l'eau (qui est restée en contact avec la surface solide pendant 30 minutes) est mise en contact avec les 16 indicateurs individuels.

Une troisième série de 16 fioles remplies avec de l'eau distillée et les indicateurs, est utilisée en tant que témoin.

L'absorbance de ces 48 solutions obtenues est étudiée par photo-colorimétrie à la longueur d'onde spécifique de chaque indicateur. L'acidité où la basicité de l'échantillon est calculée à partir des 3 valeurs d'absorbance obtenues pour chacun des 16 indicateurs. La concentration des sites surfaciques dont les valeurs pK_a correspondent à celle de l'indicateur appliqué est définie comme :

$$q(pK_a) = \left|\frac{|D_0-D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0-D_2|}{m_2}\right| \times \frac{C_{ind}\times V_{ind}}{D_0} \qquad (3.6)$$

où : C_{ind} – concentration d'indicateur en solution ;

V_{ind} – volume de la solution d'indicateur ;

m_1, m_2 – masse des échantillons de test ;

D_0 – densité optique de la solution d'indicateur

D_1 – densité optique de la solution d'indicateur contenant l'échantillon solide à tester ;

D_2 – densité optique de la solution décantée après le contact avec l'échantillon de test.

Habituellement $D_0 > D_1$, D_2 et $m_1 = m_2$, la formule 3.6 se simplifie :

$$q(pK_a) = \frac{|D_0 - D_1| - |D_0 - D_2|}{m} \times \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{D_0} \quad (3.7)$$

L'acidité intégrale de surface correspond à la valeur de la fonction d'Hammett :

$$H_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} pK_a \times q(pK_{a_i})}{\sum_{1=1}^{n} q(pK_{a_i})} \quad (3.8)$$

3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Dans le cadre des tests d'activité photocatalytique, le suivi de la concentration de la phase gazeuse en composés organiques volatils (COV) s'effectuait par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec un chromatographe Finnigan Trace GC Ultra (figure 3.14.a) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Figure 3.14. Chromatographe Finnigan Trace GC Ultra (a); Seringue SPME Supelco(b).

Dans le détecteur FID, l'effluent gazeux provenant de la colonne chromatographique passe à travers une flamme alimentée par un mélange hydrogène/air qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Ceux-ci sont récupérés sur une électrode polarisée et produisent ainsi un signal électrique mesuré dans la cellule dont la valeur correspond à la charge en COV.

La colonne utilisée est une colonne Supelco 28057-U Equity-1 avec les caractéristiques suivantes : longueur 30 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film absorbant 1 µm, température maximale 350°C. La colonne est maintenue dans le four à 110°C. La température a été fixée à 200°C pour l'injecteur, 180°C pour la vanne à gaz et à 250°C pour le détecteur.

La méthode de micro-extraction en phase solide (SPME) a été également utilisée pour le suivi de faibles teneurs en COV. Le principe de fonctionnement de cette méthode est basé sur la pré-concentration de composés par leur adsorption sur une fibre de silice fondue, revêtue d'un polymère. La seringue SPME Supelco utilisée pour ce type d'analyses est présentée dans la figure 3.14b.

3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX)

Un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta 200 Feg couplé à un spectromètre de rayons X (EDX) a été utilisé pour étudier la morphologie et la composition chimique qualitative des surfaces des échantillons. La figure 3.15 illustre la vue générale de cet appareil.

Figure 3.15. Microscope électronique à balayage Quanta 200 Feg.

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur l'analyse des interactions « électron-matière ». La surface de l'échantillon est soumise à un bombardement d'électrons. Certains rayonnements (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et rayonnements X) sont émis suite aux collisions multiples entre les électrons qui balayent la surface et les atomes du matériau testé. Ces rayonnements sont analysés par différents détecteurs pour construire une image de la surface et pour observer la présence des éléments dans la zone analysée. L'émission des électrons rétrodiffusés (électrons du faisceau incident déviés par des interactions élastiques) est sensible au numéro atomique des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Les électrons secondaires sont les électrons des atomes qui ont été éjectés par le faisceau incident. Ces électrons à faible énergie sont représentatifs de la topographie de l'échantillon. Les atomes qui ont perdu ces électrons secondaires vont retrouver leur stabilité par des transitions électroniques qui provoquent l'émission de rayonnements électromagnétiques et de rayonnements X. Ces rayonnements sont caractéristiques des atomes d'origine et ils donnent des informations sur la composition chimique de l'échantillon.

La topographie des surfaces des échantillons a été également étudiée en mode AFM (Microscopie à Force Atomique) au sein de l'Institut National Supérieur Technologique de Saint-Pétersbourg à l'aide d'un microscope Solver P47 Pro. En mode AFM, les tests ont été effectués sur des échantillons en polymère de dimension 3x3 µm, avec un cantilever NSG-01 en silice, amplitude d'oscillation <10 nm.

3.2.4. Diffractométrie à rayons X (DRX)

L'étude des états de cristallisation des composants actifs photosensibles constitués de dioxyde de titane a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (figure 3.16) ayant les caractéristiques suivantes : tension 40kV, courant 10mA, tube Cu ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5405 Å), détecteur solide « Vantec », pas 7/1000° 2θ, temps d'acquisition 24.6 s.

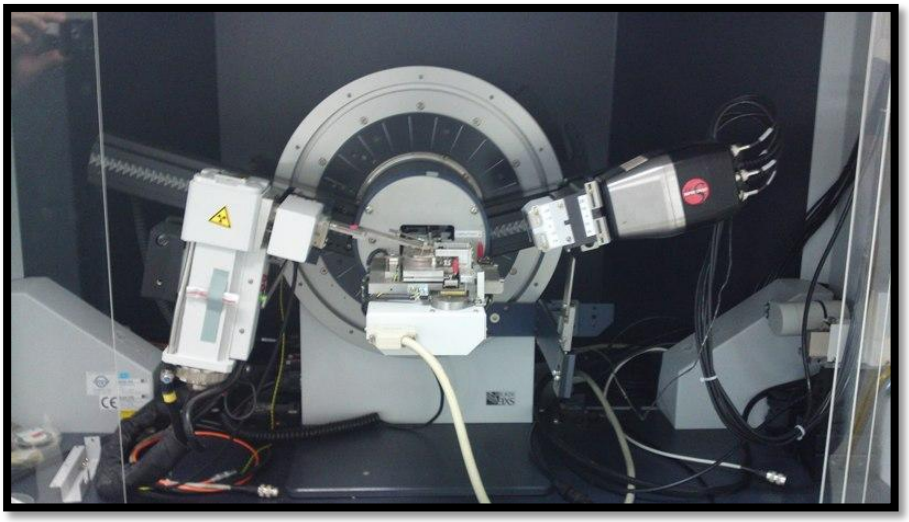


Figure 3.16. Diffractomètre à rayons X BRUKER D8 Advance.

La taille moyenne des cristallites a été évaluée selon l'équation de Scherrer [191, 192]:

$$\mathbf{L} = \frac{\mathbf{k} \times \boldsymbol{\lambda}}{\mathbf{cos}\,\boldsymbol{\theta} \times \sqrt{\Delta_2^2 - \Delta_1^2}} \qquad (3.9)$$

où : L = taille moyenne de cristallites (Å),

k = constante de Scherrer (k = 0.89),

λ = longueur d'onde de la raie excitatrice (λ= 1.5405 Å),

Δ_2 = largeur à mi-hauteur du pic (radians) de l'échantillon analysé,

Δ_1 = largeur à mi-hauteur du pic (radians) de l'échantillon de référence,

θ = angle de Bragg (radians).

3.2.5. Répartition des porteurs de charge libres sur la surface des échantillons

Contrairement aux photocatalyseurs constitués de composants photosensibles purs (ex. Degussa P25) générant simultanément des électrons et des trous électroniques libres, pour les générateurs des porteurs de charge libres sélectifs (GPCL-S) la répartition des PCL peut être ménagée. La répartition des PCL sur les surfaces de nos échantillons composites a été étudiée en appliquant une méthode originale basée sur les réactions photo-électrochimiques (3.10 et 3.11) qui s'effectuent dans des solutions aqueuses d'argent ou de plomb [194, 195].

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0 \qquad (3.10)$$

$$Pb^{2+} + 2H_2O + 2h^+ \rightarrow PbO_2 + 4H^+ \qquad (3.11)$$

Les potentiels d'oxydo-réduction standard atteignent, respectivement, les valeurs suivantes : + 0,80 et + 1,455 V [196, 197]. La réaction 3.10 a été sélectionnée afin de constater la présence d'électrons libres et d'évaluer leur concentration surfacique dans les échantillons testés. La réaction 3.11 a servi en tant qu'outil de test pour les trous électroniques.

Les solutions de tests pour Ag^+ et Pb^{2+} ont été les suivantes : solutions aqueuses (0,014 M) de nitrate d'argent $AgNO_3$ (fournisseur - Fluka) et d'acétate de plomb $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (fournisseur - Analyticals Carlo Erba).

Lors des manipulations, 1 g de chaque échantillon a été mis en contact avec la solution de test (100 ml) et éclairé pendant 60 min par une lampe incandescente Philips R-60W. Le mode d'émission, comme pour toutes les lampes de ce type, est dans le domaine des basses fréquences (figure 3.17) et modélise donc le régime d'excitation d'un produit photosensible par une source d'irradiation à faible énergie.

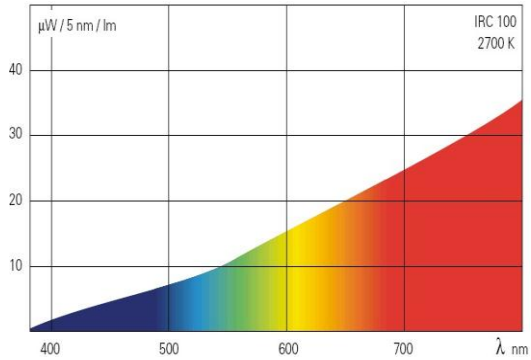


Figure 3.17. Spectre d'émission standard d'une lampe incandescente.

La source a été éloignée de 0,2 m de la surface de l'échantillon. L'intensité du flux lumineux atteignait 32000 lux, les températures des solutions de test montaient jusqu'à 45 - 50 °C au maximum.

Le bilan de matières se constituait de résultats analytiques acquis par la spectroscopie d'émission atomique (spectromètre ICP - description dans le paragraphe 3.2.8). Les prélèvements d'échantillons de la phase liquide (solutions de test) s'effectuaient toutes les 5 min. Le dosage des dépôts surfaciques (phase solide, échantillons GPCL) était effectué après des étapes successives : l'extraction par filtration des échantillons testés de leurs solutions mères, leurs rinçage et séchage, après la dissolution des dépôts dans l'acide nitrique concentré (65 %) pendant 1,5 h à près de 70 °C, sous agitation permanente, suivie par les analyses spectroscopiques des échantillons liquides contenant les métaux extraits.

3.2.6. ATG-ATD (Analyse Thermogravimétrique - Analyse Thermique Différentielle)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon au cours de son chauffage. Cette variation peut être une perte de masse (ex : émission de vapeur) ou un gain de masse (ex : fixation de gaz, oxydation, etc.).

Un grand nombre de transitions (ex : fusion, cristallisation, etc.) ne sont pas accompagnées d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectée par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles.

L'analyse thermique différentielle est une technique basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte en fonction du temps ou de la température, au cours de leur chauffage. Avec la méthode DTA, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

Ces analyses ont été effectués au Département de Chimie de Solides de l'Institut National Supérieur Technologique de Saint-Pétersbourg afin d'étudier la stabilité thermique des échantillons élaborés à base de polymères synthétiques.

3.2.7. Spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Vis (spectrophotomètre SECOMAM Anthelie Advanced, figure 3.18) a été utilisée pour déterminer les concentrations des solutions bactériennes (à 600 nm) utilisées pour les tests d'activité germicide.

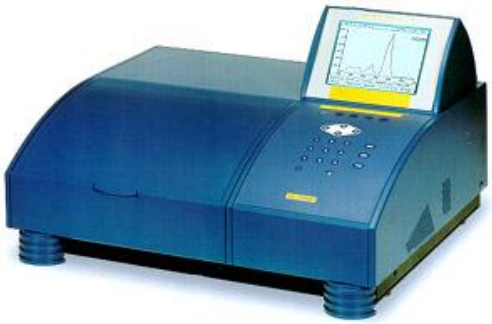


Figure 3.18. Spectrophotomètre SECOMAM Anthelie Advanced.

3.2.8. Spectrométrie ICP (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)

La méthode ICP a été utilisée pour déterminer la quantité de métaux dans les échantillons composites et dans les solutions aqueuses. Le protocole expérimental permettant d'analyser les échantillons de test en phase liquide (solutions mères utilisées lors des essais « répartition de PCL ») est décrit dans le paragraphe 3.2.5.

La figure 3.19 représente la vue générale du spectromètre ICP (ACTIVA Horiba Jobin Yvon) utilisé au cours de ce travail.

Figure 3.19. Spectromètre ACTIVA Horiba Jobin Yvon.

3.2.9. Spectroscopie à réflectance diffusée (DRS) et Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les spectres XPS et DRS des échantillons testés ont été enregistrés, respectivement, au Laboratoire de Chimie Théorique et Pysico-Chimie Moleculaire de l'Université de Pau et au Département de Chimie de Solides de l'Institut National Supérieur Technologique de Saint-Pétersbourg (université technique).

3.2.10. Porosimétrie à l'azote (BET)

Un porosimètre COULTER SA3100 fonctionnant selon la méthode BET proposée par Brunauer, Emmett et Teller [193] a été utilisé pour déterminer les surfaces spécifiques des échantillons composites sur supports céramiques et du produit de référence DP25. Avant les mesures, les échantillons (100 mg) ont été dégazés dans une chambre à vide à 120°C pendant 180 min.

Les résultats expérimentaux BET et XPS présentés dans ce manuscrit sont issus de la référence [173].

3.3. Tests d'activité photocatalytique

3.3.1. Composés de test

Le composé principal utilisé lors des tests d'oxydation photocatalytique est le toluène (C_7H_8). Ce choix a été dicté par le fait que ce composé organique volatil est l'un des polluants de l'air intérieur les plus répandus. De plus, ce composé dispose d'une stabilité chimique élevée et sa destruction efficace peut servir de référence pour des composés moins stables. Afin d'analyser le comportement des photocatalyseurs lors de l'oxydation de différentes familles de COV, ainsi que d'un mélange de COV, des tests complémentaires ont été effectués en utilisant également de l'acétone (C_3H_6O) et du 1,2-dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$). Les structures moléculaires des trois composés modèles sont présentées dans les figures 3.20, 3.21 et 3.22.

La dégradation photocatalytique des trois molécules modèles dans l'air s'effectue selon les schémas réactionnels suivants :

$$C_7H_{8\,ads.} + 36\ OH°_{ads.} \rightarrow 7\ CO_2\uparrow + 22\ H_2O\uparrow \quad (3.12)$$

$$C_3H_6O_{\,ads.} + 16\ OH°_{ads.} \rightarrow 3\ CO_2\uparrow + 11\ H_2O\uparrow \quad (3.13)$$

$$C_2H_4Cl_{2\,ads.} + 10\ OH°_{ads.} \rightarrow 2\ CO_2\uparrow + 6\ H_2O\uparrow + 2\ HCl\uparrow \quad (3.14)$$

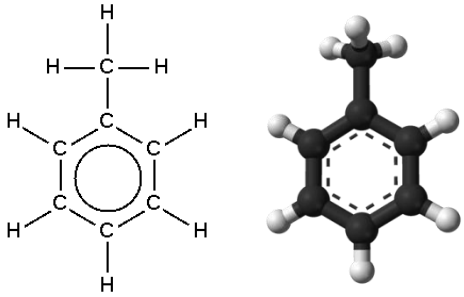


Figure 3.20. Structure moléculaire du toluène [198].

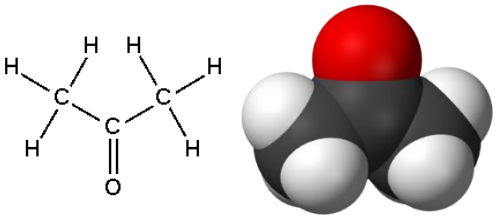


Figure 3.21. Structure moléculaire de l'acétone [199].

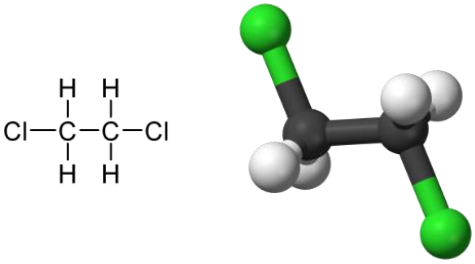


Figure 3.22. Structure moléculaire du 1,2-dichloroéthane [200].

3.3.2. Installation de test d'activité photocatalytique

La vue générale de l'installation utilisée pour les tests d'activité des échantillons lors de la photo-oxydation de COV en phase gazeuse est exposée dans la figure 3.23. Le dispositif est constitué d'un banc de dilution permettant l'obtention de mélanges gazeux secs ou humides chargés en COV dont les concentrations qui peuvent varier entre 0 et 100 mg/m^3.

Figure 3.23. Vue générale de l'installation de test : (a) banc de dilution, (b) réacteur photocatalytique tubulaire.

L'air comprimé sec passe, dans un premier temps, à travers un « T » au-dessous duquel une fiole contenant un composé organique volatil liquide est branchée. L'humidification du mélange gazeux est réalisée de la même façon. Afin d'obtenir la teneur ciblée en COV et un niveau d'humidité constant, la fiole contenant le COV de test et la bouteille d'eau ont été placées dans des enceintes thermostatées à 39°C (figures 3.23 et 3.24).

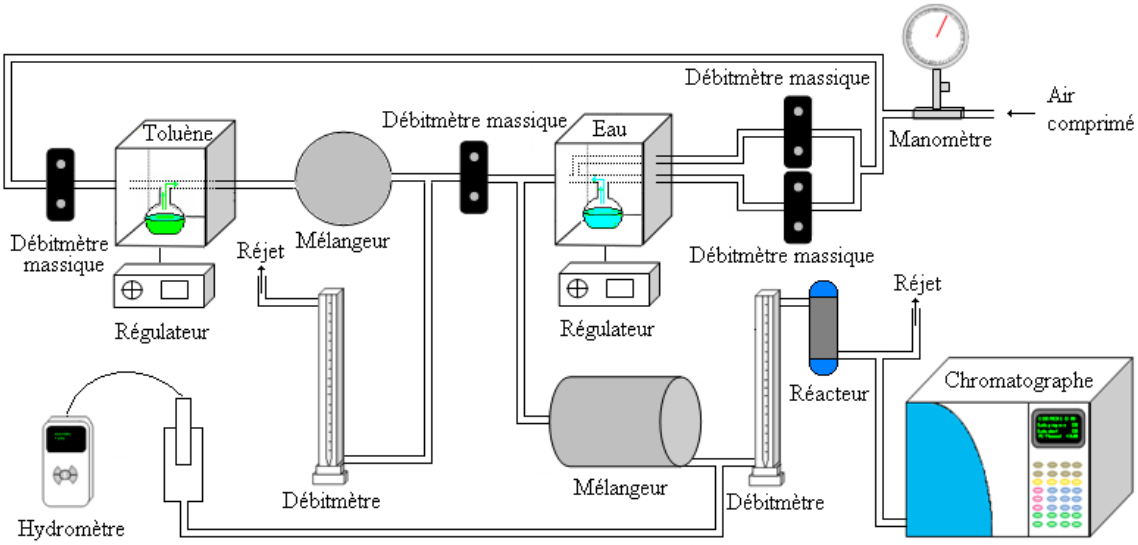


Figure 3.24. Schéma de l'installation de test.

Un débit constant du mélange gazeux obtenu est envoyé dans le réacteur photocatalytique tubulaire. Les échantillons sous forme de particules (1 g) ont été fixés sur des morceaux de papier collant (110 x 77 mm) qui ont été ensuite appliqués sur la paroi interne du réacteur. Les échantillons à base de DP25 ont été testés de la même façon. Une lampe UV a été placée verticalement au milieu du réacteur photocatalytique. Les paramètres opératoires utilisés lors des tests photocatalytiques sont regroupés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Paramètres opératoires.

Paramètre		Valeur
Concentration initiale de COV dans la phase gazeuse, C_0 (mg/m^3)		1,5 - 150
Humidité relative de la phase gazeuse (à 20°C), φ (%)		0 - 100
Débits de gaz à traiter, G (ml/min)		50 ÷ 2000
Temps de séjour du gaz à traiter dans la zone réactionnelle, τ (s)		1,9 ÷ 76
Dimensions du réacteur photocatalytique,	Longueur, L (mm)	130
	Diamètre intérieur, D_{int} (mm)	34
Masse d'échantillon composite, m (g)		1
Masse de phase active (TiO_2), m_{TiO2} (mg)		25 ÷ 95
Lampe UV « black light »	Longueur d'onde, λ (nm)	365
	Puissance électrique, P (W)	6
	Distance par rapport à l'échantillon, d (mm)	10
	Intensité lumineuse à 10 mm, (lux)	≈ 1550

Pour suivre l'évolution des concentrations de COV, les mesures chromatographiques ont été effectuées en amont et en aval du réacteur photocatalytique à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Finnigan Trace GC Ultra, fournisseur - Thermo ELECTRON CORPORATION, paragraphe 3.2.2).

3.4. Protocoles expérimentaux des tests d'activité antibactérienne

Une partie importante de notre travail consistait à élaborer et à évaluer l'activité germicide d'échantillons à base de polymères synthétiques. Les paragraphes suivants décrivent les techniques appliquées lors de la détermination des capacités germicides de ce groupe d'échantillons.

3.4.1. Test « micro-gouttelette » (1er protocole)

Le principe du test « micro-gouttelette » est de mettre en contact une certaine quantité de bactéries avec la surface d'un échantillon solide durant une période de temps fixe (3 heures par exemple). Après cette période de contact, les bactéries sont transférées dans la zone d'incubation (24-36 h, 37°C). Le dénombrement des colonies développées et la comparaison avec les résultats obtenus pour des échantillons témoins s'effectue après cette phase de croissance.

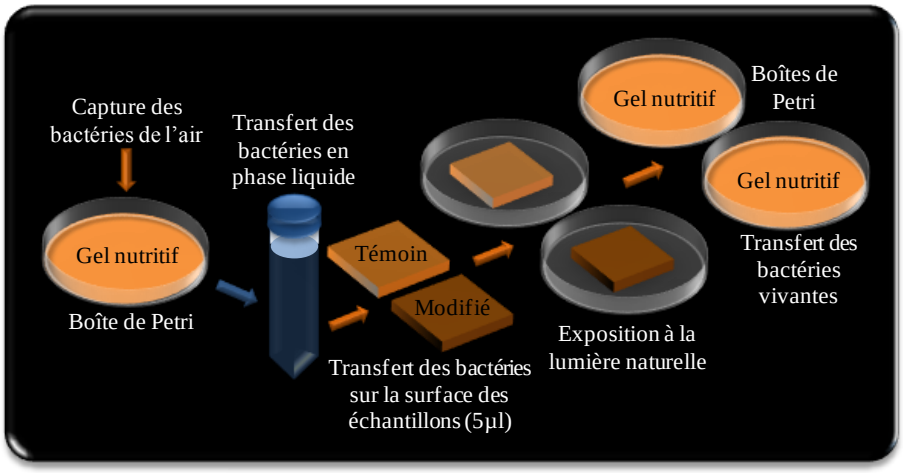


Figure 3.25. Protocole du test « micro-gouttelette ».

La séquence des étapes de la technique « micro-gouttelette » est schématiquement présentée dans la figure 3.25. La biocénose (bactéries de l'air) est collectée en utilisant une boîte de Petri contenant un milieu nutritif. La collecte s'effectue sur une boîte restant ouverte sur la paillasse du laboratoire pendant 3 heures. Après le développement des bactéries sur le gel nutritif (48h d'incubation à 37,5°C), les colonies bactériennes développées sont transférées en phase liquide (solution aqueuse contenant 0,9% NaCl). La concentration de bactéries dans la solution mère est contrôlée par spectrophotométrie (spectrophotométre SECOMAM Anthelie Advanced, paragraphe 3.2.7) et fixée à une absorbance de 2000 unités (mode d'analyse 600 nm). Un volume de 5 µl de la solution bactérienne diluée (1/2000) est uniformément étalé sur la surface des échantillons de test, toujours en présence des échantillons témoins. Afin de garantir la reproductibilité des essais, chaque surface a été testée en triplicat. Les échantillons dont les surfaces sont recouvertes de bactéries sont ensuite exposés à la lumière du jour sur la paillasse du laboratoire (intensité lumineuse : 900 – 1300 lux) pendant 3 heures. Pour quantifier le nombre des bactéries restées en vie, elles doivent être retransférées dans des boîtes de Petri contenant le

gel nutritif. Pour cela, 30 µl de la solution aqueuse contenant 0,9 % NaCl sont ajoutés sur le gel nutritif. Les échantillons de test qui ont subi 3 h d'irradiation lumineuse sont soigneusement lavés dans ce volume de solution. Cette solution est ensuite étalée sur toute la surface du gel. Le comptage visuel des colonies bactériennes développées est réalisé à la suite de l'incubation dans des conditions contrôlées (48 heures à 37,5°C).

3.4.2. Test statique en phase liquide (2ème protocole)

Des fioles stériles en plastique ont été remplies avec une solution contenant des bactéries de l'air préparée selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.4.1. Les volumes de suspension bactérienne ont été ajustés pour respecter le rapport entre la surface des échantillon et le volume de suspension de 1,5 cm^2/ml.

Les fioles contenant les suspensions bactériennes et les échantillons à tester ont été agités à 30°C pendant 3h sous faible éclairage naturel (intensité moyenne 30 lux). Les mêmes volumes de solution (50 µl) ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers et étalés sur des boîtes de Petri (minimum 2 boîtes par prélèvement et par échantillon). Ces boîtes ont été incubées pendant 48h à 37,5°C afin d'assurer un développement correct des colonies bactériennes pour le dénombrement. Des échantillons non-modifiés ont été utilisé comme témoins. Le protocole de test est schématiquement présenté dans la figure 3.26.

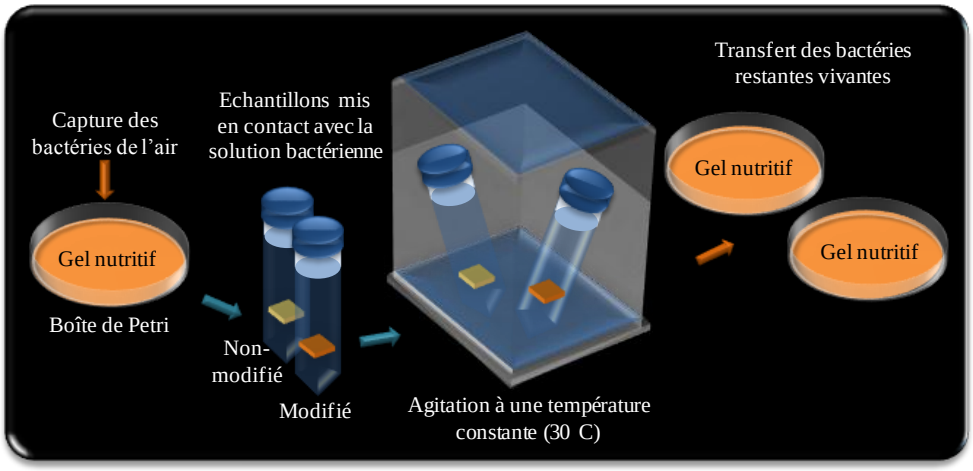


Figure 3.26. Protocole de test statique en phase liquide.

3.4.3. Test dynamique en phase liquide (3ème protocole)

Deux types de tests dynamiques en phase liquide ont été utilisés :

- Test en circuit ouvert à température ambiante (protocole 3a, figure 3.27) – utilisé pour simuler le fonctionnement d'un filtre dynamique pour le traitement antibactérien de l'eau ;
- Test en circuit fermé à température variable (protocole 3b, figure 3.28) – utilisé pour déterminer le mécanisme d'action des surfaces germicides.

Pour ces tests, un volume compris entre 0,5 (protocole 3b) et 5 litres (protocole 3a) de suspension bactérienne (souche bactérienne *Escherichia coli*) a été passée à travers un réacteur

cylindrique en verre contenant les échantillons à tester, à l'aide d'une pompe péristaltique Heidolph Pumpdrive 5201 SP Quick (fournisseur AcrosOrganics, France). Dans le cas du protocole 3b, la température a été maintenue constante à l'aide d'un cryostat à température réglable.

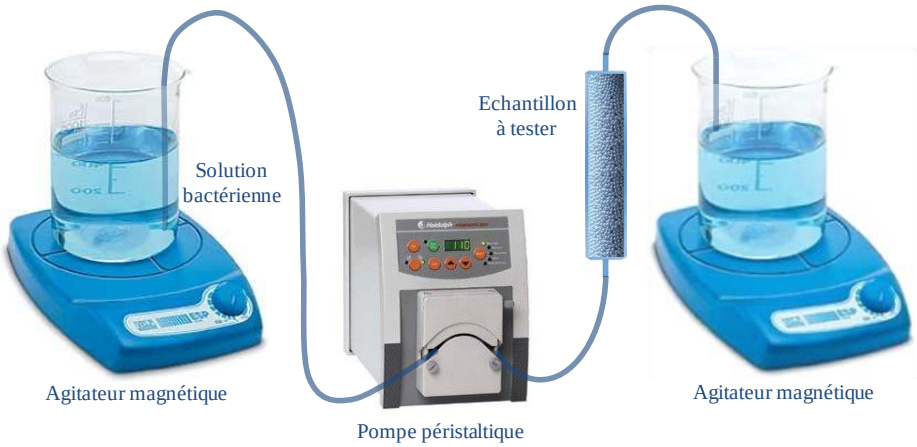


Figure 3.27. Schéma général de l'installation correspondant au protocole 3a.

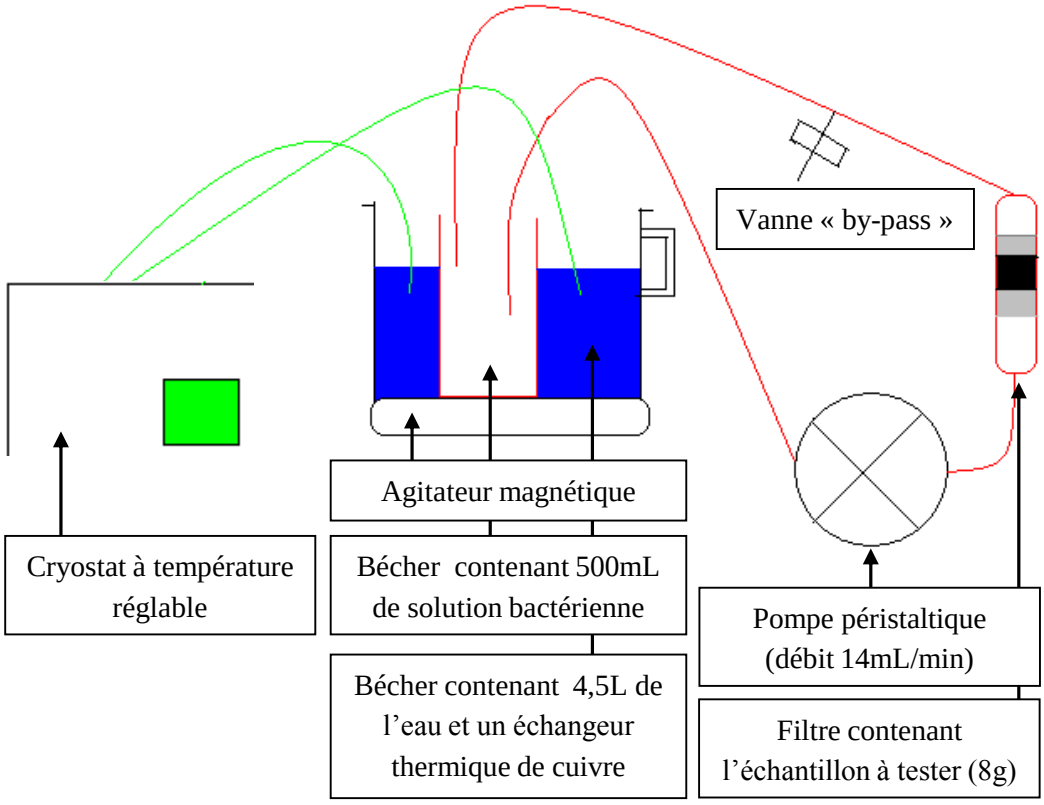


Figure 3.28. Schéma général de l'installation correspondant au protocole 3b.

Des prélèvements d'échantillons de liquide (5 ml) ont été effectués régulièrement en amont et en aval du réacteur en verre. De ces 5 ml, uniquement 25 µl ont été récupérés et étalés dans des boîtes de Pétri contenant le gel nutritif. Les boîtes de Pétri ont été ensuite placées dans un incubateur (12 h, 37°C) pour favoriser le développement des colonies bactériennes pour le dénombrement. Les paramètres opératoires des deux protocoles de test sont regroupés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5. Paramètres opératoires de l'installation de test dynamique en phase liquide.

Paramètre	Protocole 3a	Protocole 3b
Quantité de produit actif dans le filtre (g)	50	8
Volume de solution bactérienne (l)	5	0,5
Quantité du prélèvement (µl)	25	25
Concentration bactérienne (UFC/ml)	≈ 2,3 x 10^3	≈ 3,2 x 10^3
Temps de séjour de la solution dans le filtre (s)	400	90
Durée de test (min)	90	120
Intervalle entre les prélèvements (min)	20	20
Température (°C)	$T_{ambiante}$	4/37

3.4.4. Test Protéus (4ème protocole)

Afin de confirmer les résultats obtenus en interne au laboratoire, les échantillons ont été également testés par un organisme certifié, la société Protéus. Les manipulations ont été réalisées sur *Staphylococcus aureus* (bactérie gram positive) et *Candida albicans* (levure) modèle de microorganismes. Le protocole suivi a été le suivant :

- Un volume de 50 µl de suspension cellulaire de *S. aureus* à 0,2 UDO_{600}/ml (Unité Densité Optique à 600 nm) ou de *C. albicans* à 2 UDO_{600}/ml a été déposé sur les surfaces à tester (traitées et témoins) coupées en quatre parties égales. Chaque surface a été testée en triplicat.
- Après séchage sous la hotte laminaire, les surfaces témoins ont été rincées avec 500 µl de milieu de culture.
- Les surfaces traitées ont été placées dans une boîte de Pétri et exposées à la lumière du jour pendant 3h. elles ont ensuite été rincées avec 500 µl de milieu de culture.
- Les micro-organismes viables récupérés sur chaque surface ont ensuite été quantifiés par dilutions en série au 1/3.
- La culture initiale non déposée sur les surfaces a été quantifiée par la même méthode (contrôle positif).
- Dans chaque puits, la croissance a été détectée par une méthode colorimétrique pour *S. aureus*. Les puits dans lesquels les micro-organismes se sont développés apparaissent en violet, les autres en jaune. Pour *C. albicans*, l'évaluation a été réalisée par mesure de DO_{600} (Densité Optique à 600 nm).

La quantité de microorganismes déposée sur les surfaces des échantillons était d'approximativement 10^6 cellules ce qui correspond à 50µl de S. aureus à 0,2 UDO_{600}/ml ou de C. albicans à 2 UDO_{600}/ml.

3.4.5. Test de diffusion des éléments actifs (5ème protocole)

Le test de diffusion des éléments actifs est basé sur la norme ISO 20645 [201] utilisée pour tester les capacités antibactériennes des textiles.

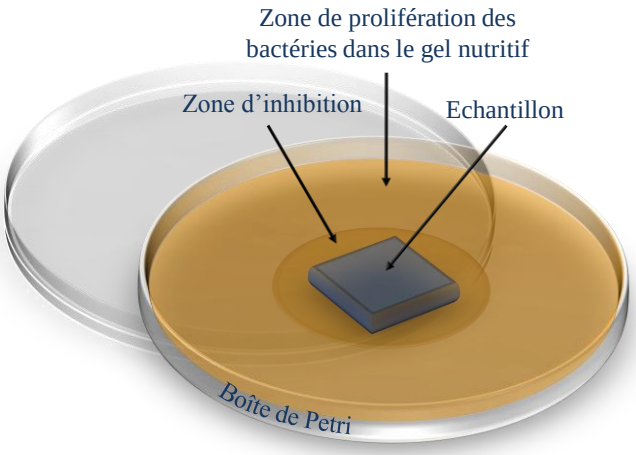


Figure 3.29. Schéma explicatif du test de diffusion des éléments actifs.

Le principe de fonctionnement est le suivant : l'échantillon est placé au centre d'une boîte de Pétri contenant un milieu nutritif inoculé au préalable de manière uniforme avec des bactéries (réalisation d'un tapis bactérien). Après une incubation pendant 12 h à 37°C, la largeur de la zone d'inhibition est mesurée. La largeur de cette zone détermine l'effet antibactérien de l'échantillon (figure 3.29) et le taux de dispersion des agents actifs. Dans notre cas, ce protocole a été utilisé pour démontrer qu'il n'y a aucun départ de phases actives. Le mécanisme de fonctionnement est basé sur la production de radicaux HO° à la surface de l'échantillon. Les bactéries sont tuées seulement dans le cas où elles entrent en contact avec la surface active.

Pour la réalisation de ce test, les inoculums utilisés étaient composés d'Escherichia coli et de bactéries de l'air.

CHAPITRE IV.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITES PHOTOCATALYTIQUES OXYDANTES DES ECHANTILLONS GPCL-SH^+ MODELES : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Echantillons-modèles (EM) : présentation

La totalité des échantillons élaborés au cours de ce travail, ainsi que les tests de caractérisation physico-chimique effectués sont présentés dans le tableau 4.2.

Parmi ces produits, 18 les plus représentatifs (cases bleues, tableau 4.2) ont été choisis. Ces 18 produits sont considérés comme échantillons-modèles tout au long du manuscrit. Le tableau 4.1 contient la liste de ces 18 échantillons, les tests effectués pour leur caractérisation et les paramètres de fabrication utilisés. Les EM ont été groupés en trois grandes catégories en fonction de la dilution du précurseur de la phase active. A leur tour, chaque catégorie principale a été divisée en deux sous-catégories selon le taux d'humidité du gaz porteur. Enfin, chacune des six sous-catégories contiens trois produits élaborés à 175 °C, 250 °C et 350 °C respectivement.

Dans les deux tableaux, les cases marquées en vert représentent des tests effectués au sein du laboratoire LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès et les cases rouges des tests effectués à l'Institut Technologique de Saint-Pétersbourg.

Tableau 4.1. Echantillons – modèles.

Echantillon n°	Param. fabr.			Test											
	Dilution	Point de rosé	T (°C)	A. phot.	SPME	MEB	EDX	Acidité surface			Etat de cristallinité				
								Tanabe		Hammet	DRX	DRS			
								av.	ap.			int.		diff.	
												MgO	SiO_2	MgO	SiO_2
1	1/1	P.R. 2	350	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
2			250	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
3			175	✓	–	✓	–	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
4		P.R. 1	350	✓	–	✓	–	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
5			250	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	✓	✓	✓
6			175	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
7	1/n	P.R. 1	350	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8			250	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	✓	✓	✓	✓	✓
9			175	✓	–	✓	✓	✓	–	✓	✓	✓	✓	✓	✓
12		P.R. 2	350	–	–	✓	–	–	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
13			250	✓	–	✓	–	✓	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
14			175	–	–	✓	–	–	–	✓	–	✓	✓	✓	✓
15	1/10n	P.R. 1	350	✓	–	✓	–	✓	–	–	–	–	–	–	–
10			250	✓	✓	✓	–	✓	–	–	–	–	–	–	–
16			175	✓	–	✓	–	✓	–	–	–	–	–	–	–
17		P.R. 2	350	✓	–	✓	✓	✓	✓	–	–	–	–	–	–
11			250	✓	–	✓	✓	✓		–	–	–	–	–	–
18			175	✓	–	✓	✓	✓	✓	–	–	–	–	–	–

Tableau 4.2. Liste exhaustive des échantillons.

Support		Type CVD		T (°C)	Nombre des cycles de synthèse																											
					1	2	3	4	1	2	3	4	1	3	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	1	2	3	4	1
					Echantillon n°				Test																							
									Activité phot.				CO_2			SPME	DRX	DRS int.		DRS dif.		MEB	EDX	Acidité de surface Tanabe avant				après				H
γ-Al_2O_3	AA	2		300/200	71	69		65	+	+		+																+				
				300	8			9	7			3	17		4									3			2	4			4	
				400	6			7	2			2	2		+									3			2	+			2	
				500/200	66			64	+			+																3			2	
	Sph	2		300/200		70				+																						
				300				68				+																				
				400	44																											
		6		250	51				+				+											2				2				
SiO_2	S	1		350	13	55	56	57	+				3											+	2	2	2	+				
				350/200	58			59																+			+					
		2		175	29/06				+									+	+	+	+	+	+	+								+
				250	30/05	60			+	4								+	+	+	+	+		+				+	+			+
				300	1		53	4	3			4	5		18									2			3	11			4	
				350	33/04	61	62	63	3	2	+	+						+	+	+	+	+		2							2	+
				400	2		3	5			+	2		+	3									2			3				+	
				400/700				40				+															+					
		3	a	120	15				+															2								
				175	25/09				+								+	+	+	+	+	+	+	+								+
				200	16				2															4				2				
				250	82/08		23		2				7				+	+	+	+	+	+	+	5		+						+
				120/250	48																											
				300	19				+				+											+				+				
				350	26/07				+								+	+	+	+	+	+	+									+
				400	11				+				4											3				+				
				400/175	10				+				4											3				+				
			b	250	83																			+								
			c		84																			+								
			d		85																			+								
			e		86																			+								
			f		87																			+								
			g		88				+															+								
			h		89				+															+								
			i	175	74/15				+															+								
				250	72/10				+							+								+								
				350	75/16				+															+								
		4		175	32/03				+									+	+	+	+	+		+								+
				250	31/02				+									+	+	+	+	+	+	2								+
				350	21/01				+									+	+	+	+	+	+	2								+
		5		175	28/14				+									+	+	+	+	+		+								+
				250	22/13				+									+	+	+	+	+		+								+
				350	27/12				+									+	+	+	+	+		+								+
		6		250	45				5															3								
		7		175	76/17				+													+	+	+				+				
				250	73/11				+													+	+	+								
				350	77/18				+													+	+	+				+				
	Sr	1		350	78	79	80	81	+	+	+	+												+	+	+	+					

4.2. Caractérisation physico-chimique des EM

4.2.1. Etat de cristallinité du composant actif (résultats DRX et DRS)

4.2.1.1. Diffractométrie à rayons X (DRX)

La référence [173] présente de nombreux résultats portant sur les états de cristallinité des échantillons GPCL-Sh$^+$ élaborés à base de différents supports (silicagels, alumines activées) par la méthode de synthèse CVD-ML.

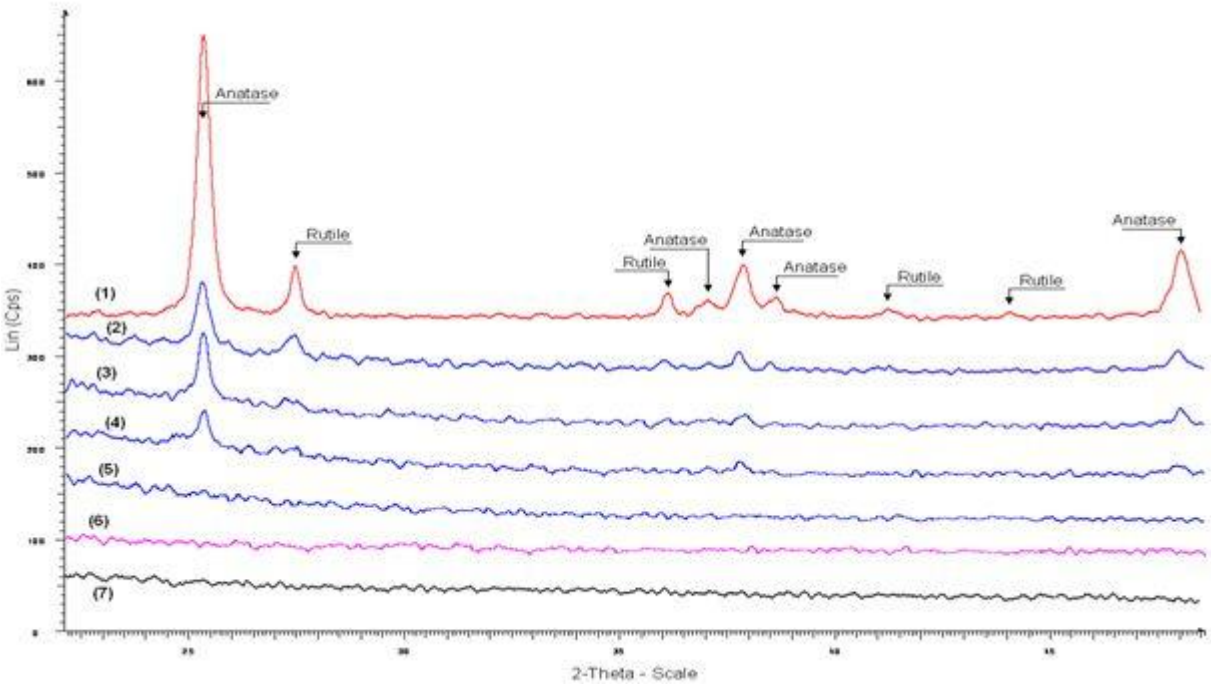


Figure 4.1. Etats de cristallinité des échantillons GPCL à base de silice en comparaison avec le produit de référence : 1- DP25 ; 2 - S-4T ; 3 - S-3T ; 4 - S-2T ; 5 - S-1T ; 6 - ATS ; 7 – silicagel pur [173].

La figure 4.1 expose les résultats analytiques concernant les états de cristallinité des échantillons composites TiO_2/SiO_2 par rapport à ceux du produit de référence, DP25 [173]. Parmi les échantillons présentés, le produit ATS est assez proche de la famille des composites étudiés lors de la recherche actuelle. Selon les résultats [173], ce produit reste complètement amorphe.

Par exemple, les résultats de test de cristallinité, obtenus pour les échantillons 7, 8, 9 simulant la morphologie du produit ATS (figure 4.2) permettent de conclure que les échantillons 8 et 9 élaborés à base de SiO_2 dans des conditions thermiques très modérés (température d'élaboration inférieure de 250°C) manifestent la présence d'une phase cristalline attribuée à l'anatase.

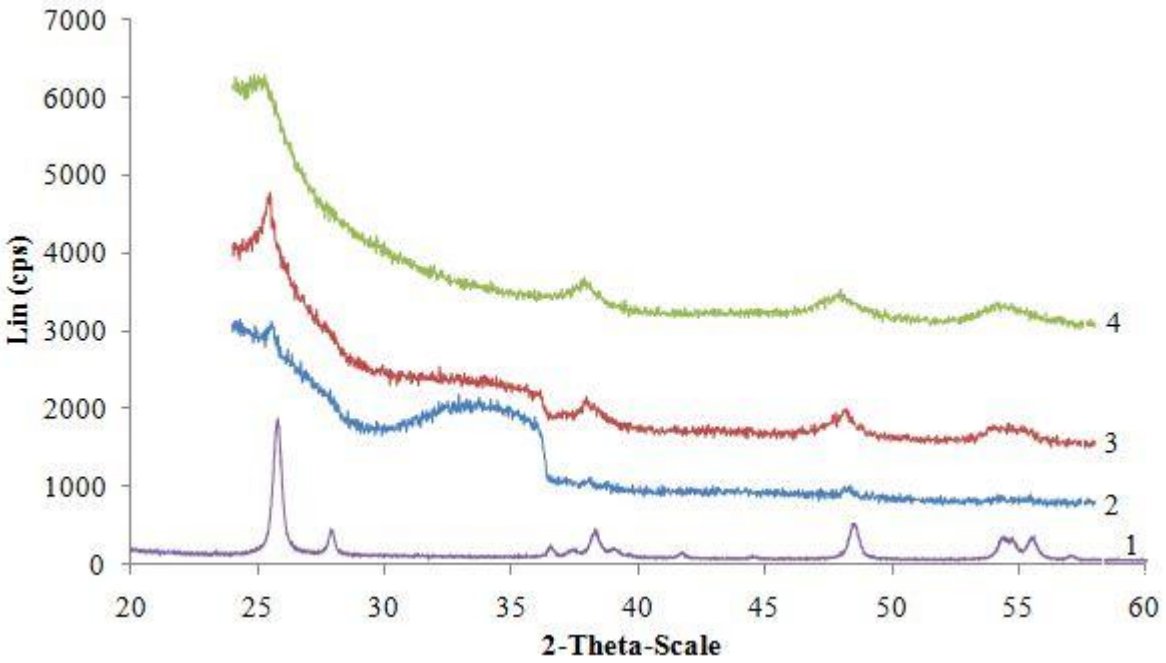
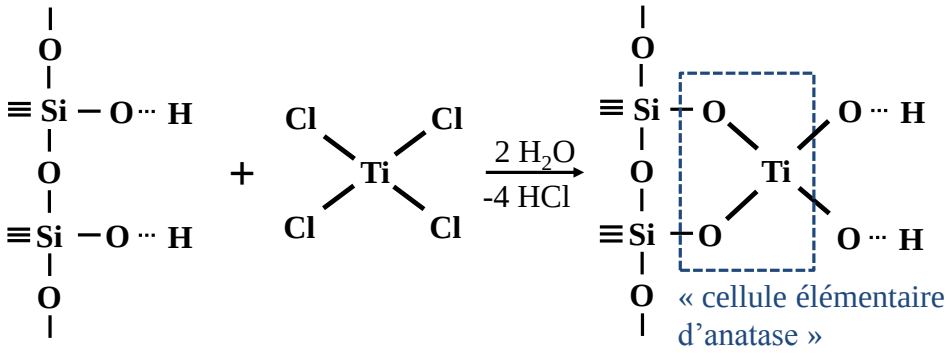


Figure 4.2. Etats de cristallinité des échantillons GPCL à base de silice en comparaison avec le produits de référence : 1- Degussa-P25 ; 2 - échantillon 7 ; 3 - échantillon 8 ; 4 - échantillon 9.

Cependant, il ne s'agit que du début de cristallisation des couches de TiO_2 placées sur les supports de silice. Une analyse de dimensions des cristallites réalisée selon la formule de Scherrer (cf. la section 3.2.4) montre que les dimensions moyennes des cristallites présentes sur les surfaces des échantillons 8 et 9 s'élèvent à 163-165 Å (inférieur à 16.5 nm). Comme les épaisseurs moyennes des couches de TiO_2 dans les produits composites appartenant aux types 8 et 9 dépassent 100 nm, il convient de constater que les composants actifs des échantillons 8 et 9 constitués de dioxyde de titane sont dans un état de transition entre l'état amorphe et l'état cristallisé. Du point de vue roentgenographique, cet état doit être caractérisé comme mal ordonné.

Les conditions thermiques de synthèse ne sont pas propices pour que les couches surfaciques de TiO_2 commencent à cristalliser dans le cas des échantillons 8 et 9. L'hypothèse suivante pourrait expliquer ce phénomène : quand la température d'un support de silice (matrice amorphe) est inférieure de 250°C, les groupes d'accueil (centres acides de Brönsted, groupes ≡Si–O···H) sont placés sur la surface du support de telle façon que la structuration du dioxyde de titane, de préférence, sous la forme d'anatase est alors possible (cf. également la figure 1.4.) :



(4.1)

4.2.1.2. Spectroscopie à réflectance diffusée (DRS)

Les spectres UV-Vis DRS des échantillons 1-9 et 12-14 sont présentés dans les figures 4.3-4.6. On peut constater que les états de cristallinité des composants actifs de tous ces produits, à l'exception de l'échantillon 1, correspondent à la phase d'anatase (position du pic d'absorbance majeur à 380 nm). Ces données complètent les résultats obtenus par la méthode DRX : même jusqu'à 350°C (température de synthèse des échantillons 1, 4, 7, 12), la surface d'un silicagel amorphe contient assez de sites d'accueil ≡Si–O···H pour favoriser la formation préférentielle de la forme cristalline d'anatase, dont la structure est plus « dense » que celle du rutile (cf. les données du tableau 1.1). Seulement l'échantillon 1 élaboré à une température de 350°C dans une atmosphère d'azote particulièrement sèche (P.R. 2) manifeste une tendance de promouvoir la formation de nano-cristallites de TiO_2 sous la forme de rutile (position du pic d'absorbance majeur à 415 nm, figure 4.3).

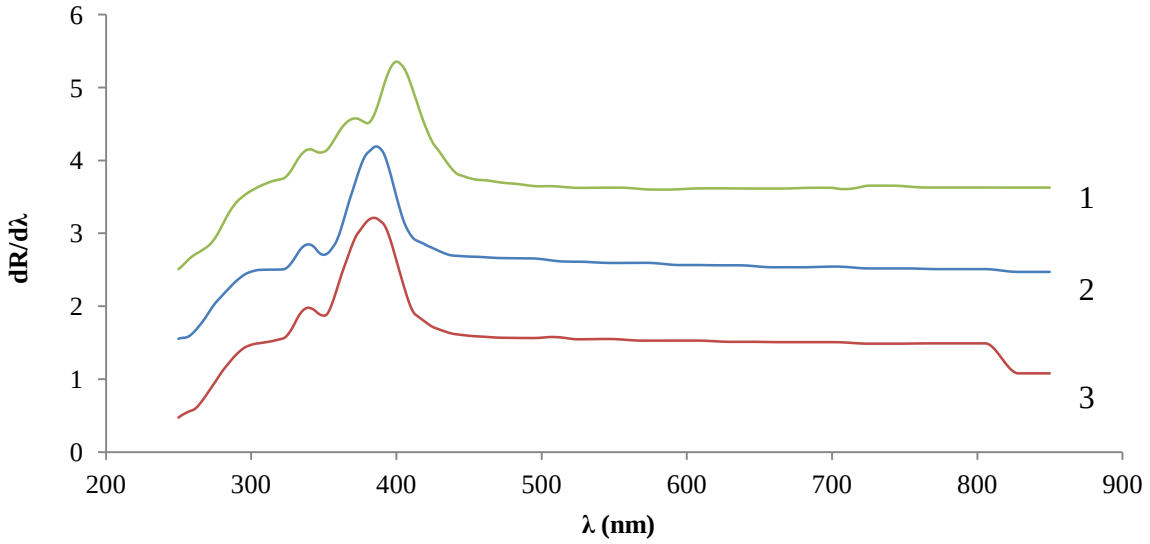


Figure 4.3. Spectres DRS d'échantillons **:** 1 - échantillon 1 ; 2 - échantillon 2 ; 3 - échantillon 3.

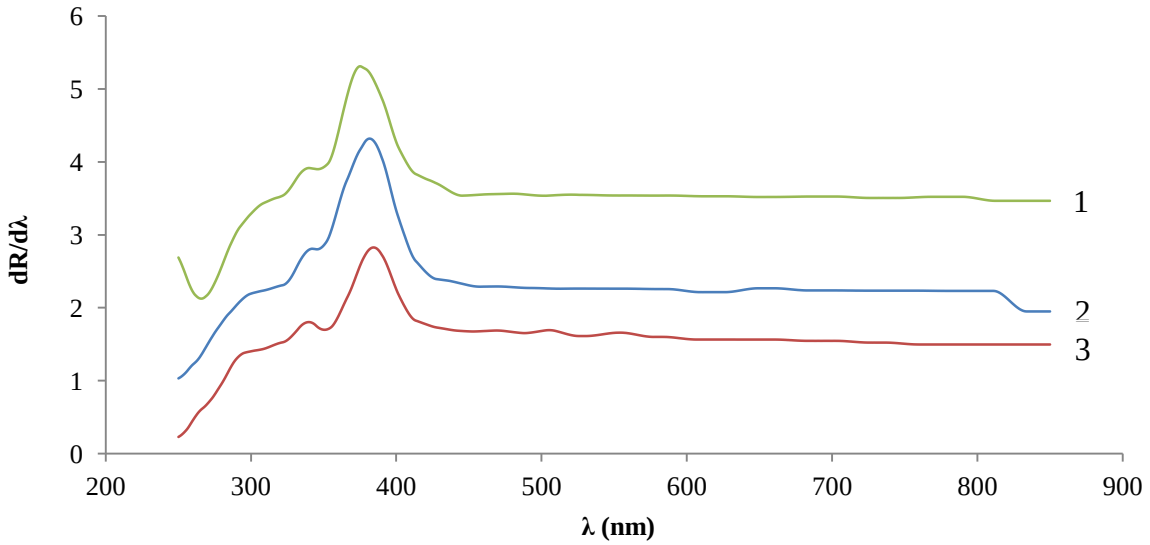


Figure 4.4. Spectres DRS d'échantillons **:** 1 - échantillon 4 ; 2 - échantillon 5 ; 3 - échantillon 6.

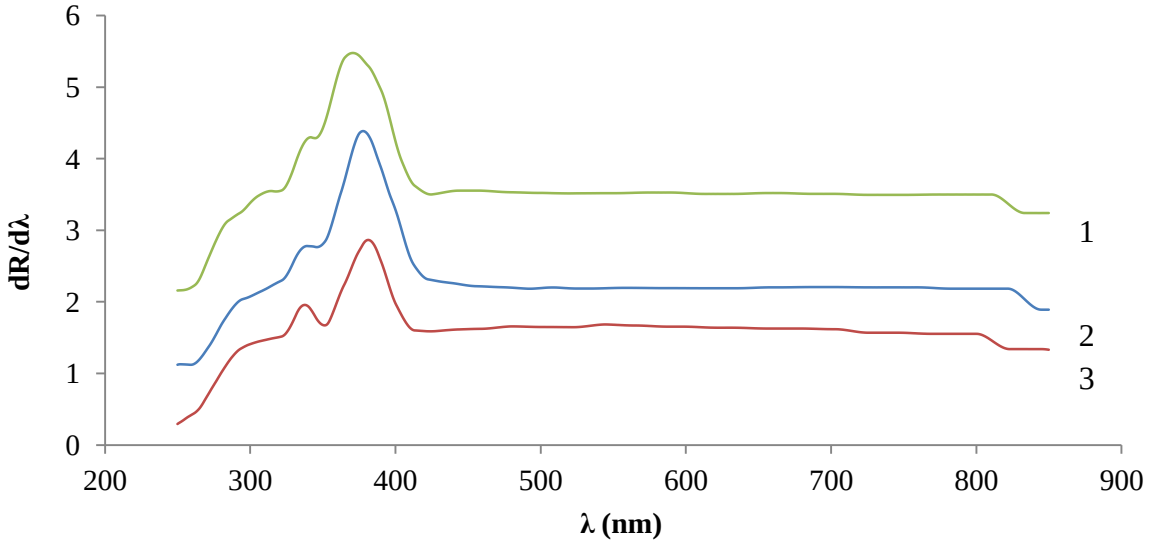


Figure 4.5. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 7 ; 2 - échantillon 8 ; 3 - échantillon 9.

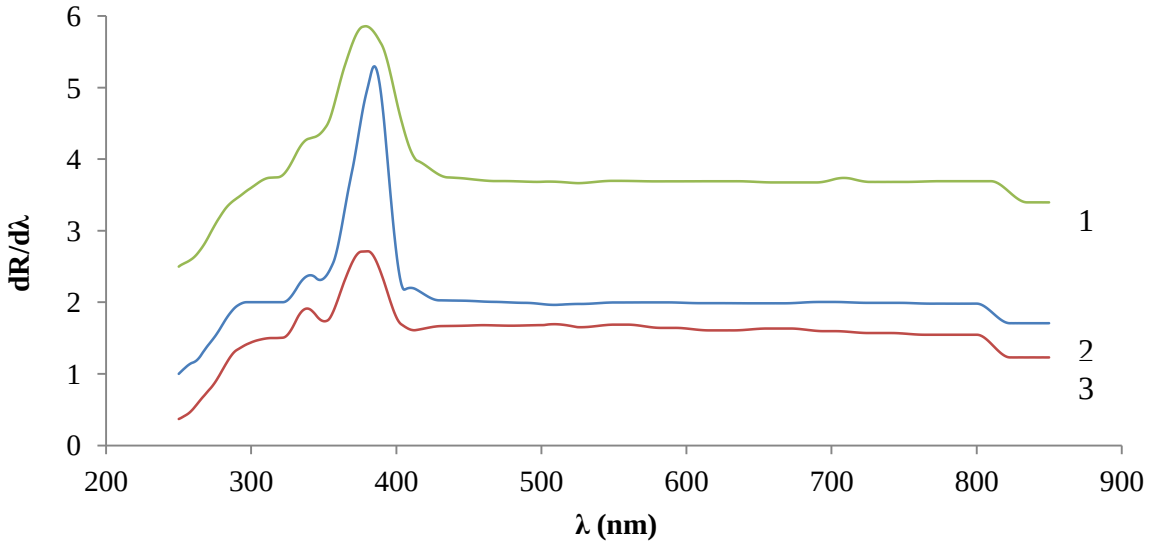


Figure 4.6. Spectres DRS d'échantillons : 1 - échantillon 12 ; 2 - échantillon 13 ; 3 - échantillon 14.

4.2.2. Morphologie et composition chimique de surfaces (résultats MEB et EDX)

Les résultats obtenus par la technique MEB pour les 18 produits ont été regroupés en fonction des différents types d'échantillons, selon le tableau 4.1, paragraphe 4.1. Chaque figure regroupe 6 échantillons élaborés en utilisant le même taux de dilution du précurseur (figure 4.7– dilution 1/1, figure 4.9 – dilution 1/n, figure 4.11 – dilution 1/10n). Dans chaque figure, les échantillons situés sur la colonne de gauche sont fabriqués en utilisant un gaz porteur ayant le point de rosé P.R.1 et les échantillons de droite sont élaborés en utilisant un gaz porteur ayant le point de rosé P.R.2. Les images MEB sont présentés également en fonction de la température de fabrication des échantillons du bas vers le haut : T_1 = 175 °C, T_2 = 250 °C et T_3 = 350 °C.

L'analyse des résultats MEB montre que l'utilisation du précurseur concentré (figure 4.7) provoque le dépôt de la phase active (TiO_2) sous forme de gros agrégats (morphologie 3D)

répartis d'une façon hétérogène sur la surface du support en silice. Dans ce cas, la température de fabrication et l'humidité relative du gaz porteur influencent sur la forme des agrégats.

En utilisant le précurseur légèrement dilué (figure 4.9), la morphologie de surface des échantillons commence à changer. Les agrégats formés ont des dimensions plus réduites et leurs répartition surfacique est très homogène (figure 4.9, a et b). Pour les produits fabriqués à une température plus basse et particulièrement dans le cas des échantillons élaborés en utilisant un gaz porteur plus sec, la morphologie 3D commence à être remplacée par une morphologie 2D (phase active déposée sous forme de couche).

Les mêmes effets, mais d'une façon plus prononcée, peuvent être observés dans le cas des échantillons élaborés en diluant le précurseur 1/10n fois. Par exemple, dans le cas de l'échantillon 10 (figure 4.11 b), les agrégats de TiO_2 ont des dimensions très réduites (environ 100 nm en moyenne) et sont répartis d'une façon très homogène sur toute la surface du support. Les échantillons 11 et 18 (figure 4.11 e et f) ont une morphologie 2D. Le dioxyde de titane est déposé sur la surface du support sous forme de couche.

Les trois facteurs présentés ci-dessus (température, point du rosé et dilution du précurseur) influencent donc d'une façon considérable la morphologie de surface. Une température basse permet de conserver un nombre plus élevé de groupes d'accueil (centres acides de Brönsted, groupes ≡Si–O···H) sur la surface, ce qui conduit à un dépôt plus homogène du TiO_2 (lié aussi à la formation de la phase anatase). A l'inverse, une température plus élevée peut entrainer le départ d'un certain nombre des groupes d'accueil, ainsi que la transformation du précurseur avant son contact avec la surface, en favorisant ainsi la réalisation des dépôts de TiO_2 sous forme d'agrégats hétérogènement répartis sur la surface du support.

La réaction entre le précurseur chloré et l'eau est une réaction exothermique très violente. Si le point de rosé est trop élevé, l'eau présente dans le gaz porteur, même dans des quantités infinitésimales peut engendrer des transformations chimiques du précurseur avant son contact avec la surface, favorisant ainsi la formation d'agrégats.

L'utilisation de la dilution aide à la distribution contrôlée et homogène de la phase active sur la surface du support accepteur ainsi qu'à la réduction de la taille des agrégats et de l'épaisseur de la couche de phase active. Cette technique a déjà été citée comme méthode d'élaboration des couches minces [54].

Une corrélation peut être faite entre les images obtenues par MEB et les données EDX (figures 4.8, 4.10 et 4.12). Ces dernières montrent que la quantité de dioxyde de titane chimiquement déposée sur le support de silice, diminue en même temps que la diminution de la concentration du précurseur dans le gaz porteur.

Dans le tableau 4.3 sont présentées les valeurs de concentrations chimiques ($\%_{mas}$) obtenues par la méthode EDX (tests réalisés à la surface des échantillons) pour les produits ayant une morphologie optimale. Ces valeurs sont comprises entre 4,4 et 8 $\%_{mas}$ (6,5$\%_{mas}$ en moyenne). La valeur la plus élevée dans le cas de l'échantillon 17 est due à la présence du dioxyde de titane sous forme d'agrégats.

Des analyses EDX ont été également réalisées en section transversale des échantillons (ex. figure 4.13). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.4. La concentration massique en

TiO_2 pour l'échantillon 10 élaboré avec dilution 1/10n est du même ordre de grandeur que par exemple l'échantillon 6 ayant une morphologie à base de gros agrégats. Ceci est peut être expliqué par l'homogénéité plus élevée de la répartition du dioxyde de titane à la surface du support.

La figure 4.14 montre la morphologie en section transversale de l'échantillon 10 (figure 4.14 a) et de l'échantillon 23 (selon le tableau 4.2) élaboré en recouvrant la surface du support en silice par trois couches consécutives similaires à la couche de dioxyde de titane de l'échantillon 10 (figure 4.14 b). En examinant ces images, l'épaisseur moyenne de la couche de TiO_2 chimiquement déposée en utilisant une dilution de 1/10n peut être estimée à environ 100 nm.

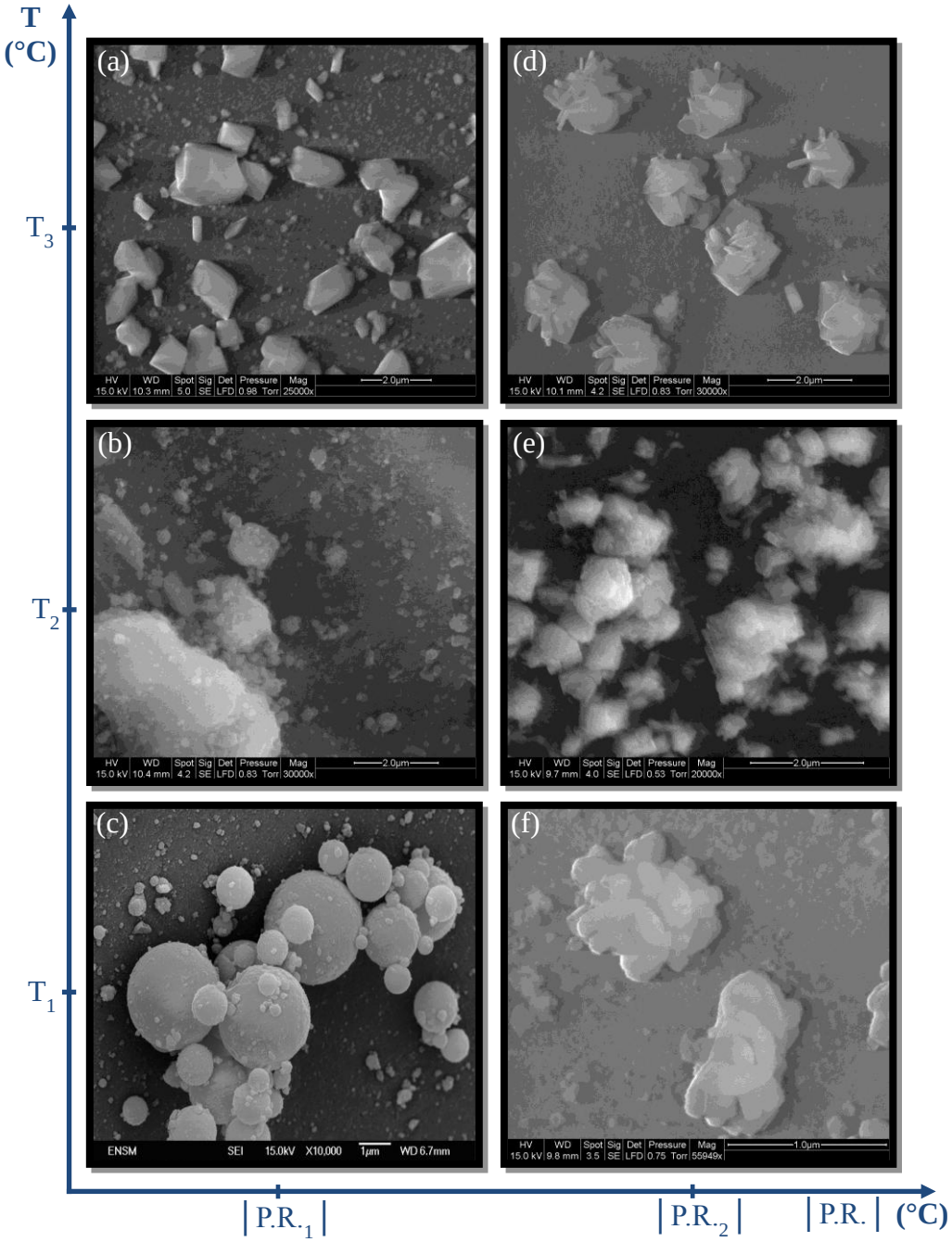


Figure 4.7. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/1 pour la dilution du précurseur: (a) échantillon 4 ; (b) échantillon 5 ; (c) échantillon 6 ; (d) échantillon 1 ; (e) échantillon 2 ; (f) échantillon 3.

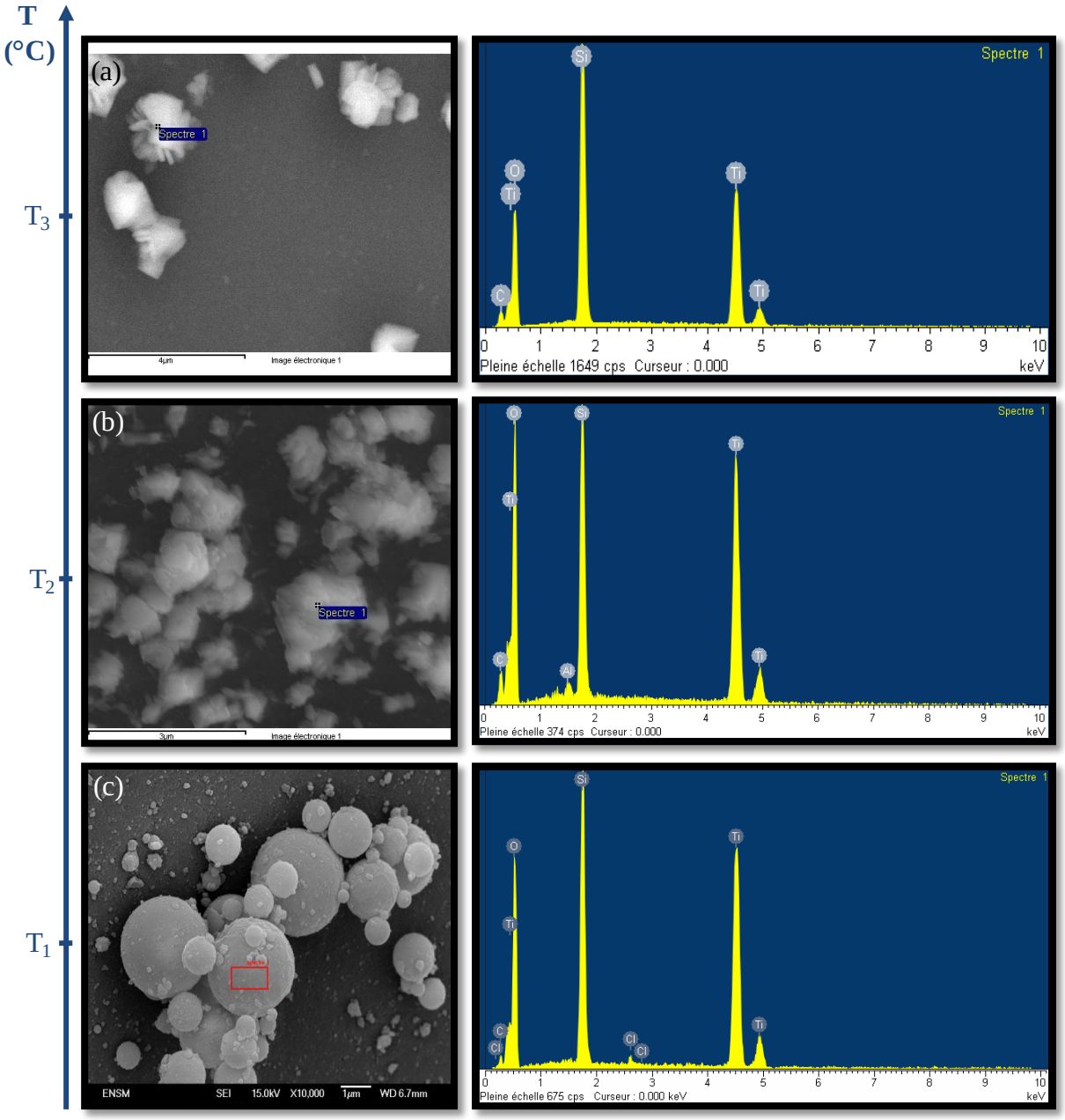


Figure 4.8. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons: (a) échantillon 1 ; (b) échantillon 2 ; (c) échantillon 6.

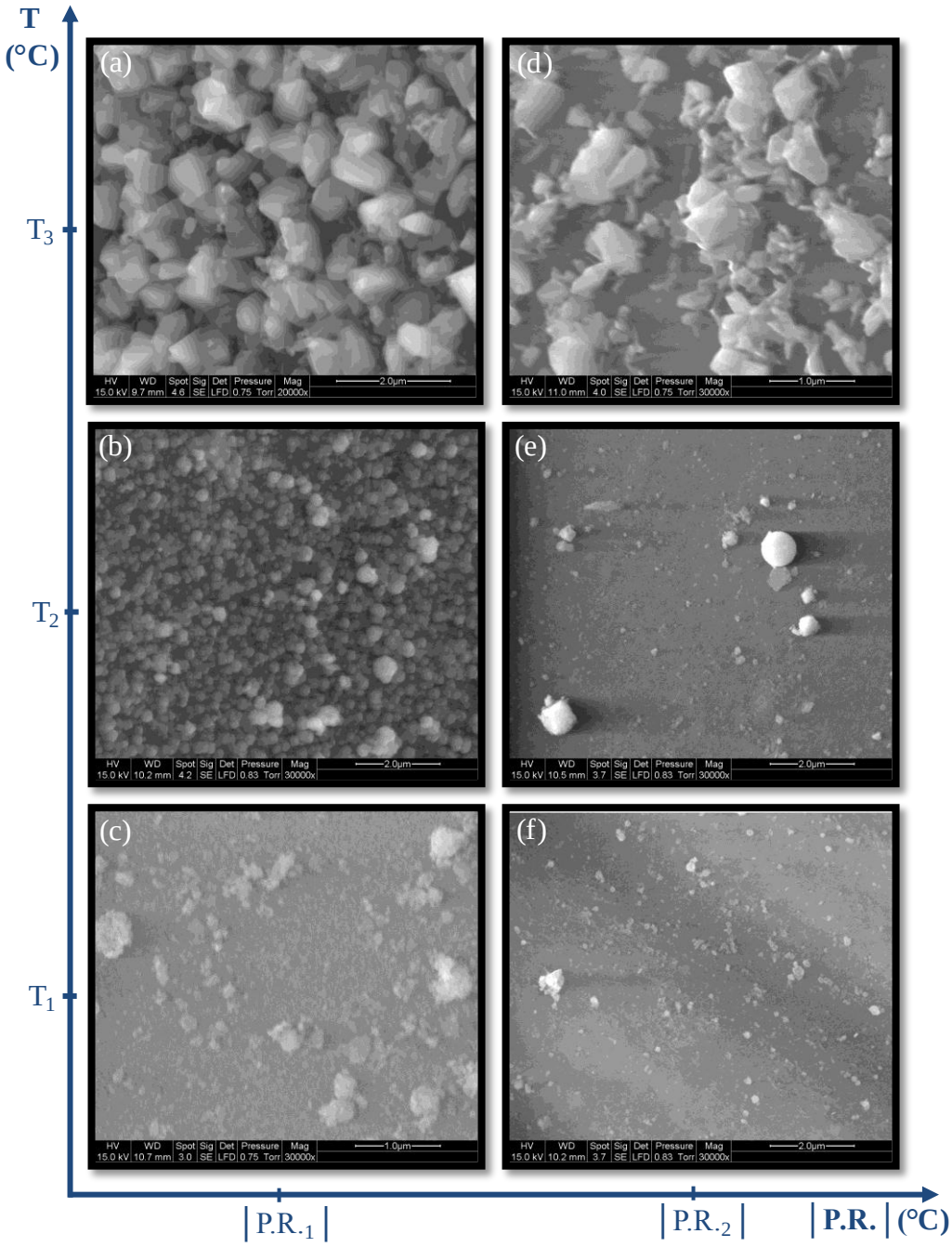


Figure 4.9. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/n pour la dilution du précurseur: (a) échantillon 7 ; (b) échantillon 8 ; (c) échantillon 9 ; (d) échantillon 12 ; (e) échantillon 13 ; (f) échantillon 14.

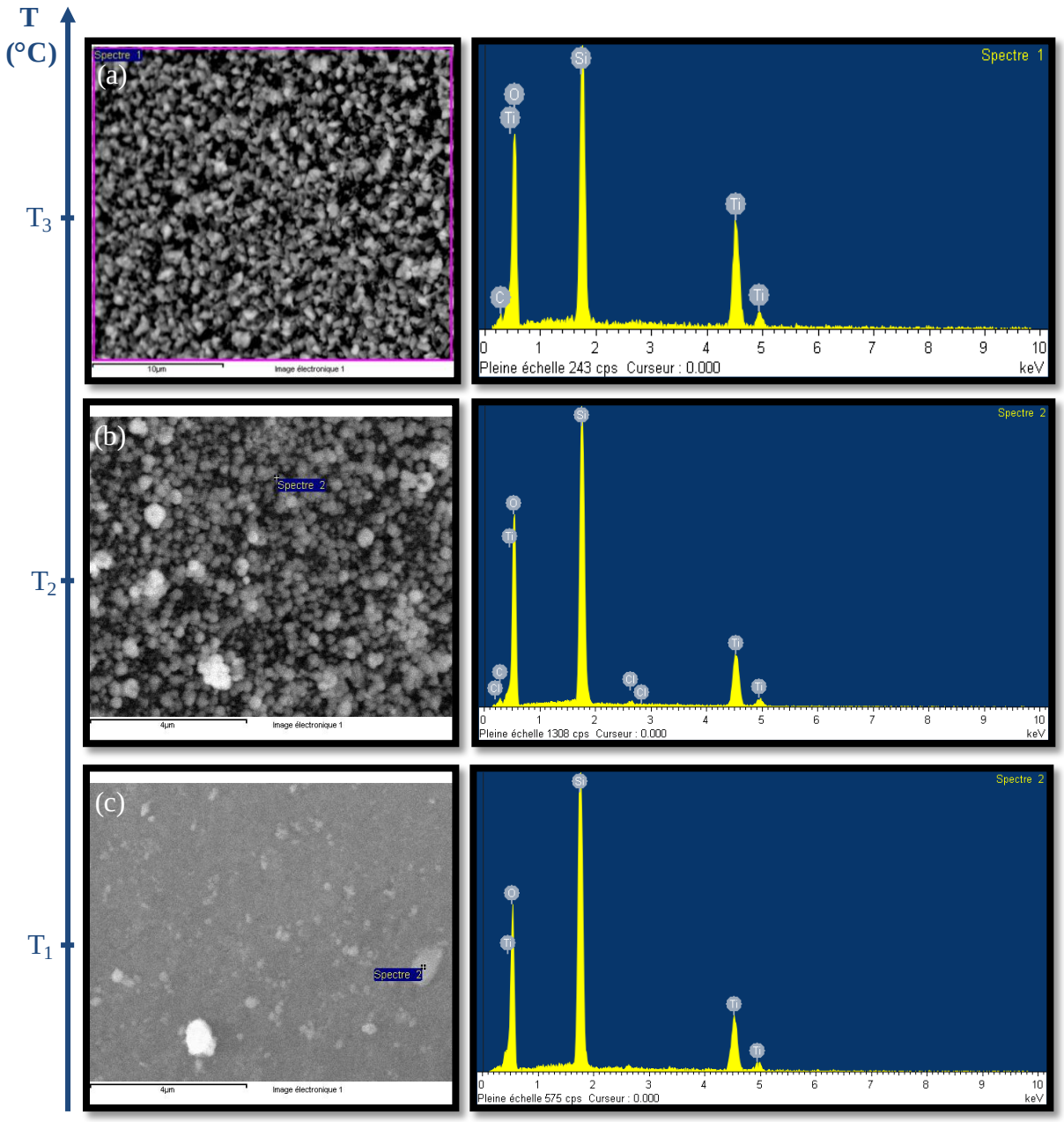


Figure 4.10. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons: (a) échantillon 7 ; (b) échantillon 8 ; (c) échantillon 9.

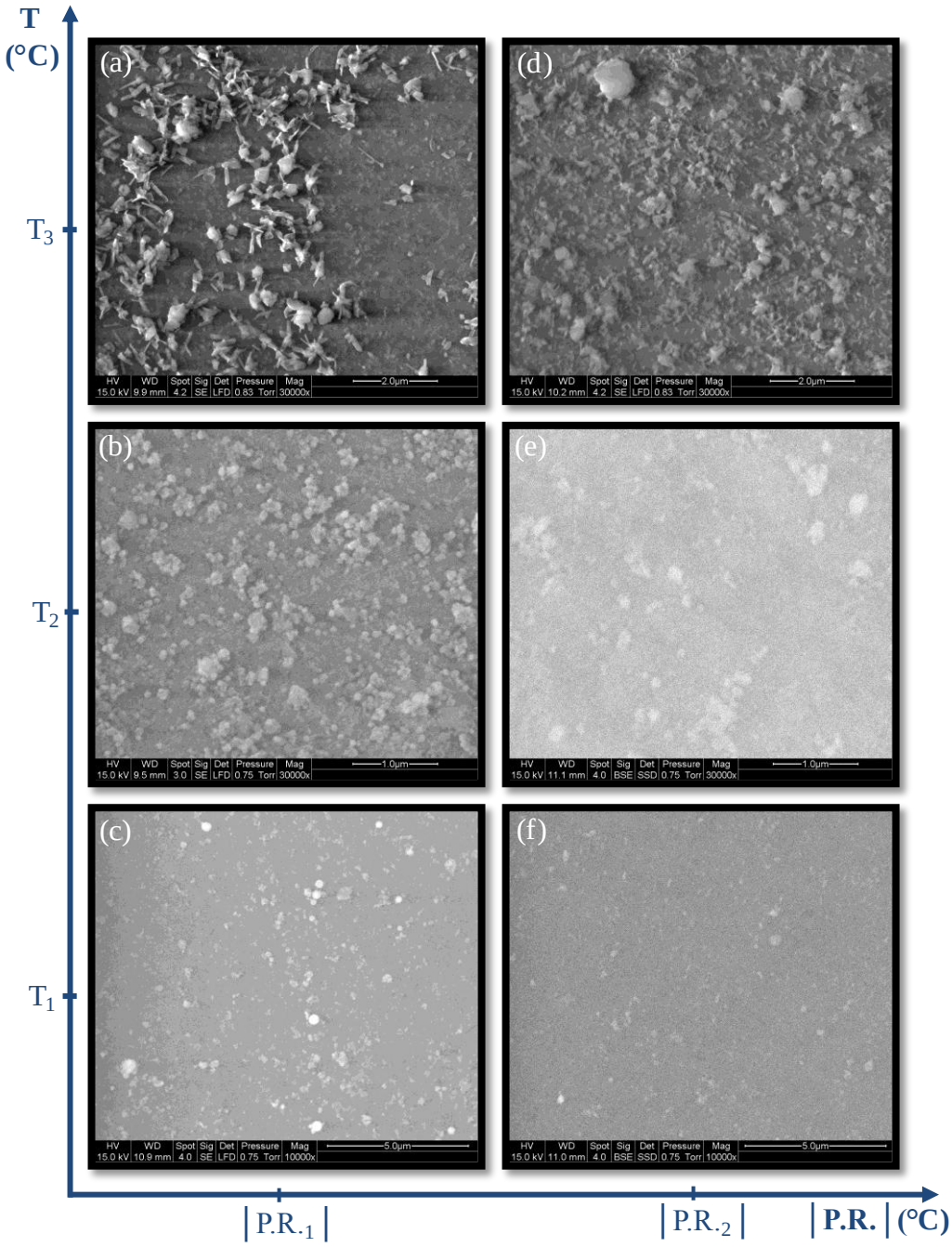


Figure 4.11. Morphologie de surface des échantillons élaborés en utilisant le rapport 1/10n pour la dilution du précurseur: (a) échantillon 15 ; (b) échantillon 10 ; (c) échantillon 16 ; (d) échantillon 17 ; (e) échantillon 11 ; (f) échantillon 18.

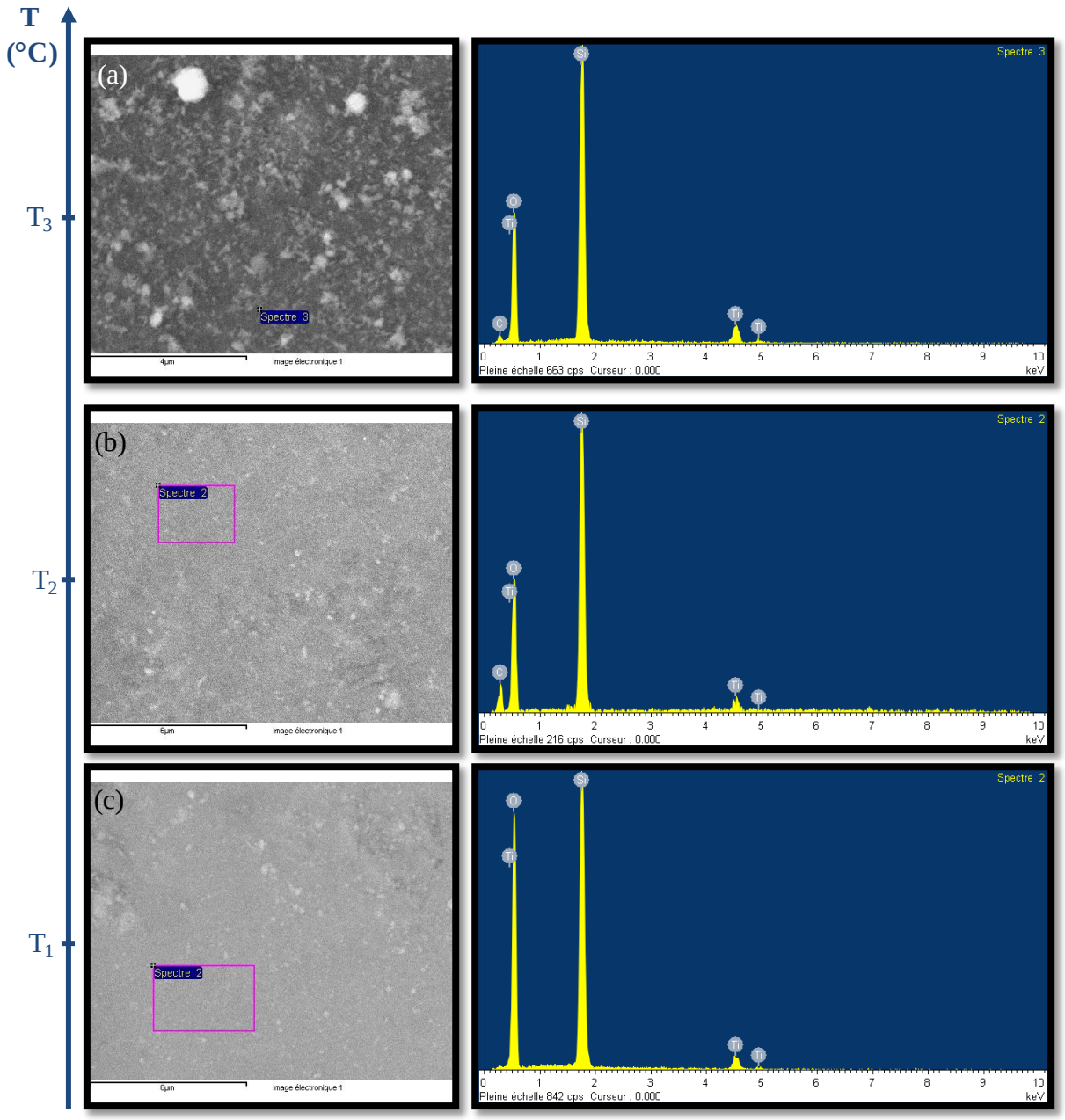


Figure 4.12. Morphologie et composition chimique de surface des échantillons: (a) échantillon 17 ; (b) échantillon 11 ; (c) échantillon 18.

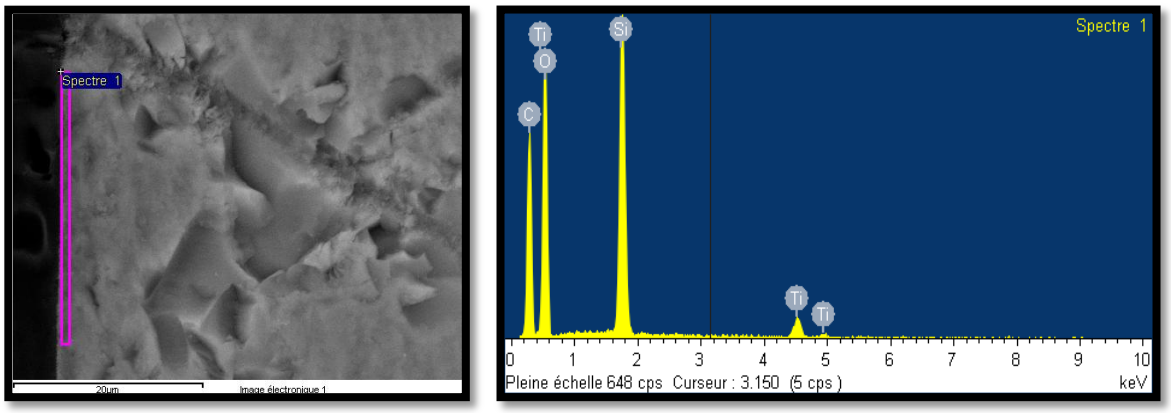


Figure 4.13. Composition chimique à la surface de l'échantillon 10 (analyse EDX réalisée en section transversale).

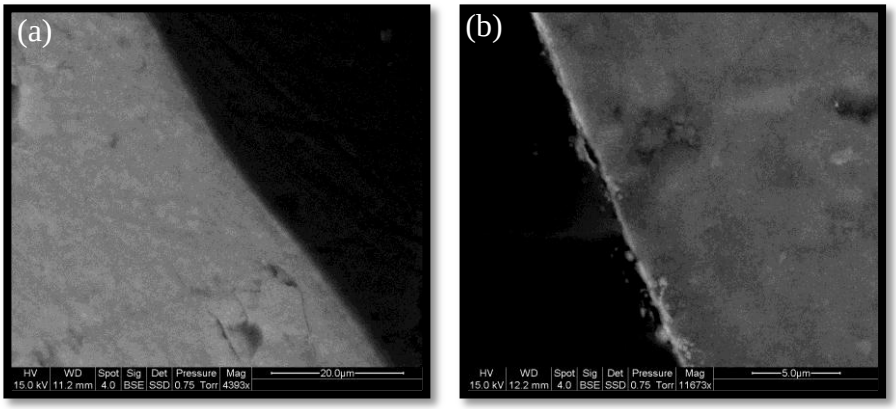


Figure 4.14. Morphologie en section transversale : (a) échantillon 10 ; (b) échantillon 23 (tableau 4.2)

Tableau 4.3. Concentrations chimique en TiO_2 (analyse EDX réalisée en surface)

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Point de rosé (°C)	Dilution	Concentration chimique en TiO_2 ($\%_{mas}$)
17	350	P.R.2	1/10n	8
11	250			4,4
18	175			5,1

Tableau 4.4. Concentrations chimique en TiO_2 (analyse EDX réalisée en section transversale)

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Point de rosé (°C)	Dilution	Concentration chimique ($\%_{mas}$)
2	250	P.R.2	1/1	2,43
4	350	P.R.1		2,38
5	250			1,96
6	175			3,56
10	250		1/10n	3,13

4.2.3. Acidité de surface des échantillons

4.2.3.1. Etude de l'évolution du pH dans les milieux « échantillon solide – eau distillée »

Cette étude a été réalisée par la méthode présentée dans le [189] (paragraphe 3.2.1.1) sur la base des connaissances et des prospections présentées dans le chapitre 2, § 2.2, section « Acidité de surface » (en particulier, cf. les schémas réactionnels 2.12 – 2.14). Dans le cas où les sites acides de Lewis (sites LA) sont forts, la voie réactionnelle 2.13 domine sur la surface solide qui est en contact avec l'eau si la surface est déjà hydratée, comme dans notre situation expérimentale. Par conséquent, la phase aqueuse présente autour de l'échantillon de test (produit solide) devient plus acide.

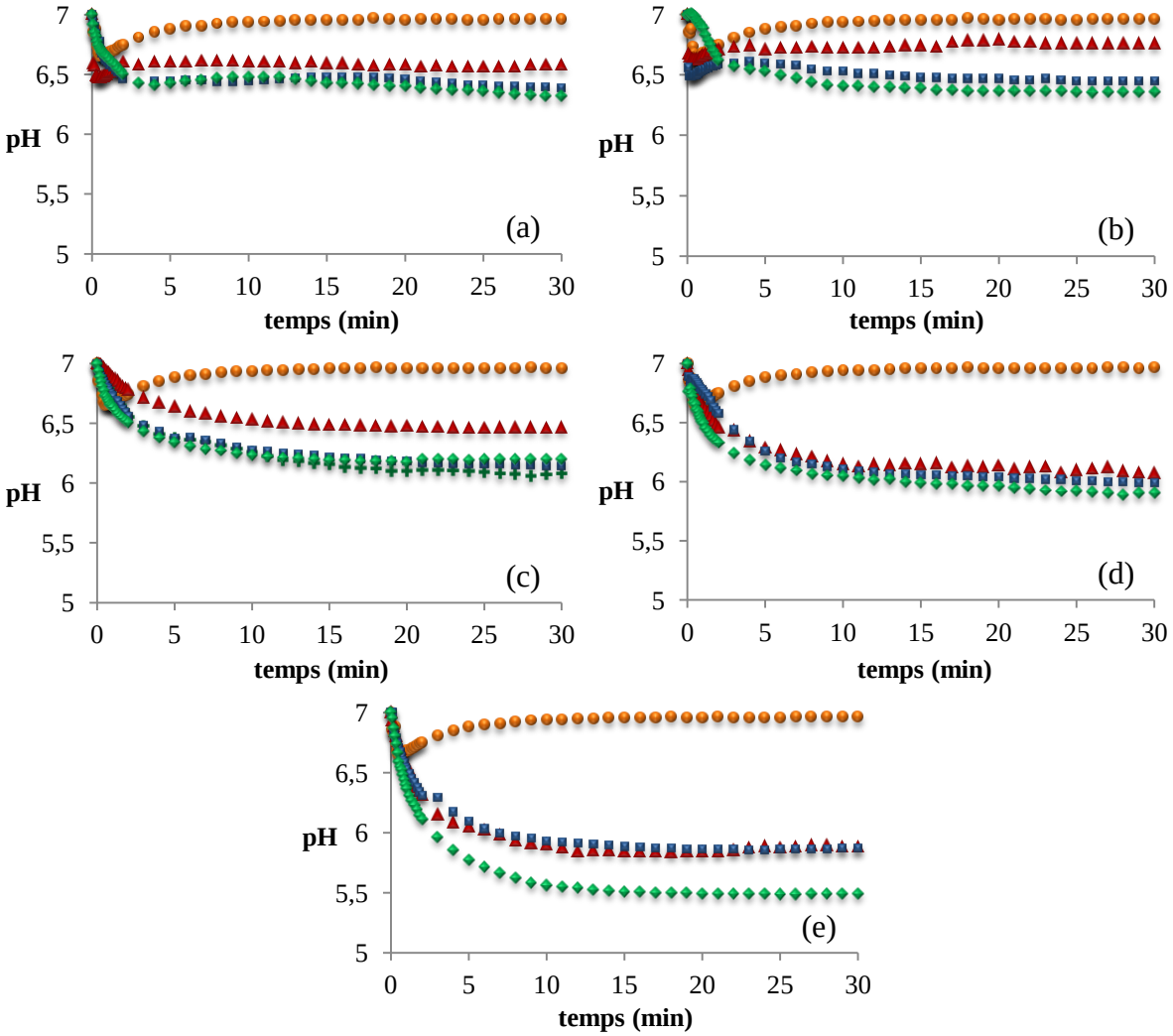


Figure 4.15. Evolution du pH dans le milieu « échantillon - H_2O » :
(a) ● – silice pure, ▲ – échantillon 1, ■ – échantillon 2, ♦ - échantillon 3;
(b) ● – silice pure, ▲ – échantillon 4, ■ – échantillon 5, ♦ - échantillon 6;
(c) ● – silice pure, ▲ – échantillon 7, ■ – échantillon 8, ♦ - échantillon 9, + échantillon 13;
(d) ● – silice pure, ▲ – échantillon 15, ■ – échantillon 10, ♦ - échantillon 16;
(e) ● – silice pure, ▲ – échantillon 17, ■ – échantillon 11, ♦ - échantillon 18.

Les résultats expérimentaux montrent (figure 4.15) que pour tous les échantillons modèles de produits composites, la force cumulée de leurs sites LA est plus importante que celle

des sites LA situées sur la surface du support constitué en silice pure. Les plus grandes acidités secondaires sont manifestées par le groupe des produits qui contiennent les échantillons 11, 16, 18. Selon les conclusions provenant de l'analyse du schéma 2.13, les surfaces de ces produits composites peuvent offrir au milieu réactionnel les sites LB disponibles en teneurs maximales*. Ces échantillons devraient donc manifester les plus grandes activités photocatalytiques.

Il est à noter que les surfaces des échantillons élaborés à des températures modérées disposent toujours des acidités secondaires les plus importantes (figure 4.15). Cet effet est probablement dû au fait que les interactions entre la phase active photosensible et le support se renforcent quand la surface de ce dernier est enrichie en sites d'accueil de type BA (cas de basses températures). L'influence du support accepteur sur la répartition des électrons dans le composant actif photosensible diminue lors de l'augmentation de sa cristallinité. Selon le schéma 2.13, moins de sites secondaires BA se redissocient, moins de cations d'hydroxonium se libèrent en solution.

4.2.3.2. Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures 4.16 – 4.19. Les conclusions provenant de cette série de test sont analogues à celles qui résultent de l'étude de l'évolution du pH. On constate que l'acidité de surface A_S augmente en fonction de la température d'élaboration des échantillons : $A_S^{350°C} < A_S^{250°C} < A_S^{175°C}$.

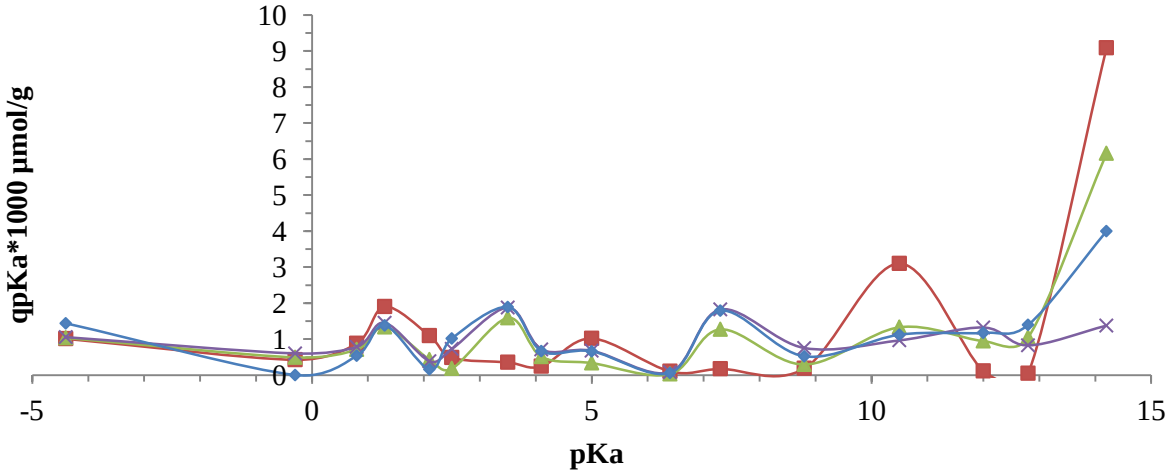


Figure 4.16. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett :
—■— silice pure, —▲— échantillon 1, —x— échantillon 2, —◆— échantillon 3.

L'acidité absolue de la surface de silice reste toujours à la valeur la plus élevée (comparer les spectres d'acidité dans le domaine $1 \leq pK_a \leq 2$ et pour le $pK_a = 5$). Cet effet n'est dû qu'à une très grande concentration initiale des sites acides de Brönsted sur la surface hydratée de silice. Lors des opérations de synthèse CVD – ML, ces sites servent de sites d'accueil pour les précurseurs du composant actif. Il est donc logique que les concentrations surfaciques des sites acides de Brönsted soient moins importantes pour tous les produits composites que pour le support d'origine (SiO_2).

* en utilisant le terme "teneur", l'auteur se rend compte d'une difficulté à établir la distinction objective entre les facteurs liés à la concentration des sites LA et à leurs forces relatives (capacités d'attraction d'électron, CAE)

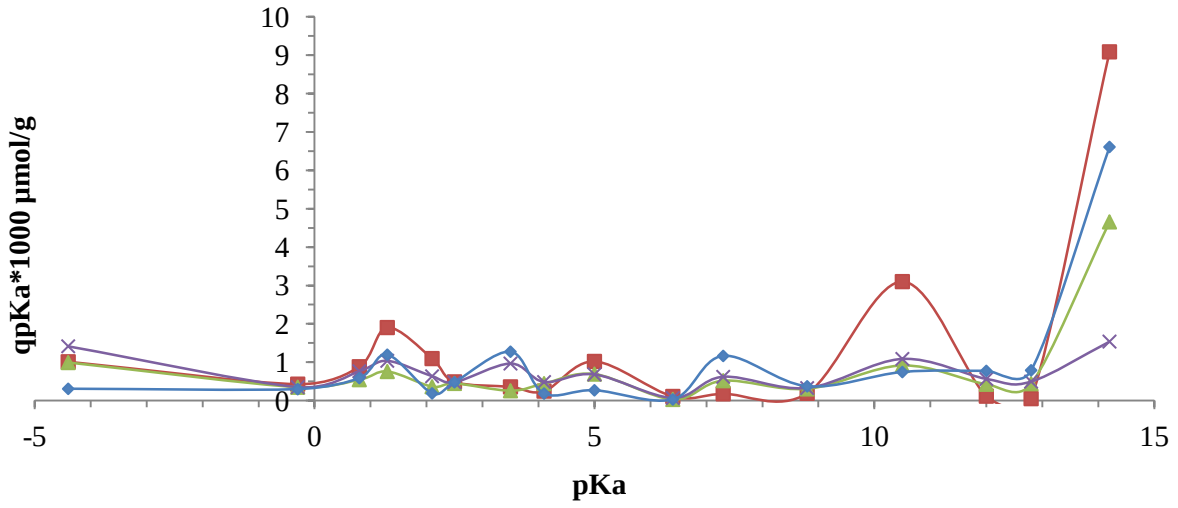


Figure 4.17. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett :
–■– silice pure, –▲– échantillon 4, –x– échantillon 5, –♦– échantillon 6.

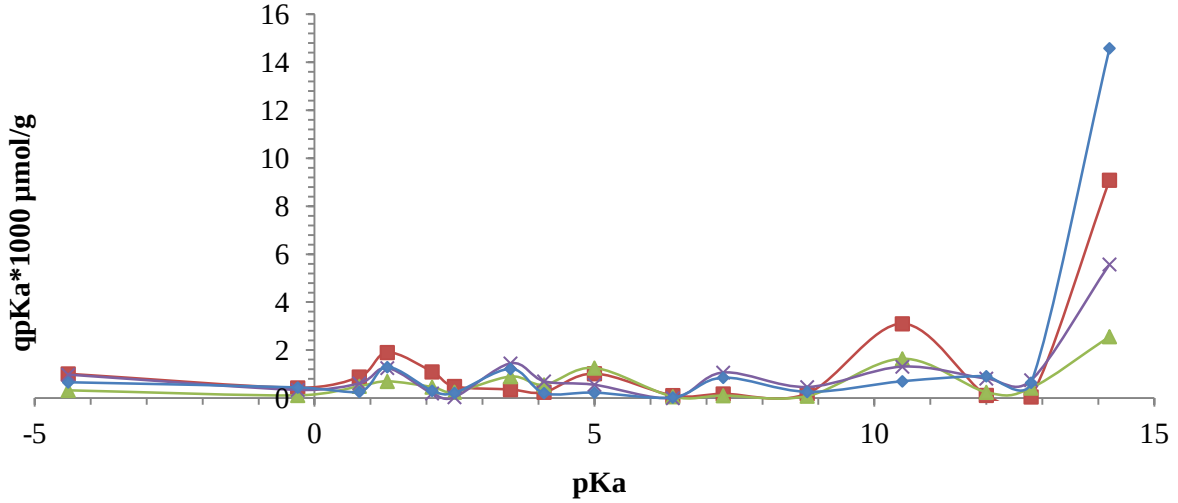


Figure 4.18. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett :
–■– silice pure, –▲– échantillon 7, –x– échantillon 8, –♦– échantillon 9.

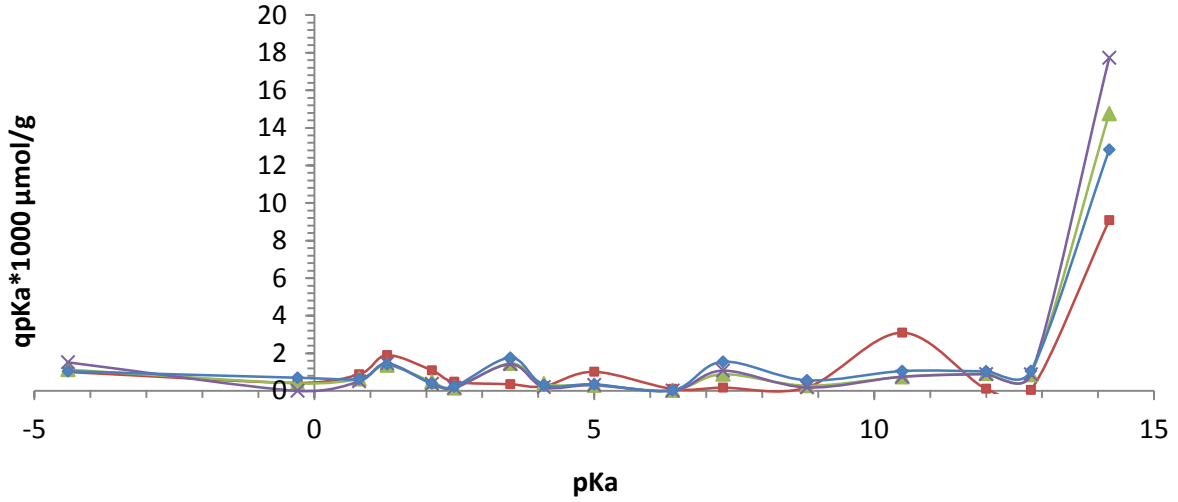


Figure 4.19. Spectres d'acidité de surface des échantillons selon Hammett :
–■– silice pure, –▲– échantillon 12, –x– échantillon 13, –♦– échantillon 14.

4.3. Activités des EM dans les procédés d'oxydation photocatalytique de COV

Les résultats des tests d'activité photocatalytique sont présentés dans les figures 4.20 à 4.24. Deux types d'échantillons peuvent être distingués. Le premier type, correspondant aux échantillons 1 à 6 élaborés sans dilution du précurseur de la phase active (figures 4.20 et 4.21), est caractérisé par une perte progressive de l'activité photocatalytique dans le temps. Ce fait est dû à l'accumulation des produits d'oxydation intermédiaires qui encombrent au fur et à mesure la surface active des échantillons selon le mécanisme 2.15 et le modèle simplifié illustré dans la figure 2.5.

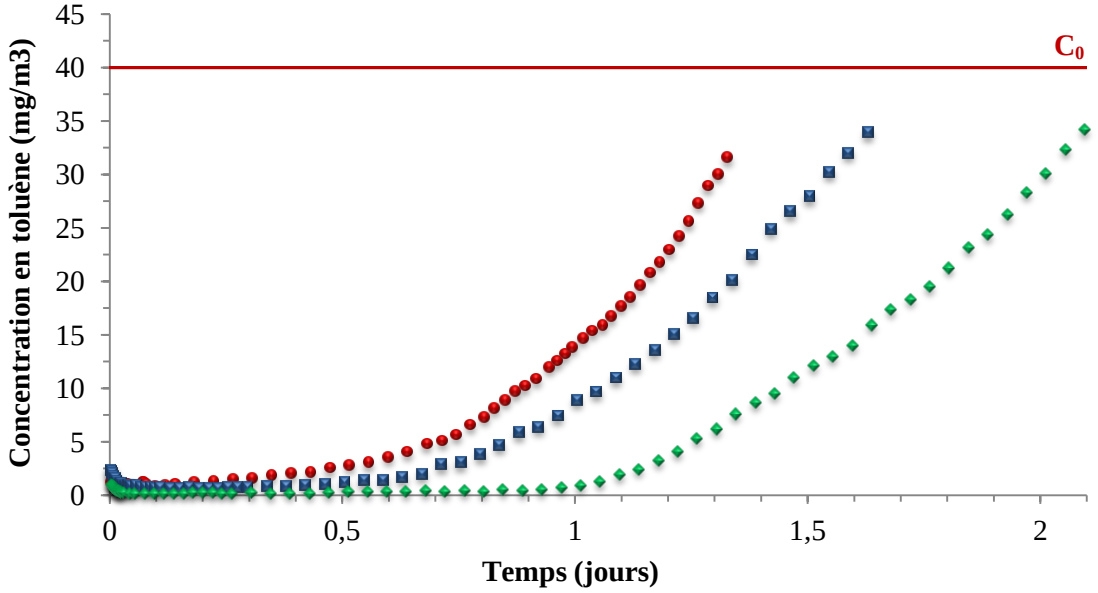


Figure 4.20. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, humidité relative $\varphi = 40\%$): ● – échantillon 1, ■ – échantillon 2, ♦ – échantillon 3.

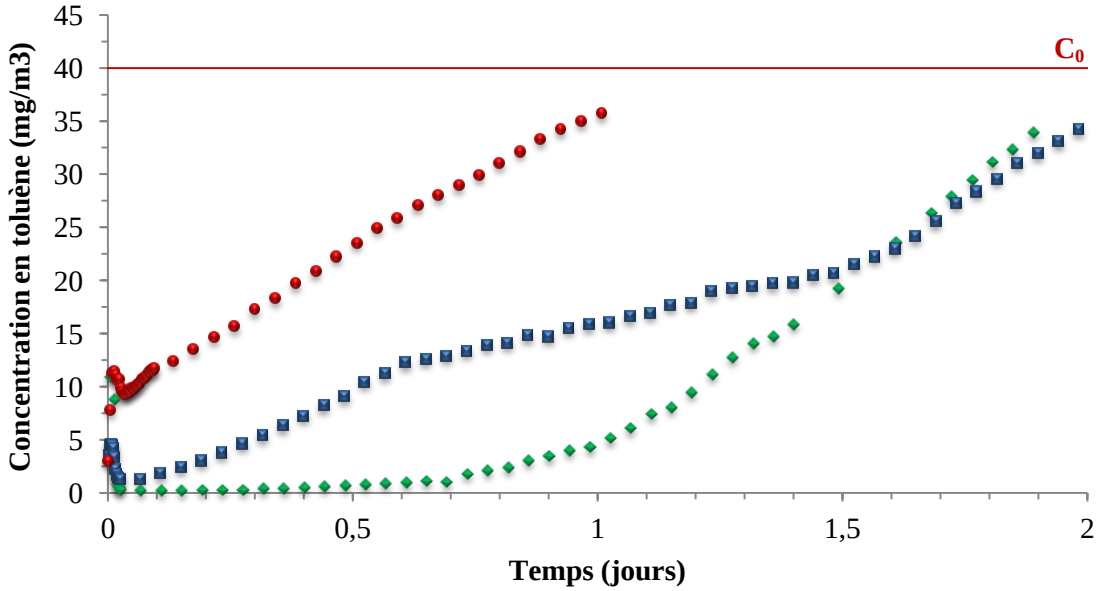


Figure 4.21. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, humidité relative $\varphi = 40\%$): ● – échantillon 4, ■ – échantillon 5, ♦ – échantillon 6.

Les échantillons 7-11, 13 et 15-18 élaborés en utilisant le précurseur de la phase active dilué respectivement 1/n et 1/10n fois (figures 4.22-4.24), fonctionnent en régime stationnaire pendant toute la durée de test (allant jusqu'à 4 semaines, par exemple, dans le cas de l'échantillon n° 13). Le meilleur comportement dans le procédé d'oxydation photocatalytique est observé dans le cas de l'échantillon 18 qui est capable de dégrader la quasi-totalité du composé organique volatil à traiter en régime stationnaire. Aucune perte d'activité n'a été enregistrée pendant les 15 jours de test. Son mécanisme de fonctionnement peut être expliqué par les réactions 2.17.

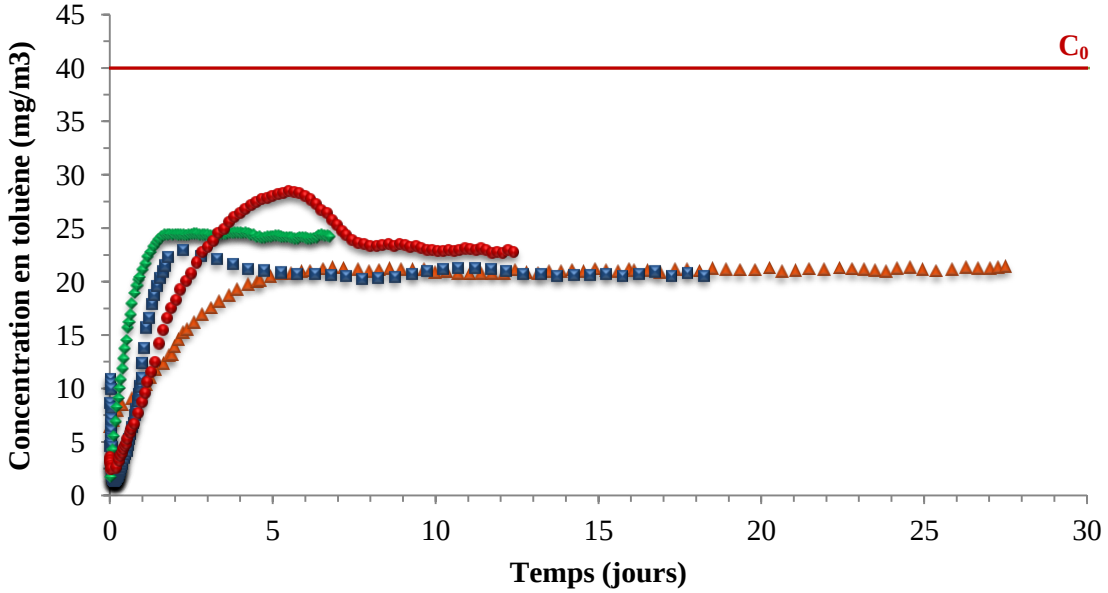


Figure 4.22. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, $\varphi = 40\%$): ● – échantillon 7, ■ – échantillon 8, ♦ – échantillon 9, ▲ – échantillon 13.

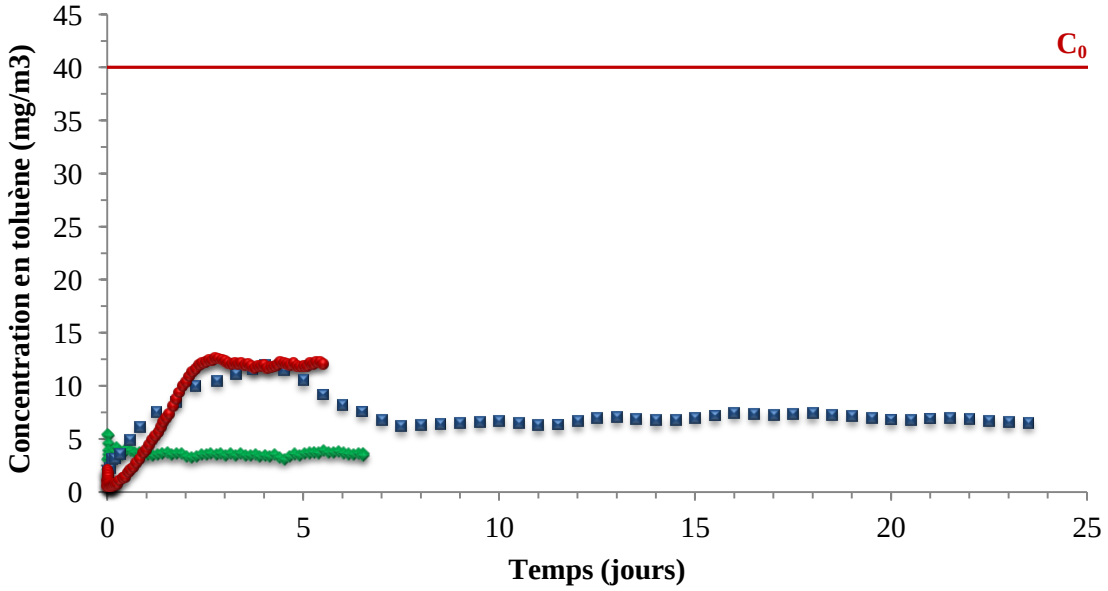


Figure 4.23. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, humidité relative $\varphi = 40\%$): ● – échantillon 15, ■ – échantillon 10, ♦ – échantillon 16.

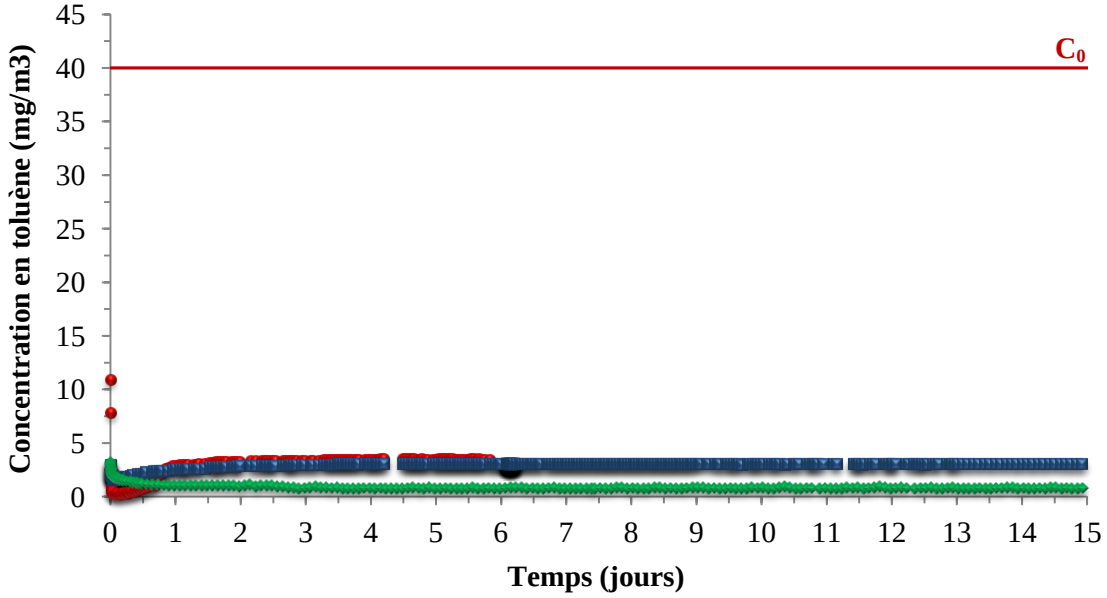


Figure 4.24. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, humidité relative $\varphi = 40\%$): ● – échantillon 17, ■ – échantillon 11, ♦ – échantillon 18.

En augmentant encore le taux de dilution du précurseur une perte d'activité peut être observée. L'échantillon 88 (tableau 4.2, figure 4.25) élaboré en utilisant une dilution de 1/40n manifeste une activité photocatalytique en régime stationnaire, similaire aux échantillons élaborés avec la dilution 1/n. L'échantillon 89 (tableau 4.2, figure 4.25) dont son élaboration a été effectué avec une dilution du précurseur de 1/80n n'est pas capable d'assurer le fonctionnement en régime stationnaire. Son comportement peut être assimilé à celui d'un photoadsorbant.

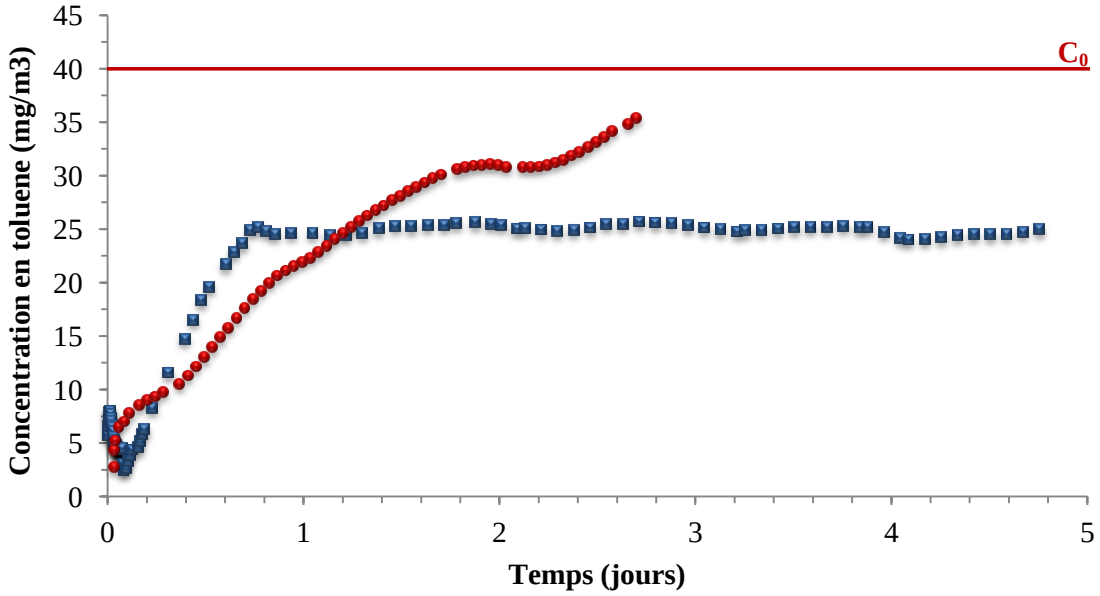


Figure 4.25. Evolution dans le temps de la concentration de toluène en aval de l'unité de test ($C_0 \approx 40$ mg/m^3, humidité relative $\varphi = 40\%$): ■ – échantillon 88, ● – échantillon 89 (tableau 4.2).

L'ensemble des résultats des tests d'activité photocatalytique nous a permis d'estimer la relation entre le taux de dilution du précurseur de la phase active et l'efficacité photocatalytique. L'évolution de l'efficacité en fonction du facteur de dilution du précurseur de la phase active

utilisée pour l'élaboration des échantillons est illustrée dans la figure 4.26. Le facteur de dilution optimal peut être estimé autour de la valeur 10n.

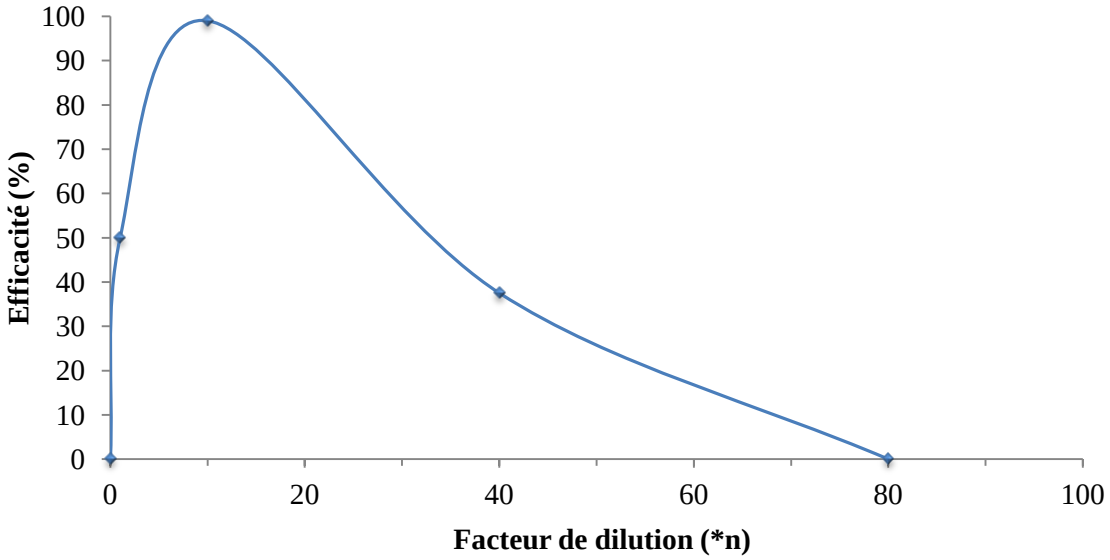


Figure 4.26. Influence de l'efficacité photocatalytique en fonction du facteur de dilution du précurseur de la phase active.

Pour mettre en évidence le fait qu'il n'y a pas de produits d'oxydation partielle qui se forment pendant les procédés de photo-oxydation des COV, des analyses SPME ont été effectués pendant les tests d'activité photocatalytique. La figure 4.27 présente un exemple d'analyse SPME réalisée pendant le test d'activité photocatalytique de l'échantillon 10 (prélèvement effectué pendant 5 minutes).

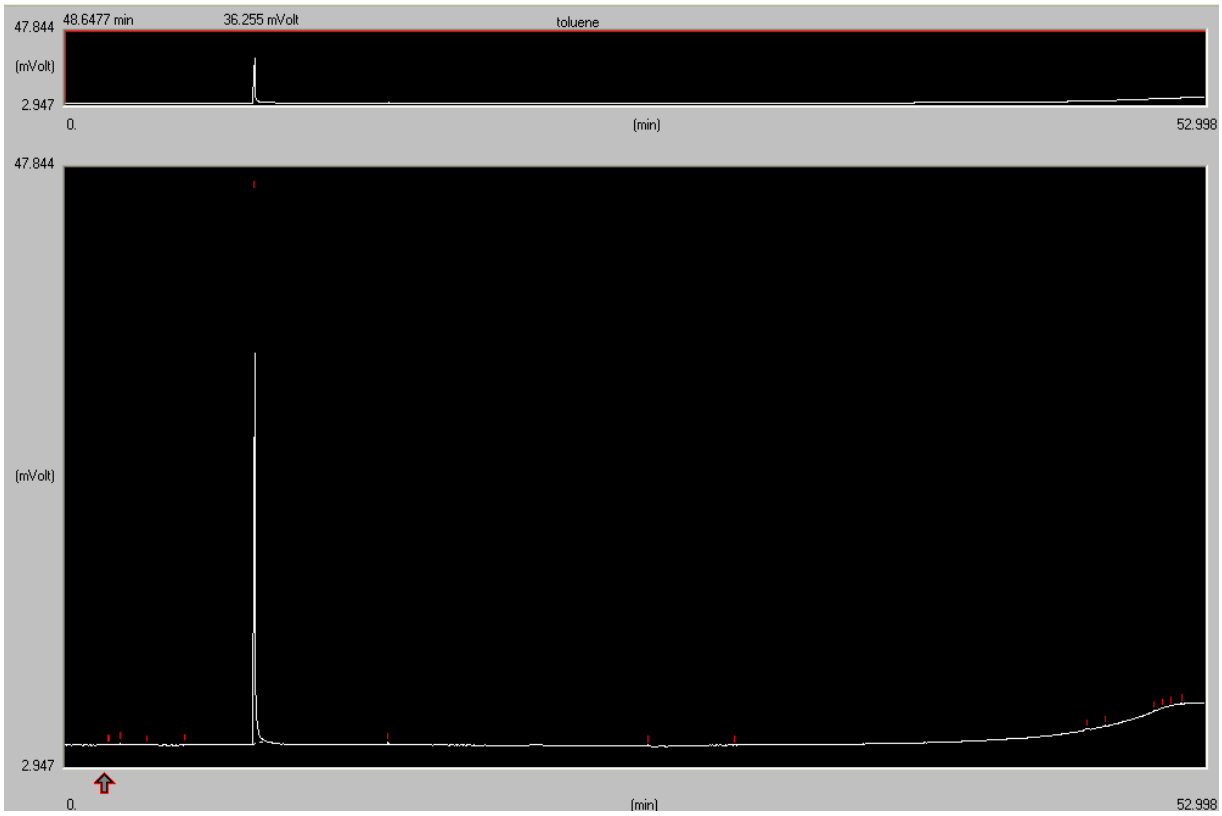


Figure 4.27. Analyse SPME effectuée pendant le test d'activité photocatalytique de l'échantillon 10.

4.4. Particularités des procédés d'oxydation photocatalytique sur les surfaces des produits interactifs de type GPCL-Sh^+

Le problème de la spécificité des procédés d'oxydation photocatalytique sur les surfaces des nanocomposites appartenant au type GPCL-Sh^+ a été abordé en cours des travaux de thèse précédemment effectués au sein du Centre LGEI – EMA [173]. Parmi d'autres questions, les questions suivantes ont été posées par l'auteur [173]:

- Quelle espèce active doit être obligatoirement présente dans le système réactionnel « GPCL – réducteur – environnement » afin de garantir la génération sûre des radicaux OH° servant en tant qu'agents d'oxydation les plus forts ?
- Quelles caractéristiques des milieux réactionnels déterminent les rendements des procédés d'oxydation sur les surfaces des matériaux photosensibles ?
- Quelles sont les propriétés de surface limitant l'efficacité d'utilisation des GPCL-Sh^+ dans les procédés à vocation environnementale, particulièrement pour l'oxydation photocatalytique des COV ?

Il paraît utile de résumer brièvement les réponses à ces questions majeures présentées dans la thèse de référence [173].

Tout d'abord, il convient de rappeler que des deux produits principaux, O^{2-} et OH°, qui se forment sur les surfaces des générateurs de porteurs de charge libres dans les atmosphères oxydantes chargées d'oxygène et de vapeur d'eau, seulement le dernier manifeste des capacités oxydantes fortes, avec un potentiel d'oxydo-réduction s'élevant à + 2,8 V [164, 165]. Quant à l'anion super-oxyde O_2^-, ayant le potentiel d'oxydo-réduction = - 0,33 V [164, 165] et manifestant donc des capacités réductrices, il ne doit jamais être considéré, bien évidemment, comme l'agent d'oxydation. Parfois, certaines publications dédiées au phénomène de l'oxydation photocatalytique dans l'air attribuent cette qualité à l'oxygène moléculaire lui-même (potentiel d'oxydo-réduction = + 1,23 V [164, 165]). Cependant, pour que les constituants des systèmes réactionnels hétérogènes puissent rentrer en interactions chimiques, ils doivent obligatoirement se trouver sous des formes « surfaciques » (forme pré-adsorbées, complexes de transition, etc.). Cela veut dire que ni l'oxygène moléculaire, ni la vapeur d'eau existant dans la phase gazeuse, avant d'être adsorbés sur la surface d'un produit photosensible, ne peuvent participer aux transformations photochimiques. Une fois adsorbé, l'oxygène se transforme en O_2^- (réducteur fort) et doit donc être impérativement exclu de la liste des agents d'oxydation. Par contre, l'eau sous la forme adsorbée H_2O_{ads}, lors des attaques de trous génère des radicaux OH°. Ces radicaux, ainsi que les trous électroniques h^+ (potentiel d'oxydo-réduction = + 2,7 V [164, 165]), peuvent seuls être considérés comme agents d'oxydation existant sur les surfaces des générateurs de porteurs de charge libres (cf. tableau 4 – ch.1.4.3).

Les trous électroniques apparaissent directement lors de l'excitation lumineuse d'un corps photosensible, tandis que les radicaux OH°, formellement, peuvent provenir autant des trous que des électrons.

Pour les GPCL-Sh$^+$ dont les utilisations doivent être basées sur leurs propriétés oxydantes, l'importance de la question « quelle est la nature de l'espèce active dont la présence dans le système réactionnel est obligatoire pour la génération sûre des radicaux OH° ? », nous paraît vraiment primordiale. Sa résolution ouvre les portes à la régulation de l'efficacité des générateurs de porteurs de charge libres, compte tenu des possibilités d'adapter leurs réactivités surfaciques aux compositions chimiques des milieux à traiter, si des GPCL sélectifs sont mis en fonction.

Dans le cas d l'implication de trous, les radicaux HO° se forment directement lors des interactions des charges élémentaires positives avec les molécules d'eau, adsorbées sur la surface des GPCL [28-31] :

$$2H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow HO° + H_3O^+ \quad (4.2)$$

Les radicaux OH° peuvent également se former en présence de l'oxygène dans le système réactionnel, grâce à ses interactions avec les électrons libres pouvant accéder à la surface du composant photosensible [28-31] :

$$O_{2ads} + e^- \rightarrow O_2^- \quad (4.3)$$

$$2O_2^- + 6H_3O^+ \rightarrow H_2\uparrow + 2H_2O_2 + 6H_2O \quad (4.4)$$

$$e^- + H_2O_2 \rightarrow HO° + OH^- \quad (4.5)$$

Cependant, afin que les HO° apparaissent dans les réactions (4.3 - 4.5), il faut que le milieu réactionnel soit chargé, à part de l'oxygène, également en eau car les ions d'hydronium H_3O^+, nécessaires pour la formation de l'eau oxygénée (réaction (4.4)) rentrent dans le milieu réactionnel par le biais de la réaction (4.2).

Si l'action de trous permet la création de l'agent d'oxydation, HO°, dans le procédé direct (réaction (4.2)), l'apparition des radicaux OH° due à la contribution d'électrons n'est possible qu'au bout de trois réactions consécutives (4.3 - 4.5), chacune avec son rendement limité. La situation se complique par le fait que l'apparition des OH° dans le milieu réactionnel acide, est menacée par les attaques directes des électrons libres [28-31] :

$$OH° + e^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O_2 \quad (4.6)$$

Bien que les ions d'hydronium soient partiellement consommés lors de la réaction (4.4), la réaction (4.6) s'effectue dans des conditions assez favorables car les pertes en H_3O^+ sont compensées, en permanence par la réaction (4.2), si deux types de porteurs de charge, h^+ et e^-, sont présents sur la surface active en même temps.

Dans ce contexte, il devient évident que la contribution d'électron dans la formation des radicaux OH° sur la surface d'un produit photosensible doit être très limitée en efficacité, voire négligeable.

En absence ou en insuffisance sévère de charges élémentaires positives sur les surfaces actives (cas correspondant à l'application des GPCL-S**e**$^-$), l'apparition des HO° devient même impossible car la réaction (4.4) ne s'effectue qu'en présence des produits de la réaction (4.2), cela veut dire – dans les milieux réactionnels acidifiés par les interactions entre les h^+ et les formes

H_2O_{ads}. L'acidification artificielle du milieu réactionnel ne peut être considéré, non plus, comme le moyen permettant la résolution de ce problème : à part des difficultés de gestion, il paraît impossible de contrôler l'efficacité de formation des radicaux HO° car l'acidification du milieu réactionnel contribue aux réactions alternatives favorisant tant l'apparition des HO° (réactions (4.4) et (4.5) que leur disparition lors de la réaction 4.6.

Il convient donc de conclure que la seule espèce active pouvant assurer la pertinence de la formation continue des radicaux HO° sur les surfaces des générateurs de porteurs de charge libres est le trou électronique h^+. L'action de cette espèce, sur une molécule d'eau adsorbée sur la surface d'un produit photosensible permet de créer le radical HO° directement, sans étapes intermédiaires (réaction 4.2).

Il a été démontré également que les propriétés oxydantes des GPCL-Sh^+ sont dues, d'un côté, à la présence sur leurs surfaces de charges élémentaires positives (trous électroniques, h^+), et de l'autre – à la charge du milieu réactionnel en humidité. Cependant, cette charge en humidité n'est pas encore définie, et sa définition est une tâche particulière dont la résolution doit permettre de contrôler les rendements des procédés d'oxydation effectués à l'aide des matériaux photosensibles.

Du point de vue pratique, le problème a été reformulé de la façon suivante : quel est le besoin en eau assurant l'oxydation totale de tous les composés réducteurs (COV, par exemple) rentrant dans la zone réactionnelle pendant la période de temps unitaire ? Ce besoin, correspond-il ou non à la quantité stœchiométrique de l'agent d'oxydation (OH°) demandée par le bilan de matières ?

En généralisant les résultats expérimentaux présentés dans la thèse de référence [173], on est obligé de constater de grosses disparités entre le besoin théorique (BT) et le besoin pratique (BP) en agent d'oxydation HO°. Pour la réaction de test

$$C_7H_{8ads} + 36HO°_{surf} \rightarrow 7CO_2 + 22H_2O \qquad (4.7)$$

dans le cas d'utilisation d'un GPCL non-sélectif DP25, l'approvisionnement en eau (étant le précurseur de l'agent d'oxydation HO°) doit être en réalité 15 fois plus important par rapport au besoin théorique.

La disparité entre les valeurs BT et BP dans le cas d'utilisation d'un GPCL-Sh à nano particules DP25 est expliquée par l'auteur [173] par le fait que la surface active de ce photocatalyseur de référence est liée uniquement à la surface géométrique des grains (surface externe), sans aucune contribution de pores. La surface totale de l'échantillon ayant la masse de 60 mg ne s'élève qu'à 3 m². Toute cette surface est facilement accessible aux composants chimiques du milieu réactionnel (molécules de toluène, d'eau, etc.). Compte tenu des conditions thermiques vraiment modérées (la température de la zone réactionnelle ne dépasse pas 40÷50°C), de l'absence des contraintes imposées par la diffusion interne (diffusion selon le mécanisme de Knudsen) et du fait que dans l'atmosphère humide l'accessibilité de la surface super-hydrophile de TiO_2 pour les molécules de toluène est assez limitée, il nous paraît logique de supposer que Degussa P25 fonctionne dans le régime cinétique suivant: toute la masse d'échantillon utilisé pour le test (60 mg) [173] et toute sa surface (3 m²) sont engagées dans le

procédé d'oxydation du toluène. Etant donné que l'agent d'oxydation est en excès par rapport à son besoin théorique (0,18/0,012 = 15 fois), la vitesse de l'oxydation de C_7H_8 est probablement limitée par la vitesse de formation des complexes de transformation $[C_7H_8]_{ads}$ sur la surface super-hydrophile, dans les conditions très concurrentielle créées par l'adsorption préférentielle de l'eau. C'est pourquoi le besoin pratique en eau est autant important : compte tenu de l'espérance de vie des radicaux OH° réduites (entre $7{,}7\cdot10^{-9}$ et $7{,}7\cdot10^{-6}$ s, et jusqu'à quelques centaines de microsecondes, au maximum [202, 203]), une partie importante des OH° disparait « à vide », n'ayant aucune possibilité de rentrer en contact avec l'objet d'attaque, le complexe de transition $[C_7H_8]_{ads}$.

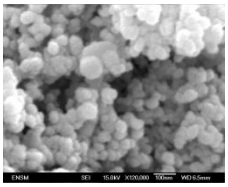
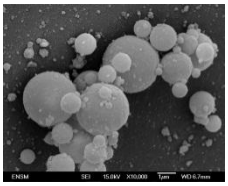
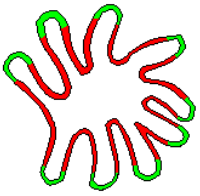
Le calcul simplifié montre que la concentration surfacique des complexes de transition (CT) de toluène sur la surface de Degussa P25 dans les conditions expérimentales choisies pour le test de ses capacités oxydantes est extrêmement faible : $33{,}3\cdot10^{-6}$ mg/s de toluène transformé en produits d'oxydation correspondent à 2,181014 molécules par seconde. Toutes ces molécules s'adsorbent sur 3 m² de surface, en formant les complexes de transition. Leur concentration, par m², est égale à 2,18·1014/3·1018 = 0,73·10-4 molécule/nm², soit moins de 1,5 CT pour la surface 100 nm x 100 nm.

Une analyse de même nature réalisée dans [173] pour un GPCL-Sh^+ élaboré sur un support constitué de silice microporeuse et ayant une surface spécifique élevée (330 m^2/g) a donné lieu à la conclusion suivante : dans les conditions expérimentales choisies, les photocatalyseurs nanocomposites poreux fonctionnent dans le régime cinétique « diffusion externe » dans lequel le taux d'engagement de la surface active en interactions chimiques avec le milieu réactionnel est toujours faible. L'auteur [173] a recommandé d'utiliser dans les procédés photocatalytiques d'oxydation de COV seulement les GPCL-Sh^+ composites avec des surfaces spécifiques très modérées qui ne dépassent pas les valeurs de 30 – 40 m^2/g.

Il est également à noter que la source [173] évoque un aspect portant sur la différence majeure entre les groupes « GPCL non-sélectifs, produits à nanoparticules constitués à 100% de composants photosensibles » (I), et « GPCL-Sh^+, produits nanocomposites élaborés sur des supports accepteurs » (II) utilisés en tant que photocatalyseurs d'oxydation. En effet, il a été démontré que la disparité entre les valeurs BP et BT est considérablement moindre dans le cas d'utilisation des produits du groupe II. Ce rapprochement des valeurs BP et BT a été expliqué par l'hypothèse que les complexes de transition (CT) de COV qui se forment sur les surfaces des produits accepteurs doivent être nettement moins stables (par rapport à ceux qui se forment sur les surfaces actives des produits du groupe I). Cette instabilité relative, provoquée par une réduction des densités électroniques des CT lors de leurs interactions avec les sites surfaciques accepteurs, donne lieu, selon [173], à l'augmentation des réactivités chimiques de CT et, par conséquent, à la diminution du besoin réel en agent d'oxydation (HO°).

Le tableau 4.5 récapitule les résultats obtenus dans la thèse de référence [173] vis-à-vis des particularités d'action des produits actifs appartenant aux groupes I et II dans le procédé d'oxydation photocatalytique du toluène C_7H_8 (≈ 40 mg/m^3 dans l'air atmosphérique).

Tableau 4.5. Récapitulatif des résultats obtenus lors des recherches consacrées aux mécanismes d'action des GPCL non sélectifs et des GPCL sélectifs à trous dans la thèse de référence [173].

N°	Paramètre	Produit actif	
		Degussa P25	ATS
1	Morphologie de surface		
2	Etat de cristallinité	100% cristallin (80% anatase, 20% rutile)	100% amorphe
3	Répartition de PCL sur les surfaces des composants actifs	$2h^+$ contre $2e^-$	$11h^+$ contre $1e^-$
4	Type de GPCL	Non sélectif	Sélectif à trous
5	Rapport h^+_{ATS}/h^+_{DP25} sur les surfaces actives	5	
6	Caractère acido-basique de surface, selon Lewis	Neutre	Acide fort
7	Surface spécifique, m²/g	50	330
8	Teneur en TiO_2 (composant actif) dans le produit, % mas.	100	6÷7
9	Masse des composants actifs dans les échantillons testés, mg	~ 60	60÷70
10	Surfaces d'échantillons engagées dans des réactions d'oxydations de C_7H_8 dans les conditions opératoires choisies, m²(%)	3 (100%)	38,6 (11,7%)
11	Schéma de fonctionnement des surfaces actives : partie de surface engagée en procédé d'oxydation partie de surface qui n'est pas disponible pour les réactions d'oxydation		
12	Masse de TiO_2 impliquée dans les réactions d'oxydation de C_7H_8, mg	~ 60	8,4 (estimation)
13	Hypothèse sur le régime cinétique de fonctionnement des surfaces actives	Régime cinétique	Régime de diffusion externe
14	Masse de C_7H_8 transformée en produits finaux du procédé d'oxydation (CO_2, H_2O) dans les conditions opératoires choisies, g/s	$33{,}3 \cdot 10^{-6}$	$21{,}4 \cdot 10^{-6}$
15	* Activité de photo-oxydation, $\frac{\mu g \text{ de } C_7H_8}{g_{cat} \cdot s}$	0,56	2,82
16	Rapport théorique OH°/ C_7H_8 lors de procédé d'oxydation	36	36
17	Rapport pratique OH°/ C_7H_8 lors de procédé d'oxydation	540	127
18	Coefficient d'excès de la quantité des radicaux OH° par rapport au besoin théorique	15	vers 4,0

*en comptant sur la masse de catalyseur réellement impliquée dans les réactions d'oxydation (cf. la ligne 13 du tableau)

En répondant à la question « quelles caractéristiques des milieux réactionnels déterminent-elles les rendements d'oxydation sur les surfaces des matériaux photosensibles ? » l'auteur conclut que si la charge en composés à traiter, les conditions thermiques et celles d'éclairage, ainsi que le régime aérodynamique de flux sont fixées, le taux d'humidité du milieu réactionnel est la seule caractéristique décisive déterminant le rendement d'oxydation sur la surface d'un produit photosensible.

En ce qui concerne les propriétés de surface limitant l'efficacité des GPCL-Sh$^+$ en tant que photocatalyseurs d'oxydation, la source [173] met en avant une conclusion suivante : la présence sur les surfaces de GPCL des centres acides de Lewis forts détériore les capacités d'oxydation des produits photosensibles en substituant les réactions de photo-oxydation par les réactions acido-basiques dont les produits s'accumulent progressivement sur les surfaces actives. Pour les applications des GPCL-Sh$^+$ en tant que photocatalyseurs hétérogènes, leurs surfaces doivent rester neutres, de préférence, ou manifester de faibles réactivités basiques, selon Lewis. Dans tous les cas, les GPCL-Sh$^+$ ayant les surfaces du type LA (acide de Lewis) doivent être déconseillés pour les applications photocatalytiques [4].

Essayons de revoir, du point de vue critique, les conclusions principales provenant des travaux [173] par rapport à l'aspect qui concerne les particularités d'oxydation photocatalytique sur les surfaces des produits composites appartenant au groupe GPCL-Sh$^+$.

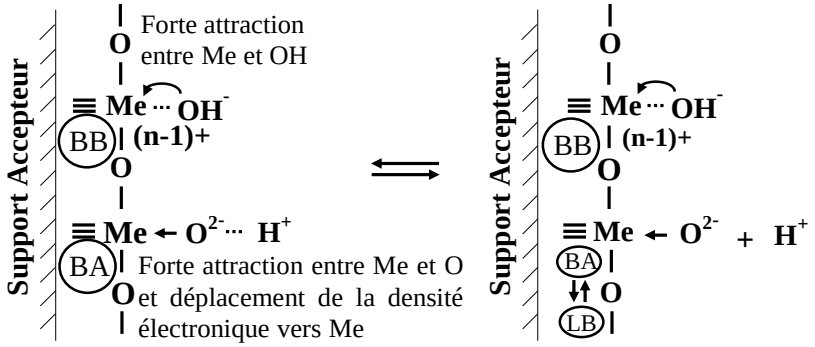
Tout d'abord, il convient de noter que la conclusion « HO° est l'agent d'oxydation majeur présent sur la surface d'un GPCL-Sh$^+$ dans un milieu réactionnel humide » paraît juste. Sans humidité, l'oxygène présent dans le milieu réactionnel ne contribue pas à l'oxydation des composés à traiter, à l'exception de quelques cas très particuliers [173]

Par contre, l'avis de l'auteur [173] que, dans la mesure du possible, l'utilisation des produits GPCL-Sh$^+$ manifestant de fortes acidités de Lewis doit être évitée, afin de protéger la surface active contre la désactivation progressive par les produits provenant des réactions acido-basiques, demande au moins une discussion approfondie.

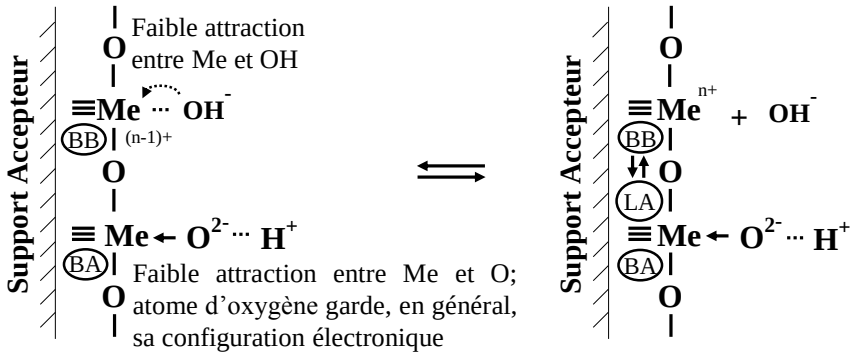
Notre expérience [204] met en évidence le fait que les nanocomposites GPCL-Sh$^+$ disposant des plus grandes acidités de surface (cf. aussi la section 4.2.3 « Acidité de surface d'échantillons ») manifestent également les activités photocatalytiques les plus élevées (cf. aussi la section 4.5 « Discussion générale des résultats »).

Ceci peut être expliqué par les interactions entre les phases actives et les supports accepteurs manifestant des propriétés acides de Lewis. Dans ce cas, la migration de l'électron de la phase photosensible vers le support accepteur [6] cause une transformation partielle des sites acides de Brönsted (BA) dans des sites basiques de Lewis (LB), comme présenté dans la réaction 4.8. Les sites LB disponibles dans leurs états « libres » jouent le rôle de générateurs des trous positifs.

Les surfaces fonctionnant selon le mécanisme 4.8 manifestent une acidité importante dans le milieu aqueux due à l'acidité de Lewis importante (sites basiques secondaires de Brönsted relativement stables) et à la faible basicité de Lewis (sites acides secondaires de Brönsted sont partiellement dissociés).



Si l'interaction entre la phase active et le support accepteur est faible, les transitions BA → LB ne sont pas réalisées et, pour ce type de réaction (4.9), le processus de photo-oxydation ne peut pas se produire.



La figure 4.28 illustre la structure idéale d'un photocatalyseur nanocomposite idéal capable d'assurer des conditions stationnaires continues pendant le processus d'oxydation.

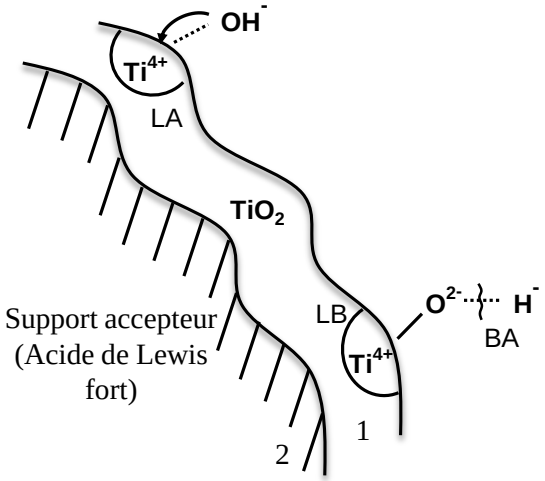


Figure 4.28. Structure idéale d'un photocatalyseur nanocomposite : 1 – couche active photosensible; 2 – support accepteur (SiO_2, etc).

Quant à la proposition de la référence [173] d'utiliser dans les procédés photocatalytiques des GPCL-Sh$^+$ composites ayant des surfaces spécifiques limitées (max. 30 – 40 m²/g) et élaborés, de préférence, sur des supports macroporeux, cette recommandation provenant d'une étude cinétique rapide semble correcte, compte tenu du fait que les paramètres opératoires des procédés photocatalytiques, surtout liés à ces régimes thermiques, ne permettent pas, dans la plupart de cas, de surmonter les limites cinétiques de diffusion.

C'est pourquoi, en général, les photocatalyseurs hétérogènes à particules ayant, d'habitude, des surfaces spécifiques assez faibles, sont mieux adaptés aux exigences cinétiques des procédures photocatalytiques que les produits composites avec des surfaces élevées.

Cependant, les résultats obtenus lors des travaux de recherche [173] demandent à être précisés. Les calculs montrent que les taux d'engagement des surfaces de photocatalyseurs dans les procédés d'oxydation tant pour les produits à nanoparticules que pour les produits nanocomposites, sont considérablement moins importants que les valeurs proposées dans la thèse de référence [173].

Revenons aux résultats affichés par la référence [173] qui concernent l'oxydation photocatalytique de vapeur du toluène sur Degussa P25 avec un taux d'humidité de gaz variable.

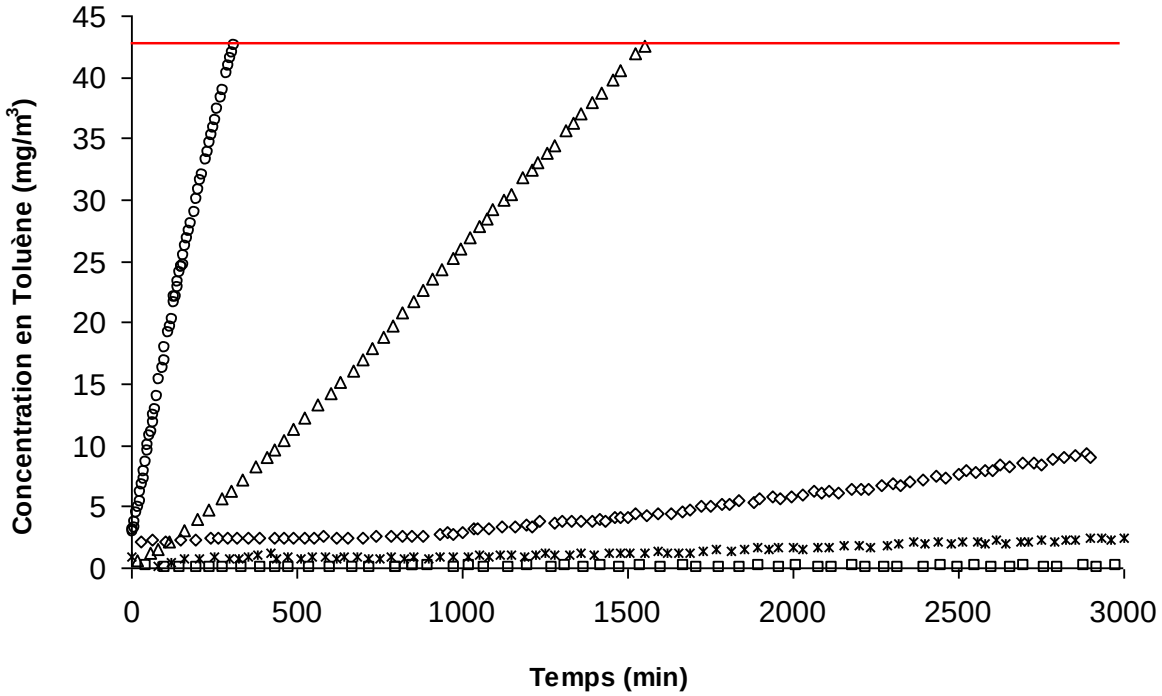


Figure 4.29. Evolution dans le temps de la concentration de vapeur du toluène en aval de l'unité photocatalytique pour l'échantillon Degussa P25 sous différent taux d'humidité relative du gaz : ○- 0% ; Δ- 1-2% ; ◊ - 5-6% ; ж - 10-11% ; □ - 18% (C_0 = 40 mg/m^3 ; G = 150 ml/min);

Seulement l'humidité relative du gaz à traiter égale ou supérieure à 18% permettait d'aboutir, dans les conditions expérimentales choisies, à l'oxydation totale (η → 100%) de toute la masse de toluène qui entrait dans l'unité de test.

Calculons le bilan des matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface du produit de référence, Degussa P25, dans les conditions expérimentales correspondant au cas « □ » de la figure 4.29.

Tableau 4.6. Données de départ utilisées dans le calcul du bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène (C_7H_8) sur la surface du produit actif Degussa P25

N°	Paramètre	Valeur
1	Masse du produit actif, m_{DP25} (mg)	60
2	Surface spécifique, $S_{BET_{DP25}}$ (m^2/g)	50
3	Densité apparente ρ_{DP25} (g/cm^3)	0,13
4	Taille moyenne des particules, Φ_{DP25} (nm)	50
5	Concentration de vapeurs de toluène dans la phase gazeuse, C_0 (mg/m^3)	40
6	Débit de gaz à traiter, G (ml/min)	150
7	Température de la zone réactionnelle, t_0	Ambiante*
8	Humidité relative, φ (%)	18
9	Rendement du procédé d'oxydation, η (%)	≈ 100

*la hausse de température provoquée par le fonctionnement de la source d'éclairage UV-A n'est pas prise en compte.

Tableau 4.7. Bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface du produit de référence, Degussa P25.

N°	Paramètre	Calcul
1	Masse de toluène entrant dans le réacteur photocatalytique par seconde	$q_{C_7H_8} = \frac{C_0 \times G}{t} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow q_{C_7H_8} = \frac{40\,\frac{mg}{m^3} \times 150 \times 10^{-6}\,\frac{m^3}{min}}{60\ s} \Leftrightarrow q_{C_7H_8} = 10^{-4}\,\frac{mg}{s} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \mathbf{q_{C_7H_8} = 10^{-7}\,\frac{g}{s}}$
2	Quantité des radicaux d'hydroxyle nécessaires pour oxyder 1 molécule de toluène	*Réaction de base* : $C_7H_{8\,ads} + 36OH° \rightarrow 7CO_2\uparrow + 22H_2O\uparrow$ 92 g **612 g**
3	Masse des radicaux HO° nécessaire pour l'oxydation totale de 10^{-4} mg/s de vapeurs de toluène ($\eta \rightarrow 100\%$)	$92\,\frac{g}{s}\ C_7H_8$ …… $612\,\frac{g}{s}$ HO° $10^{-7}\,\frac{g}{s}\ C_7H_8$ …… $q_{HO°}$ $\Rightarrow q_{HO°} = \frac{612 \times 10^{-7}}{92} \Leftrightarrow \mathbf{q_{HO°} = 6,65 \times 10^{-7}\,\frac{g}{s}}$
4	Masse de l'eau (étant le précurseur direct de l'agent d'oxydation HO°) qui rentre dans le réacteur photocatalytique par seconde	$q_{H_2O} = \frac{G \times 10^{-6} \times 0,18 \times \varphi_0 \times 10^{-6}}{60} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow q_{H_2O} = 10,37 \times 10^{-3}\,\frac{mg}{s} \Leftrightarrow \mathbf{q_{H_2O} = 10,37 \times 10^{-6}\,\frac{g}{s}}$

Par définition 10,37 · 10^{-6} g/s d'eau doivent être suffisantes pour générer 6,65 · 10^{-7} g/s HO° nécessaires pour l'oxydation totale de vapeur du toluène dans les conditions expérimentales choisies. Pour confirmer ou pour contester cette supposition, il nous faut mettre en avant une hypothèse sur la répartition éventuelle des formes $[H_2O]_{ads}$ sur la surface photocatalytique en cours du procédé d'oxydation.

Comme le mécanisme de génération des radicaux HO° est présenté par la réaction majeure

$$[H\cdots OH]_{ads} + h^+_{surf} \rightarrow [HO°]_{ads} + [H^+]_{ads} \quad (4.10)$$

nous pouvons constater que la constante d'équilibre de cette réaction est définie comme :

$$K = \frac{[HO°]_{ads} \times [H^+]_{ads}}{[H_2O]_{ads} \times [h^+]_{surf}} \quad (4.11)$$

Compte tenu du fait que la concentration de l'eau adsorbée sur la surface hydrophile est toujours largement supérieure aux concentrations de tous les autres agents figurant dans l'équation (4.11) on peut considérer l'activité $[H_2O]_{ads}$ égale à 1 :

$$K' = \frac{[HO°]_{ads} \times [H^+]_{ads}}{[h^+]_{surf}} \quad (4.12)$$

où $[h^+]_{surf}$ est la concentration (activité) des trous électroniques sur la surface de l'échantillon.

$$[HO°]_{ads} = \frac{K' \times [h^+]_{surf}}{[H^+]_{ads}} \quad (4.13)$$

Une conclusion importante provient de l'équation (4.13) : la concentration surfacique (acidité) des radicaux HO° étant les agents d'oxydation dans les procédés photocatalytiques diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu réactionnel et s'accroit avec l'augmentation de la concentration surfacique des trous électroniques.

Considérons que la masse d'eau égale à 10,37 · 10^{-6} g/s est juste suffisante pour créer dans les conditions expérimentales choisies, 6,65 · 10^{-7} g/s de radicaux HO° et donc assurer l'oxydation totale de 10^{-7} g/s de toluène.

Le rapport $R_1 = \frac{[HO°]_{ads}}{[H_2O]_{ads}} = 6{,}41 \times 10^{-2}$, si toute l'eau rentrant dans le réacteur, selon l'hypothèse formulée précédemment, est adsorbée sur la surface d'échantillon et donne lieu à la création de radicaux HO° (cf. le schéma de réaction présenté par l'équation (4.10).

Cette valeur (6,41 · 10^{-2}) paraît, du point de vue « logique », très élevée, compte tenu du fait que, dans les conditions d'équilibre, le rapport entre la forme anionique $[HO^-]$ (précurseur de la forme [HO°], selon l'équation 4.10) et la forme moléculaire $[H_2O]$ est largement inférieur : $R_2 = \frac{[HO^-]_{équilibre}}{[H_2O]_{\text{équilibre}}} = 17 \times 10^{-10}$.

La disparité flagrante entre les valeurs 6,41 · 10^{-2} et 17 · 10^{-10} ne peut pas être expliquée si le schéma 1 HO^- → 1 HO° est considéré juste.

Ce résultat paraît très important : si le schéma réactionnel 1 HO^- → 1 HO° n'est pas mis en cause, nous devons constater que sous l'irradiation UV-A la surface de TiO_2 promeut la

dissociation de l'eau. L'équilibre $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ est déplacée vers la droite de façon significative. Cette conclusion semble tout à fait logique dans le cadre du principe de Le Chatelier, car les formes OH^- disparaissent lors de leur oxydation par les trous électroniques h^+.

En utilisant la valeur $R_1 = 6{,}41 \cdot 10^{-2}$, nous postulons que la teneur réelle en formes $[OH^-]_{ads}$, donnant lieu aux formes $[OH°]_{ads}$ sur la surface de TiO_2 sous éclairage UV-A, peut être estimée à la valeur de $\approx 6{,}41 \cdot 10^{-2}$ g $[OH^-]_{ads}$ par 1g $[H_2O]_{ads}$. Par rapport à la valeur R_2 correspondant à l'équilibre thermodynamique dans l'eau liquide ($17 \cdot 10^{-10}$ g/g), la valeur $R_1 \approx 6{,}41 \cdot 10^{-2}$ g/g correspondant à la transformation de l'eau adsorbée sur la surface d'un produit photocatalytique est largement supérieure.

Il paraît plus difficile d'estimer la valeur de la constante de dissociation de l'eau adsorbée sur la surface d'un produit photocatalytique en cours d'utilisation. D'un côté, la teneur en $[OH^-] \rightarrow [HO°]$ monte énormément ($3{,}77 \cdot 10^7$ fois), de l'autre, il n'y a pas des données objectives permettant d'évaluer les concentrations surfaciques des ions $[H^+]_{ads}$.

Cependant, nous pourrions supposer que chaque molécule d'eau dissociée produit 1 anion HO^- qui se transforme en HO° et 1 cation H^+ qui, en général reste sur la surface du photocatalyseur en provoquant donc une augmentation considérable de son acidité *in situ*. Cette augmentation progressive doit, néanmoins, être contrôlée par les procédures de réduction et neutralisation :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \qquad (4.14)$$

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O \qquad (4.15)$$

En nous basant sur cette hypothèse, nous pouvons estimer la nouvelle valeur de la constante de dissociation de l'eau sur la surface photocatalytique *in situ* du procédé d'oxydation :

- augmentation de la concentration $[HO^-]$: $3{,}77 \cdot 10^7$ fois
- augmentation de la concentration $[H^+]$: $3{,}77 \cdot 10^7$ fois
- augmentation totale des formes ioniques : $[HO^-] \cdot [H^+] = (3{,}77 \cdot 10^7)^2 = 14{,}21 \cdot 10^{14}$.

La nouvelle valeur de la constante d'équilibre $[H_2O]_{ads} \leftrightarrow [OH^-]_{ads} + [H^+]_{ads}$ pour le procédé d'oxydation photocatalytique sur la surface du produit de référence DP25 peut être donc évaluée au niveau de $\boldsymbol{K_{équilibre\ H_2O\ photocat} = 10^{-14} \times 14{,}21 \times 10^{14} \cong 14{,}21}$

Cette valeur signifie que l'eau adsorbée sur la surface de photocatalyseur *in situ* doit être profondément dissociée. Dans les conditions habituelles seulement 1 anion HO^- et un cation H^+ demeurent dans la phase liquide entourés de $556 \cdot 10^6$ des molécules H_2O, tandis que sur la surface de TiO_2 *in situ* du procédé d'oxydation photocatalytique les concentrations des formes ioniques sont $3{,}77 \cdot 10^7$ fois plus importantes (1 anion $[HO^-]$ et 1 cation $[H^+]$ sur environ 15 molécules de H_2O).

En récapitulant les résultats obtenus lors du bilan des matières du procédé d'oxydation photocatalytique de vapeur de toluène sur la surface d'échantillon du produit DP25 dans les conditions expérimentales choisies, nous pouvons constater que pour assurer la transformation complète de la masse de toluène rentrant dans le réacteur photocatalytique en produits

d'oxydation finaux, il faut fournir dans la zone réactionnelle $10,37 \cdot 10^{-6}$ g/s d'eau (sous la forme de vapeur, avec le gaz à traiter humide). Cette masse d'eau ayant un rapport de $\frac{10,37 \times 10^{-6}}{10^{-7}} = 103,7$ avec la masse de toluène garantie son oxydation totale en créant $6,65 \cdot 10^{-7}$ g/s des radicaux HO° indispensables pour alimenter la réaction (4.6).

Cette quantité d'eau ($10,37 \cdot 10^{-6}$ g/s) s'adsorbe sur la surface hydrophile du produit photocatalytique DP25 qui ne s'élève qu'à 3 m^2 (50 m^2/g · 0,06 g = 3 m^2). Dans les conditions d'équilibre, la capacité d'adsorption maximale du dioxyde de titane, près de 18 % φ_0, peut être estimée au niveau de 0,007 – 0,008 mol H_2O/g_{TiO_2} [167]. Prenons la valeur moyenne de 0,0075 mol H_2O adsorbée sur 1 g_{TiO_2}. En exprimant cette valeur en g/g, nous pouvons noter que la capacité d'adsorption maximale sur la surface du dioxyde de titane dans les conditions ambiantes s'élève à $13,5 \cdot 10^{-2}$ g_{H_2O}/g_{TiO_2}.

L'échantillon de DP25 ayant une masse de 0,06 g adsorbe donc jusqu'à 8,1 mg H_2O (capacité d'adsorption égale à 13,5 % mas.). Compte tenu du fait que chaque seconde l'unité photocatalytique reçoit seulement $10,4 \cdot 10^{-3}$ mg d'eau, tandis que la quantité d'eau maximale qui peut être adsorbée sur la surface correspond à 8,1 mg, il convient de noter que toute la masse d'eau rentrant dans le réacteur s'adsorbe quantitativement sur la surface du produit de test DP25.

Essayons de revoir en détail le bilan des matières du procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface d'un produit nanocomposite de type GPCL-Sh$^+$. En tant qu'exemple, choisissons l'échantillon 18 présenté dans la figure 4.24.

Des calculs complémentaires effectués afin d'essayer d'expliquer la différence en fonctionnement de Degussa P25 et l'échantillon 18 sont présentés dans les tableaux 4.8 et 4.9).

Tableau 4.8. Données de départ utilisées dans le calcul du bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène (C_7H_8) sur la surface de l'échantillon 18.

N°	Paramètre	Valeur
1	Masse de l'échantillon, m_{e18} (mg)	1000
2	Taille des grains, Φ_{SiO_2} (µm)	315 ÷ 500
3	Taille moyenne des grains, Φ_m (µm)	400
4	Densité apparente SiO_2, ρ_{SiO_2} (g/cm^3)	0,13
5	Masse du produit actif, m_{TiO_2} (mg)	≈ 30
6	Hauteur de la couche de TiO_2, h_{TiO_2} (nm)	≈ 100
7	Densité apparente TiO_2, d_{TiO_2} (g/cm^3)	4
8	Surface spécifique, S_{BET} (m^2/g)	330
9	Concentration de vapeurs de toluène dans la phase gazeuse, C_0 (mg/m^3)	40
10	Débit de gaz à traiter, G (ml/min)	150
11	Température de la zone réactionnelle, t_0	Ambiante*
12	Humidité relative, φ (%)	40
13	Rendement du procédé d'oxydation, η (%)	≈ 100

*la hausse de température provoquée par le fonctionnement de la source d'éclairage UV-A n'est pas prise en compte.

Tableau 4.9. Bilan de matières pour le procédé d'oxydation photocatalytique de vapeurs de toluène sur la surface de l'échantillon 18.

N°	Paramètre	Calcul
1	Masse de toluène entrant dans le réacteur photocatalytique par seconde	$q_{C_7H_8} = \frac{C_0 \times G}{t} \Leftrightarrow q_{C_7H_8} = \frac{40\,\frac{mg}{m^3} \times 150 \times 10^{-6}\,\frac{m^3}{min}}{60\ s} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow q_{C_7H_8} = 10^{-4}\,\frac{mg}{s} \Leftrightarrow \mathbf{q_{C_7H_8} = 10^{-7}\,\frac{g}{s}}$
2	Quantité des radicaux d'hydroxyle nécessaires pour oxyder 1 molécule de toluène	*Réaction de base* : $C_7H_{8\,ads} + 36OH° \rightarrow 7CO_2\uparrow + 22H_2O\uparrow$ 92 g **612 g**
3	Masse des radicaux HO° nécessaire pour l'oxydation totale de 10^{-4} mg/s de vapeurs de toluène (η → 100%)	$92\,\frac{g}{s}$ C_7H_8 ..... $612\,\frac{g}{s}$ HO° $10^{-7}\,\frac{g}{s}$ C_7H_8 ..... $q_{HO°}$ $\Rightarrow q_{HO°} = \frac{612 \times 10^{-7}}{92} \Leftrightarrow \mathbf{q_{HO°} = 6,65 \times 10^{-7}\,\frac{g}{s}}$
4	Masse de l'eau (étant le précurseur direct de l'agent d'oxydation HO°) qui rentre dans le réacteur photocatalytique par seconde	$q_{H_2O} = \frac{G \times 10^{-6} \times 0,4 \times \varphi_0 \times 10^{-6}}{60} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow q_{H_2O} = 10,37 \times 10^{-3}\,\frac{mg}{s} \Leftrightarrow \mathbf{q_{H_2O} = 23,04 \times 10^{-6}\,\frac{g}{s}}$
5	Rapport entre les masses d'eau rentrant dans le réacteur dans le cas de test des échantillons DP25 et échantillon 18	$R_{H_2O} = \frac{23,04 \times 10^{-6}}{10,37 \times 10^{-6}} = \mathbf{2,22}$

Tableau 4.10. Calcul de la surface géométrique des échantillons.

°	Paramètre	Degussa P25	Echantillon 18
1	Surface géométrique de la particule	$S_{p_{DP25}} = 4 \times \pi \times r^2 \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow S_{p_{DP25}} = 4 \times \pi \times (25 \times 10^{-9})^2$ ⇨ $S_{p_{DP25}} = \mathbf{7,85 \times 10^{-15}\ m^2}$	$S_{p_{e18}} = 4 \times \pi \times r^2 \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow S_{p_{e18}} = 4 \times \pi \times (2 \times 10^{-4})^2$ ⇨ $S_{p_{e18}} = \mathbf{5,027 \times 10^{-7}\ m^2}$
2	Volume de la particule	$V_{p_{DP25}} = \frac{4\times\pi\times r^3}{3} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow V_{p_{DP25}} = \frac{4\times\pi\times(25\times10^{-9})^3}{3}$ ⇨ $V_{p_{DP25}} = \mathbf{6,55 \times 10^{-23}\ m^3}$	$V_{p_{e18}} = \frac{4\times\pi\times r^3}{3} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow V_{p_{e18}} = \frac{4\times\pi\times(2\times10^{-4})^3}{3}$ ⇨ $V_{p_{e18}} = \mathbf{3,35 \times 10^{-11}\ m^3}$
3	Volume échantillon	$V_{\Sigma_{DP25}} = \frac{m_{DP25}}{\rho_{DP25}} \Leftrightarrow V_{\Sigma_{DP25}} = \frac{0,06}{0,13} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow V_{\Sigma_{DP25}} = 0,46\ cm^3$ ⇨ $V_{\Sigma_{DP25}} = \mathbf{0,46\ \times 10^{-6}\ m^3}$	$V_{\Sigma_{e18}} = \frac{m_{e18}}{\rho_{e18}} \Leftrightarrow V_{\Sigma_{e18}} = \frac{1}{0,5} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow V_{\Sigma_{e18}} = 2\ cm^3$ ⇨ $V_{\Sigma_{e18}} = \mathbf{2\ \times 10^{-6}\ m^3}$
4	Nombre total de particules	$n_{DP25} = \frac{V_{\Sigma_{DP25}}}{V_{p_{DP25}}} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow n_{DP25} = \frac{0,46\times10^{-6}}{6,55\times10^{-23}}$ ⇨ $n_{DP25} = \mathbf{7,05 \times 10^{15}}$ **particules**	$n_{e18} = \frac{V_{\Sigma_{e18}}}{V_{p_{e18}}} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow n_{e18} = \frac{\mathbf{2\times10^{-6}}}{\mathbf{3,35\times10^{-11}}}$ ⇨ $n_{e18} =$ **59701 particules**
5	Surface géométrique totale des particules	$S_{\Sigma_{DP25}} = n_{DP25} \times S_{p_{DP25}}$ ⇨ $S_{\Sigma_{DP25}} = \mathbf{55,34\ m^2}$	$S_{\Sigma_{e18}} = n_{e18} \times S_{p_{e18}}$ ⇨ $S_{\Sigma_{e18}} = \mathbf{0,03\ m^2}$

La valeur de 300 cm^2 obtenue est obtenue en considérant les particules de silice sphériques avec une surface parfaitement lisse. Un calcul de vérification a été effectué à l'aide des valeurs estimées de la quantité de TiO_2 déposée et la hauteur de la couche. Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau 4.11.

La nouvelle valeur de 750 cm^2 représente la surface totale couverte par le dioxyde de titane, en tenant compte des irrégularités de la surface. A cause de la disposition du produit dans le réacteur, seulement environ une moitié de la surface (≈ 375 cm^2) du produit est éclairée et donc utilisable dans la réaction de photo-oxydation (figure 4.30). En conclusion, la réaction d'oxydation photocatalytique dans le cas des produits composites ne s'effectue qu'à la surface géométrique des particules dans un régime cinétique de diffusion externe.

Tableau 4.11. Calcul de la surface du support couverte par le dioxyde de titane.

N°	Paramètre	Calcul
1	Volume de la couche de TiO_2 déposée	$V_{couche\ TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{d_{TiO_2}} \Leftrightarrow V_{couche\ TiO_2} = \frac{0,03}{4} \times 10^{-6}$ ⇨ $V_{couche\ TiO_2} = \mathbf{7,5 \times 10^{-9}\ m^3}$
2	Surface totale couverte par TiO_2	$S_{\Sigma_{TiO2}} = \frac{V_{couche\ TiO_2}}{h_{TiO_2}} \Leftrightarrow S_{\Sigma_{TiO2}} = \frac{7,5\times10^{-9}}{100\times10^{-9}}$ ⇨ $S_{\Sigma_{TiO2}} = \mathbf{0,075\ m^2}$
3	Surface totale couverte par TiO_2 éclairée dans les conditions de test	$S_{éclairée_{TiO2}} = \frac{S_{\Sigma_{TiO2}}}{2}$ ⇨ $S_{éclairée_{TiO2}} = \mathbf{0,0375\ m^2}$

En ce qui concerne l'échantillon Degussa P25, la surface géométrique calculée en considérant une taille moyenne des particules de 50 nm, est de 55,34 m^2 (pour les 0,06 g utilisés pour le test), tandis que la surface mesurée par la technique BET est de seulement 3 m^2. Cette différence est expliquée par le fait que le calcul donne le résultat pour des particules isolées, alors que la mesure présente le résultat pour des particules en contact. Selon les données citées ci-dessus, le degré d'agglomération des particules de Degussa P25 peut être estimé à environ 94,6%. Les réactions photocatalytiques ont lieu donc, le plus probablement, à la surface géométrique de la couche externe de Degussa P25 (figure 4.30). Lors de nos essais, tous les échantillons de test (Degussa P25 et nos produits composites) ont été toujours étalés sur des supports rectangles avec les dimensions géométriques de 70 x 100 mm^2. Le raisonnement adopté nous permet de conclure que dans le cas de Degussa P25 la surface géométrique ne s'élève qu'à environ 120 cm^2 (tableau 4.12).

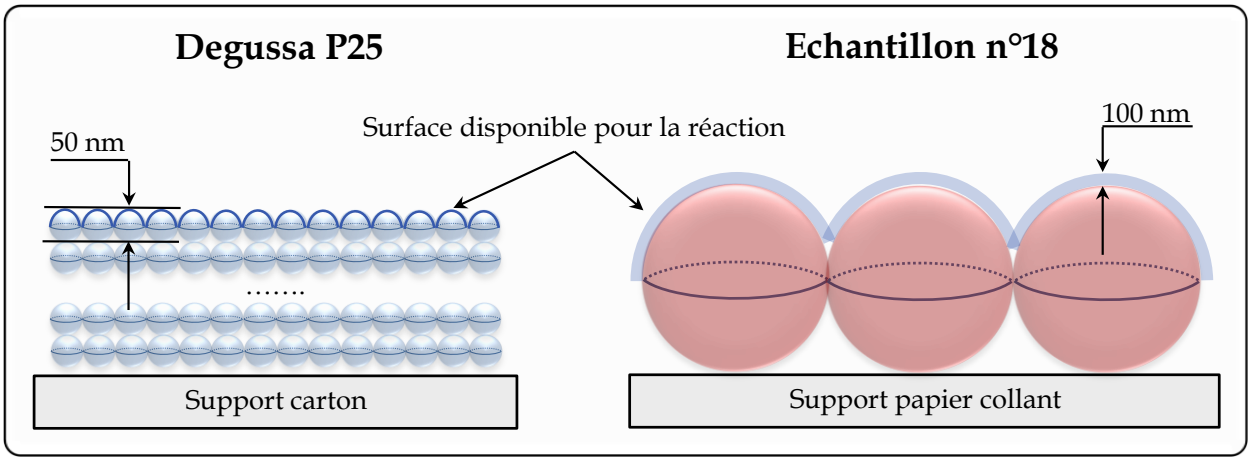


Figure 4.30. Particularités du procédé d'oxydation : surface disponible pour les réactions photocatalytiques pour Degussa P25 et l'échantillon composite 18.

La détermination de la surface active, réellement engagée dans la réaction d'oxydation à été faite à partir de l'hypothèse suivante. Si 60 mg de TiO_2 disponibles peuvent accueillir 8,1 mg d'eau, la surface qui accueille 10,37 x 10^{-3} mg H_2O (masse de l'eau qui rentre par seconde dans le

réacteur photocatalytique avec l'air humide ayant le débit 150 ml/min et l'humidité relative $\varphi = 0{,}18\varphi_0$) peut être estimée à 38,4 cm^2. Pour l'échantillon 18 fonctionnant avec l'humidité relative du gaz qui s'élève à $\varphi = 0{,}4\varphi_0$, la surface du composant actif (TiO_2) sur laquelle l'eau est adsorbée peut être estimée à 38,4 x 40/18 = 85,3 cm^2. Dans ces conditions nous pouvons évaluer les marges d'hydratation des surfaces des échantillons Degussa P25 et 18 (nous considérons que le terme « marge d'hydratation » correspond au rapport entre la surface géométrique totale disponible pour réaction et la surface engagée dans la réaction). Cette évaluation est présentée dans le tableau 4.13.

Tableau 4.12. Calcul de la surface disponible pour réaction dans le cas de l'échantillon Degussa P25.

N°	Paramètre	Calcul
1	Nombre de particules de la couche externe	$N_{pce} = \frac{70 \times 10^6\ nm}{50\ nm} \times \frac{110 \times 10^6\ nm}{50\ nm} \Leftrightarrow N_{pce} = 3{,}08 \times 10^{12}\ particules$
2	Surface des particules de la couche externe	$S_{pce} = N_{pce} \times S_{p_{DP25}} \Leftrightarrow S_{\Sigma_{TiO2}} = 3{,}08 \times 10^{12} \times 7{,}85 \times 10^{-15}$ $=> S_{pce} \cong 240\ cm^2$
3	Surface disponible pour réaction	$S_{ut} = \frac{S_{pce}}{2} => S_{ut} \cong \mathbf{120\ cm^2}$

Tableau 4.13. Humidités relatives optimales pour l'oxydation photocatalytique du toluène sur Degussa P25 et l'échantillon composite 18.

°	Paramètre	Degussa P25	Echantillon 18
1	Surface géométrique disponible pour réaction	120	375
2	Surface engagée dans la réaction d'oxydation de toluène à $\varphi = 0{,}18\ \varphi_0$	38,4	-
3	Surface engagée dans la réaction d'oxydation de toluène à $\varphi = 0{,}4\ \varphi_0$	-	85,3
4	Marge d'hydratation de surface	3 fois	4,4 fois
5	Humidité relative favorable	**< 60 %**	**Toutes les humidités relatives peuvent être acceptées**

Dans le cas de l'échantillon composite 18, dont la marge d'hydratation de surface est de 4,4 fois, toutes les humidités relatives sont favorables pour l'oxydation photocatalytique de toluène dans les conditions de test retenues (tableau 4.13).

4.5. Discussion des résultats

Les résultats expérimentaux n'ont pas confirmé l'amorphisme total du composant actif photosensible (CAP) constitué de dioxyde de titane déposé sur le support de silice, comme cela a été montré dans [173]. Bien que le support utilisé demeure dans un état complètement désordonné, la phase CAP commence à s'organiser dès une température de synthèse modérée. Les germes d'anatase, dont les dimensions linaires restent très limitées (diamètre ≤ 16 nm), existent déjà dans la phase CAP élaborée à 175°C. Une augmentation de la température de synthèse entre 175°C et 350°C (conforme aux données DRS) change les taux de cristallinité du CAP, surtout dans les cas des échantillons élaborés en diluant le précurseur de la phase active (comparer, par exemple, les spectres DRS des échantillons 7-14). Néanmoins, il convient de constater que malgré un certain accroissement du taux de cristallinité du CAP avec l'augmentation de la température de synthèse, le composant actif reste, en général, mal ordonné. Sa croissance est contrôlée, par la topologie et la concentration des sites acides de Brönsted situés sur la surface du support. Ces sites d'accueil structurent la première couche du CAP (couche de bas), imposant, par conséquent, leur modèle structurel aux couches placées au-dessus de la couche de base. Grâce à l'application de la méthode CVD-ML permettant l'auto-assemblage des dépôts surfaciques, même sur la matrice entièrement amorphe, le CAP constitué de dioxyde de titane, à partir de sa première couche, commence à s'organiser sous la forme cristalline d'anatase. Cette particularité s'explique par le fait que dans les conditions de synthèse choisies la surface d'accueil reste surchargée [184] en sites acides de Brönsted (sites BA, Si–O···H) ces derniers étant les centres actifs des réactions CVD-ML. Car dans la structure d'anatase les distances entre les atomes Ti–O–Ti sont minimales par rapport aux autres modifications cristallines de TiO_2, rutile et brookite [40, 45] la voie préférentielle de cristallisation passe naturellement par la formation de germes d'anatase. L'augmentation de la température de synthèse jusqu'à 350°C et l'utilisation d'un gaz vecteur parfaitement sec (N_2, point de rosé = P.R. 2, échantillon 1) créent les conditions pour lesquelles la concentration surfacique des sites BA diminue considérablement. Par conséquent, il devient difficile de former la structure d'anatase : les distances entre les sites d'accueil BA évoluent vers des valeurs plus importantes et le CAP commence à s'organiser sous la forme de rutile. A noter que le rutile ne commence à apparaître que dans des conditions de synthèse vraiment extrêmes (température → max, point de rosé → min). Quant à la brookite, son apparition est pratiquement exclue dans la gamme des paramètres opératoires choisis.

Il convient de rappeler que la formation des structures organisées sur les matrices amorphes ne semble pas d'être contraignante. En effet, l'origine de la structuration ne provient pas de la matrice, elle-même, quel que soit son propre état cristallin. Le seul facteur significatif, en dehors des paramètres opératoires de synthèse, est la topologie et la réactivité des sites fonctionnels BA situés sur la surface du support d'accueil. Dans ce contexte, il paraît évident que des structures partiellement organisées, le niveau de structuration est ajustable si nécessaire, par un traitement complémentaire (calcination, irradiation, etc. [47, 135]).

Cependant, comme cela a été déjà souligné, dans les conditions expérimentales adoptées il ne s'agit jamais de la formation de structures surfaciques de TiO_2 parfaitement cristallisés.

La question concernant le degré de cristallinité des structures surfaciques de TiO_2, élaborées dans les conditions expérimentales choisies reste plus compliquée. Les résultats DRX montrent (paragraphe 4.2.1.1) la présence dans les dépôts du dioxyde de titane de noyaux cristallins dont les dimensions linaires sont situées entre 10 et 20 nm (précisément 16 nm, selon l'estimation quantitative pour l'échantillon 9). Pour des épaisseurs moyennes des couches de TiO_2 comprises entre 100 et 150 nm, on peut admettre qu'elles soient constituées de 7-10 « étages » de nano-cristallites superposés. Si cette hypothèse est correcte, la faiblesse relative du signal DRX dans le cas de nos produits nanocomposites, par rapport à celui obtenu lors de test du produit de référence DP25, n'est dû, selon la loi de Scherrer, qu'à des dimensions de cristallites très réduites. Le terme « structure mal ordonnée » prend, probablement, une signification plus précise : les structures synthétisées ne sont pas, tout d'abord, bien structurés à distance. Elles sont constituées généralement de cristallites ayant des tailles élémentaires faibles. La structuration de la première couche CAP en 2D, quand la répartition surfacique des sites d'accueil BA n'est pas très régulière et correspond plutôt au regroupement en « iles », ne permet pas d'assurer la croissance durable des noyaux cristallins. L'évolution des cristallites en taille s'effectue dans des conditions précaires, provoquant la rupture de croissance à distance.

Malgré cette « défaillance » formelle d'action structurante, les supports amorphes manifestant de bonnes capacités d'accepteur et appartenant, en même temps, à la classe des polyacides de Brönsted (silicagels SiO_2, alumines activées γ-Al_2O_3, etc.), offrent les meilleures conditions pour l'élaboration des GPCL-Sh^+ disposant de propriétés photocatalytiques. D'un côté, l'action assistante du support accepteur assure la séparation spatiale des porteurs de charge libres et la sélectivité d'action de surface, en accord avec les principes déclarés dans [brevet]. De l'autre côté, les surfaces d'accueil chargées de davantage, dans les conditions propices, de sites BA favorisent la structuration préliminaire des dépôts surfaciques de dioxyde de titane dans le sens prescrit et contribuent à la croissance contrôlée de cristallites. Le résultat consiste dans l'apparition de germes cristallins dont les dimensions (inférieures à 20 nm) sont référées dans la littérature en tant qu'optimales [205]. Etant semi-conducteur, le dioxyde de titane manifeste la capacité de réunir toutes les structures unitaires constituant la phase du CAP par la mise en commun de la charge électrique générée lors de l'excitation du composant actif photosensible. Dans cette optique, le fait que l'épaisseur moyenne des dépôts surfaciques de TiO_2 dépasse largement les dimensions des cristallites élémentaires ne semble plus être un obstacle pour le bon fonctionnement des produits développés en tant que photocatalyseurs hétérogènes.

Quant à la morphologie des dépôts surfaciques de dioxyde de titane constituant la phase du composant actif photosensible, les résultats expérimentaux montrent clairement que l'excès de précurseur et les températures de synthèse élevées provoquent la formation de gros agrégats de TiO_2 placés sur les surfaces s'accueil (échantillons 1-10, 12, 15, 17). Au fur et à mesure, quand les conditions thermiques, l'humidité du milieu de synthèse et les concentrations de vapeur de précurseur le permettent, des agrégats commencent à céder la place aux couches soit

avec une faible présence d'agrégats (échantillons 11, 13, 14, 16) soit sans aucune trace d'agrégats sur la surface (échantillon 18).

Les tests d'activités photocatalytiques mettent en évidence le fait que les échantillons à couche, dont les surfaces sont entièrement libres d'agrégats ou les contiennent en tant que formes marginales, manifestent les meilleures propriétés d'oxydation (à comparer les données présentées dans les figures 20-24 (activité photocatalytique), 7, 9, 11(morphologie de surface)). Il convient de noter qu'en contrôlant les paramètres opératoires de synthèse (température, concentration de précurseur du CAP, humidité du milieu réactionnel) on arrive à bien maîtriser la morphologie de surface des produits composites élaborés par la technique CVD-ML à base de matrices d'accueil manifestant des propriétés de polyacides de Brönsted.

Le problème de l'acidité de surface des produits nanocomposites développés demande d'être discuté à part. Les résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe 4.2.3, obtenus tant par la méthode de Tanabe que par la méthode d'Hammet, montrent que les meilleures capacités photocatalytiques sont manifestées par les échantillons disposant des plus fortes acidités de surface, selon Brönsted. Tous ces échantillons représentent les nanocomposites à couche (à comparer les données des figures 15-19 (acidité Tanabe et Hammet), 7, 9, 11 (morphologie de surface) et 20-24 (activité photocatalytique)).

L'hypothèse mise en discussion dans la thèse [173] basée sur le rôle négatif de l'acidité de Brönsted dans les performances photocatalytiques des produits nanocomposites à vocation photocatalytique ne se confirme pas.

Une tentative d'expliquer l'influence positive de l'acidité de Brönsted de la phase CAP sur l'activité des produits représentant le groupe des nanocomposites GPCL-Sh$^+$ a été déjà entreprise précédemment (cf. chapitre 2 et paragraphe 2.2.3). Selon le schéma réactionnel 2.13, un échantillon d'oxyde qui manifestait, au départ, de fortes capacités d'accepteur, mis en contact avec le milieu aqueux doit conserver les nouveaux sites secondaires BB et promouvoir, au contraire, la redissociation des sites BA, dont une partie retrouve, même en solution, sa forme d'origine LB. La redissociation plus au moins intense, des sites secondaires BA se justifie par la chute de pH dans le milieu aqueux contenant l'échantillon de test. Car la domination du procédé décrit par le schéma 2.13 est considérée importante afin que la surface hydratée d'un produit composite à vocation photocatalytique puisse favoriser la génération des radicaux HO° (cf. schéma 2.17), les échantillons ayant les acidités de Brönsted les plus prononcées devaient représenter le groupe des meilleurs produits photocatalytiques (ex. échantillon 18). Les résultats expérimentaux ont parfaitement confirmé cette hypothèse : les échantillons étant les plus acides, selon Brönsted, disposent d'activités d'oxydation maximales et fonctionnent en régimes stationnaires. Leurs surfaces actives arrivent à détruire entièrement toutes les matières organiques provenant de la phase gazeuse, y compris les produits d'oxydation partielle constituant des dépôts surfaciques parasites.

Les résultats obtenus à l'aide de la technique XPS (Spectroscopie de photoélectrons X) qui sont présentés dans la thèse [173] doivent être considérés comme une preuve complémentaire de l'hypothèse « forte acidité de Brönsted du composant actif photosensible –

haute activité d'un photocatalyseur composite », tandis que l'auteur est arrivé à la conclusion inverse.

Le tableau 4.14 [173] récapitule les données sur les rapports atomiques Ti/Si, les énergies de liaison de p-, s- électrons et les largeurs de bandes dans les spectres XPS des échantillons composites $nTiO_2$ – SiO_2 élaborés à 300°C par la méthode CVD-ML (« n » correspond au nombre de cycles CVD).

Tableau 4.14. Rapports atomiques Ti/Si, énergies de liaison de *p,s*-électrons et largeurs de bandes mesurées à mi-hauteur pour les produits composites « $nTiO_2$ – SiO_2 » [173].

Paramètre / Echantillon	SiO_2	DP25	Produits nanocomposites $nTiO_2$-SiO_2			
			1T	2T	3T	4T
Rapport Ti / Si	-	-	0,06	0,18	0,27	0,38
BE* $Ti2p_{3/2}$ dans le TiO_2, eV	-	458,8 / 458,7	459,3	458,5	458,5	458,7
FWHM** $Ti2p_{3/2}$ dans le TiO_2, eV	-	1,18 / 1,09	2,66	1,60	1,67	1,58
BE* Si2p eV dans SiO_2	103,5 / 103,0	-	103,5	103,5	103,5	103,5
FWHM** Si2p dans SiO_2, eV	- / 1,14	-	2,52	2,21	2,55	2,40
BE* O1s dans le TiO_2, eV	-	530,0 / 530,0	530,3	529,7	529,9	529,9
FWHM** O1s dans le TiO_2, eV	-	- / 1,18	~2,38	~1,62	~2,00	~1,75

* BE – electron binding energy (énergie de liaison d'électrons) ;

** FWHM – full width at half-maximum (demi-largeur de bande mesurée à la moitié de son hauteur maximale).

Les valeurs des énergies de liaison des électrons $2p_{3/2}$ de titane, ainsi que les valeurs correspondantes au paramètre FWHM montrent une intense interaction dans le système «TiO_2 – SiO_2: la valeur FWHM $Ti2p_{3/2}$ pour tous les échantillons nanocomposites reste très élevée par rapport à celle du TiO_2 pur (Degussa P25 en tant que produit de référence). Cet élargissement est le plus spectaculaire pour le produit $1TiO_2$ – SiO_2 (FWHM = 2,66 eV contre 1,18 eV constaté pour DP25).

A savoir, que l'élargissement de la bande $Ti2p_{3/2}$ pour l'échantillon $1TiO_2$ – SiO_2 est accompagné par le déplacement souligné de la valeur BE vers les hautes énergies : ΔBE dans ce cas s'élève à 0,7 eV. Le mode BE pour les produits composites « $2\div4TiO_2$ – SiO_2 » et pour DP25 est placé entre 458,5 et 458,8 eV, tandis que pour l'échantillon $1TiO_2$ – SiO_2 le mode BE se trouve près de 459,3 eV (!).

L'effet de changement du paramètre FWHM $Ti2p_{3/2}$ pour les produits composites (élargissement de la bande du signal obtenu lors d'excitation de p- électrons de titane dans le TiO_2) est illustré par les figures 4.28 et 4.29. Par rapport au produit de référence DP25 constitué du dioxyde de titane pur, tous les échantillons composites, élaborés soit sur le support de silice, soit sur le support d'alumine activée, manifestent un élargissement important de la bande du signal de p- électrons de titane en justifiant donc des interactions chimiques fortes entre le composant actif photosensible (TiO_2) et le support accepteur.

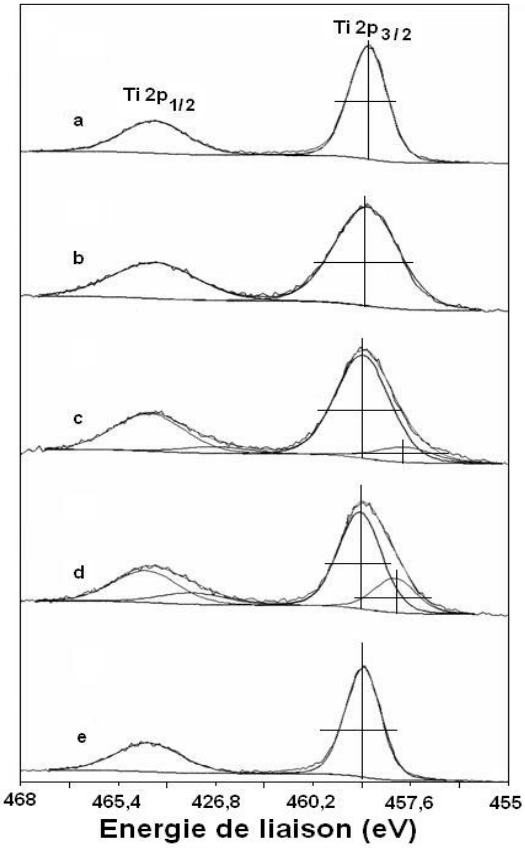


Figure 4.31. Spectres XPS du produit de référence (DP25) et des échantillons composites « $nTiO_2$ - Alumine Acitvée AA 1,5/3,0$^{500°C}$ » ($Ti2p_{3/2}$ et $Ti2p_{1/2}$) : a). Dégussa P25 ; b). A-1T ; c). A-2T ; d). A-3T ; e). A-4T [173].

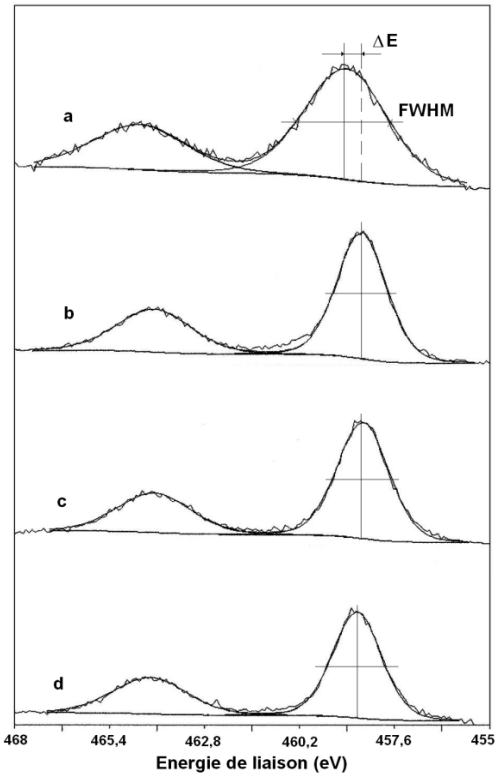


Figure 4.32. Spectres XPS des échantillons à base de silice $nTiO_2 – SiO_2^{300°C}$ ($Ti2p_{3/2}$ et $Ti2p_{1/2}$): (a) S-1T, (b) S-2T, (c) S-3T, (d) S-4T [173].

A noter que la silice étant un acide de Lewis plus fort que l'alumine activée (cf. tableau 2.2), elle provoque des interactions « TiO_2 – support » plus conséquentes. Le composant actif photosensible dans le système $1TiO_2 – SiO_2$ est influencé au maximum par l'action du support (figures 4.28 et 4.29). Comme la composition de nos produits correspond à la formule $1TiO_2 – SiO_2$, nous pouvons supposer que les échantillons à couche élaborées par la technique CVD-ML avec un seul cycle de dépôt du dioxyde de titane doivent manifester les plus grandes performances dans la réaction 2.13 et donc être les plus acides, selon les considérations de Tanabe et d'Hammet. Compte tenu du fait que ces produits disposent également des meilleures activités photocatalytiques, nous concluons que l'acidité de Brönsted importante d'un photocatalyseur composite indique ses qualités d'usage.

CHAPITRE V.

APPLICATIONS DES GPCL-SH$^+$

5.1. Conditionnement photocatalytique de l'air par les GPCL-Sh+

L'échantillon n° 11 présentant une des meilleures activités photocatalytiques et une très bonne stabilité dans le temps pendant les tests réalisés avec une forte concentration de COV (40 mg/m^3), a été testé dans des conditions se raprochant des conditions « normales » des espaces clos contaminés en polluants organiques. Le but de ces essais était de vérifier la faisabilité de l'utilisation des produits de type GPCL-Sh$^+$ pour le conditionnement de l'air intérieur en prenant en compte les conditions réelles des espaces confinés telles que : la nature et la concentration de polluants, le taux d'humidité relative, le volume des espaces, etc.

Les tests ont été effectués en utilisant des mélanges de COV dans l'air à faible concentration (concentration totale de polluants d'environ 4 mg/m^3). En raison des faibles teneurs en COV, le suivi des concentrations des trois COV a été réalisé à l'aide de la méthode de micro-extraction en phase solide (SPME).

Les débits de gaz (G) et les temps de séjour (τ) étaient compris entre 0,2-20 l/min et 0,2-19 s, respectivement. Les contaminants ont été choisis parmi les hydrocarbures aromatiques (toluène, C_7H_8), les solvants chlorés (dichloroéthane, $C_2H_4Cl_2$) et les solvants oxygénés (acétone, C_3H_6O).

Les principaux résultats sont présentés dans la figure 5.1 (τ = 0,2 s), figure 5.2 (τ = 6 s), figure 5.3 (τ = 19 s) et synthétisés dans le tableau 5.1.

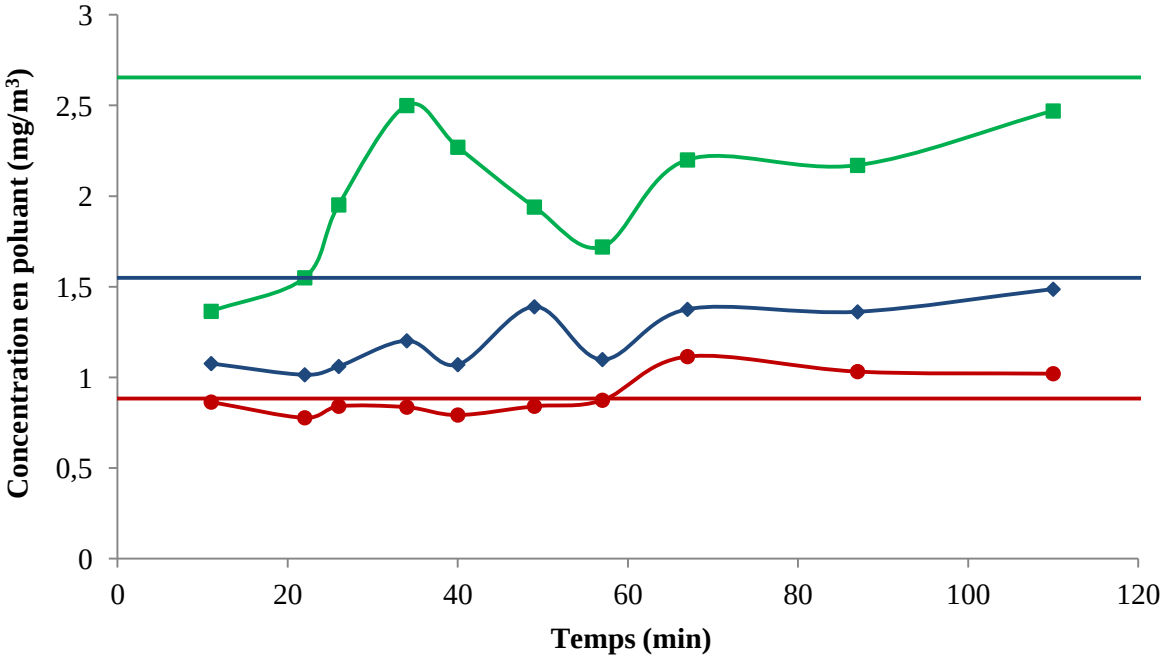


Figure 5.1. Evolution des concentrations de COV en aval de l'unité de test au cours du temps: acétone, toluène, dichloroéthane (concentration initiale acétone, concentration initiale toluène, concentration initiale dichloroéthane, humidité relative φ ≈ 50 %, temps de séjour τ = 0,2 s).

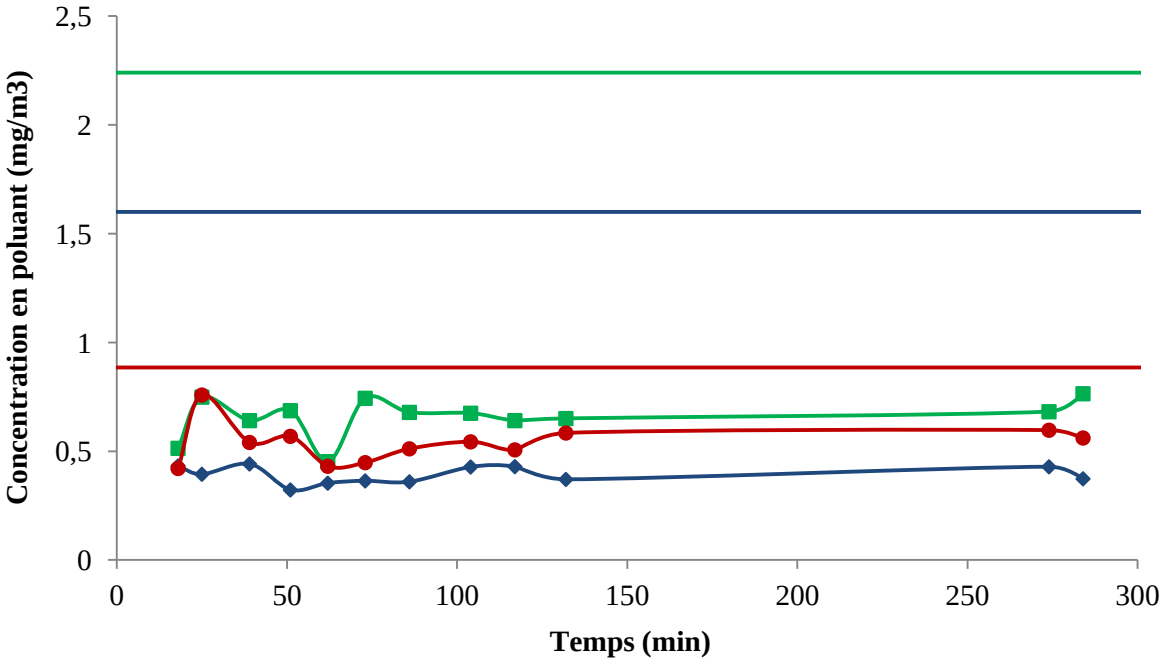


Figure 5.2. Evolution des concentrations de COV en aval de l'unité de test au cours du temps : acétone, toluène, dichloroéthane (concentration initiale acétone, concentration initiale toluène, concentration initiale dichloroéthane, humidité relative φ ≈ 50%, temps de séjour τ = 6 s).

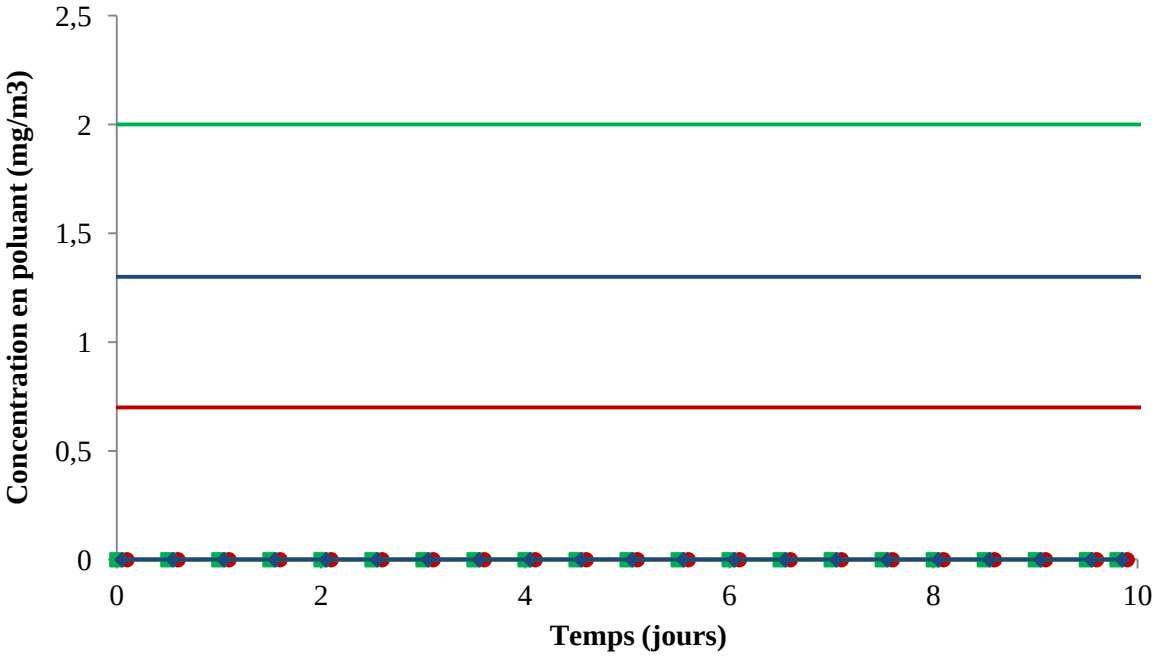


Figure 5.3. Evolution des concentrations de COV en aval de l'unité de test au cours du temps : acétone, toluène, dichloroéthane (concentration initiale acétone, concentration initiale toluène, concentration initiale dichloroéthane, humidité relative φ ≈ 50%, temps de séjour τ = 19 s).

L'efficacité maximale (100 % d'abattement) est obtenue pour un débit de gaz de 200 ml/min correspondant à un temps de séjour dans la zone réactionnelle de 19 s. A cette vitesse de passage du gaz, les trois composés de test sont dégradés jusqu'à la formation des produits d'oxydation totale.

Tableau 5.1. Efficacités moyennes de l'échantillon 11 dans le processus d'oxydation photocatalytique des trois COV choisis en tant que composés de test.

Temps de séjour dans la zone réactionnelle (s)	Efficacité (%)		
	Acétone (C_3H_6O)	Toluène (C_7H_8)	Dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$)
0,2	24	21	0
6	70,6	75,6	21
19	100	100	100

L'ensemble des résultats expérimentaux a permis de réaliser le dimensionnement préliminaire d'un filtre dynamique pouvant être utilisé pour le conditionnement de l'air dans des espaces clos. Les caractéristiques de ce filtre sont présentées dans le tableau 5.2. Les calculs ont été effectués pour un espace clos ayant un volume de 200 m^3, avec le coefficient de renouvellement de l'air de 0,25 h^{-1} (dans cette pièce, l'air est entièrement changé toutes les 4 heures).

Tableau 5.2. Dimensionnement d'un filtre actif pour le conditionnement de l'air.

Elément	Paramètre	Caractéristique
Espace confiné	Volume (m^3)	200
	Coefficient de renouvellement de l'air (h^{-1})	0,25
Lampe	Puissance électrique (W)	80 W
	Type de rayonnement	UV-A
	Longueur d'onde d'irradiation (nm)	350 ÷ 400
	Dimensions (mm)	L = 1514, D = 40 *
Filtre	Forme des éléments constituant le corps du filtre	Cylindre
	Dimensions d'éléments (mm)	L = 1500, D = 300 *
	Nombre d'éléments	3
	Disposition des éléments	En parallèle
	Debit du gaz à traiter (m^3/h)	50
	Temps de séjour dans la zone réactionnelle (s)	22,5
	Vitesse de passage du gaz à traiter (m/s)	0,067
	Masse de produit actif GPCL-Sh$^+$ (g)	550
	Encombrement au sol par tous les trois éléments (m^2)	0,9
	Coût d'exploitation estimatif (remplacement des lampes et consommation d'électricité compris (€/jour)	≈ 0,8

* L = longueur ; D = diamètre.

La figure 5.4 illustre une variante de positionnement du filtre dynamique en dessus du plafond de la pièce et le niveau d'encombrement au sol.

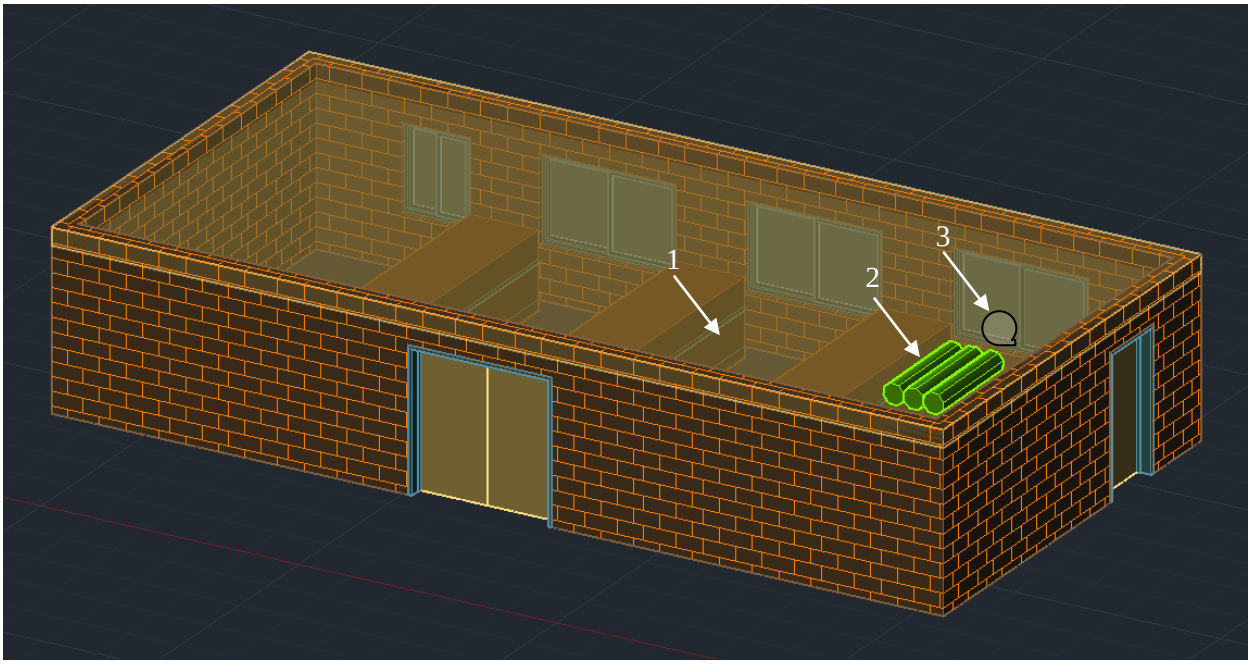


Figure 5.4. Variante de positionnement et niveau de l'encombrement du filtre dynamique : 1 - espace à conditionner ; 2 - filtre dynamique photocatalytique ; 3 - pompe.

5.1.1. GPCL-S germicides élaborés sur des supports en polymères synthétiques

5.1.2. Principaux échantillons élaborés sur des supports en polymères

Les principales séries d'échantillons élaborés pendant cette étude sont regroupées dans le tableau 5.3. Les tableaux 5.4 – 5.9 contiennent certains résultats obtenus lors de tests d'activité germicide de ces échantillons. Les abréviations utilisées dans les tableaux 5.2 – 5.7 ont les significations suivantes : HA – conditionnement des échantillons dans l'air ; HL – conditionnement des échantillons en phase liquide ; h – heure ; j – jour ; s – semaine ; m – mois ; E – stockage en étuve ; L – éclairage ; P – stockage sur la paillasse du laboratoire (lors de tests de vieillissement).

Tableau 5.3. Échantillons élaborés en utilisant des supports en polymère pur.

N°	Code	Méthode d'élaboration	Notes et commentaires
1	Séries 1- 6	CVD-ML	Tests préliminaires avec l'installation pilote CVD-ML : concentrations réduites des phases actives dans les corps d'échantillons, activités germicides réduites
2	STR	CVD-ML	-
3	LX	CVD-ML	-
4	$PS_1T_1M_2$_1	SMLP	-
5	$PS_1T_1M_2$_2	SMLP	-
6	$PS_1T_1M_2$_3	SMLP	-
7	$PS_1T_1M_2$_4	SMLP	-
8	$PS_1T_1M_2$_5	SMLP	-
9	$PS_1T_1M_2$_6	SMLP	-
10	$PS_0T_1M_2$_1	SMLP	Surface stable et brillante (« métallisée »), activité germicide assez importante
11	$PS_1T_1M_2$_7	SMLP	
12	$PS_1T_1M_2$_8	SMLP	Surface stable et brillante, activité germicide assez importante
13	$PS_1T_1M_2$_9	SMLP	-
14	$PS_1T_1M_2$_10	SMLP	-
15	$PS_1T_1M_2$_11	SMLP	-
16	$PS_1T_2M_2$_12	SMLP	-
17	$PS_2T_1M_2$_13	SMLP	-
18	$PT_1S_1T_1M_2$_14	SMLP	-
19	$PS_2T_1M_2$_15	SMLP	Bonne stabilité, activité germicide assez importante
20	$PS_1T_1M_2$_16	SMLP	-
21	$PS_1T_1M_2$_17	SMLP	-
22	$PT_1S_1T_1M_2$_18	SMLP	-

23	$PS_1T_1M_2$_19	SMLP	Echantillons de mauvaise qualité, non-homogènes, dégradation progressive
24	$PS_1T_1M_2$_20	SMLP	Echantillons de mauvaise qualité, non-homogènes, dégradation progressive
25	$PS_1T_1M_2$_21	SMLP	Surface instable : dégradation complète pendant le procédé d'élaboration:
26	$PS_1T_1M_2$_22	SMLP	Bonne stabilité de surface
27	$PS_1T_1M_2$_23&24	SMLP	Bonne stabilité de surface
28	$PS_1T_1M_2$_25	SMLP	Pas de stabilité de surface : dégradation complète après le procédé d'élaboration
29	$PS_1T_1M_2$_26	SMLP	Surface instable : dégradation complète après le procédé d'élaboration :
30	$PS_1T_1M_2$_27	SMLP	-
31	$PS_1T_1M_2$_28	SMLP	Surface instable : dégradation complète après le procédé d'élaboration :
32	$PS_1T_1M_2$_29	SMLP	-
33	$PS_0T_2P_1M_2$_1	SMLP	-
34	$PS_1T_1M_3$_1a	SCVD-AP	-
35	$PS_1T_1M_3$_1b	SCVD-AP	-
36	$PS_1T_1M_3$_2	SCVD-AP	-
37	$PS_1T_1M_3$_3	SCVD-AP	-
38	$PS_2T_1M_3$_4	SCVD-AP	-
39	$PS_2T_1M_3$_5a	SCVD-AP	-
40	$PS_0T_1M_3$_1	SCVD-AP	-
41	$PS_0Tc_1To_1M_3$_1	SCVD-AP	-
42	$PS_2T_1M_3$_5b	SCVD-AP	-

Les photographies des quelques échantillons de la liste précédente sont présentées comme exemple dans les figures 5.5 et 5.6.

Figure 5.5. Exemple d'échantillons manifestant une bonne stabilité de surface et une activité germicide assez importante : (a) échantillon 10, (b) échantillon 12, (c) échantillon 19, (d) échantillon 3.

Figure 5.6. Exemple d'échantillons de mauvaise qualité : (a) échantillon 25, (b) échantillon 24, (c) échantillon 26, (d) échantillon 31.

Tableau 5.4. Activités germicides (1ère Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SMLP.

N° selon le tableau 5.3	Code	Spécifications	Durée du test (min)	Efficacité germicide (%)
10	$PS_0T_1M_2$	Echantillon vieilli 7 m	180	73.2

Tableau 5.5. Activités germicides (1ère Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SCVD-AP.

N° selon le tableau 5.3	Code	Spécifications	Durée du test (min)	Efficacité germicide (%)
38	$PS_2T_1M_3$_4: vierge (lignes 1,2), vieilli (lignes 3,4)	HA 3j P ≤ 1m	120	87.9
		HA 6j P ≤ 1m		89.5
		E 17j 50°C + P 10j	180	21
		P 1m + L 9j 2000 lux + P 10j		13
39	$PS_2T_1M_3$_5a	Echantillon vierge P ≤ 1m	60	28
			180	8
42	$PS_2T_1M_3$_5b	Echantillon vierge P ≤ 1m	180	78.9

Tableau 5.6. Activités germicides (2ème Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SMLP.

N° selon le tableau 5.3	Code	Spécifications	Durée du test (min)	Efficacité germicide (%)
12	PST8 $PS_1T_1M_2$_8	Echantillon vierge P ≤ 1m	135	10.7
16	$PS_1T_2M_2$_12	Echantillon vierge P ≤ 1m	90	95
			180	98
18	$PT_1S_1T_1M_2$_14	Echantillon vierge P ≤ 1m	90	98.8
			180	99.3
		Echantillon vierge P ≤ 1m 2xS	90	91.8
			180	95.1
19	$PS_2T_1M_2$_15	Echantillon vierge P ≤ 1m	90	94.3
			180	96.2
21	$PS_1T_1M_2$_17	Echantillon vierge HA P ≤ 1m	135	12.8
		Echantillon vierge HL P ≤ 1m	135	4.5
22	$PT_1S_1T_1M_2$_18	Echantillon vierge HA P ≤ 1m	135	26.8
		Echantillon vierge HL P ≤ 1m	135	50.3

Tableau 5.7. Activités germicides (2ème Protocole) des échantillons en polypropylène pur, chimiquement modifiés par la technique SCVD-AP.

N° selon le tableau 5.3	Code	Spécifications	Durée du test (min)	Efficacité germicide (%)
34	$PS_1T_1M_3$_1a&b	89h HA 1^{ér} échantillon (après élaboration)	75	11.4
			165	22.4
		89h HA 2ème échantillon (après élaboration)	75	12.1
			165	20.7
		89h HA 3ème échantillon (après élaboration)	75	11.7
			165	21.6
		89h HA (1s après élaboration)	45	0
			90	
			180	
		28h HA (après élaboration)	45	14.2
			90	41.2
			180	26.1
37	$PS_1T_1M_3$_3	24h HA 2xS (après élaboration)	45	52.3
			90	64.7
			180	87.3
		24h HA (après élaboration)	45	87.5
			90	92.4
			180	95.6
		44h HA (après élaboration)	45	74.6
			90	89.9
			180	94
		63h HA (après élaboration)	45	44.6
			90	68.3
			180	88

Tableau 5.8. Activités germicides (1er Protocole) de l'échantillon LX dans différentes conditions d'éclairage (échantillon n° 3 conforme au tableau 5.3, échantillon vierge P 1m)

Test N°	Conditions d'éclairage pendant le teste	Efficacité germicide(%)
1	Obscurité	35,5
2	Intensité d'éclairage réduite (70 – 130 lux, condition salle de bain)	36,5
3	Intensité d'éclairage moyen (800 lux, condition chambre)	38,3

Tableau 5.9. Activités germicides (2ème Protocole) de différents échantillons en polypropylène pur.

N° selon le tableau 5.3	Code	Spécifications et niveau du pH dans la solution de test ayant un pH initial pH_0 = 5,5 (ph1 = niveau du pH après 3h, pH2 = niveau du pH après 2,75 j)	Méthode d'élaboration d'échantillons	Activité germicide spécifique (UFC/cm^2)
3	LX	P 6m (échantillon vieilli); $pH_1 \geq 5,40$	CVD-ML	1315
19	$PS_2T_1M_2$_15	P $\leq$ 1m; $pH_1 < 4,00$	SMLP	5238
		P $\leq$ 1m + 8j de stockage (lavage) dans l'eau $pH_1 = 5,52$; $pH_2 = 4,71$		1430
12	$PS_1T_1M_2$_8	P $\geq$ 1 m; $pH_1 = 5,44$; $pH_2 = 5,25$		1149
21	$PS_1T_1M_2$_17	(HA),P $\geq$ 1 m; $pH_1 = 4,50$; $pH_2 = 4,33$		1707
22	$PT_1S_1T_1M_2$_18	(HA), P $\leq$ 1m; $pH_1 = 3,68$; $pH_2 = 3,05$		3594

En comparant les valeurs des activités germicides des échantillons élaborés sur des supports en polymère pur avec leurs propriétés acides (valeurs de pH), indépendamment de la technique de fabrication utilisée, il convient de distinguer deux types d'échantillons.

Le premier type est constitué par les échantillons « vieillis » manifestant des valeurs de pH modérées dans le milieu aqueux et des activités germicides assez réduites.

Les valeurs de pH et les activités germicides des échantillons appartenant au deuxième type (échantillons « frais ») sont considérablement plus élevées pour les échantillons élaborés par la technique SMLP qui utilise des précurseurs en phase liquide concentrés. Ils contiennent encore de grandes quantités d'acide chlorhydrique, un sous-produit du procédé de synthèse qui génère de l'acidité dans les milieux aqueux (voir tableau 5.9 et figure 5.8). Ces échantillons manifestent des activités germicides initiales très élevées. Par contre, ces activités décroissent rapidement en raison de l'appauvrissement des corps d'échantillons en vapeur chlorhydrique.

La figure 5.7 représente un schéma simplifié du mécanisme éventuel permettant à la vapeur d'HCl d'être retenue dans le corps de l'échantillon en plastique. A l'entrée des précurseurs des phases actives dans le corps polymère (schéma f, figure 5.7), la vapeur d'acide chlorhydrique reste enfermée dans le volume du support. Puisque l'HCl ne peut pas être facilement éliminé pendant le procédé de conditionnement de surface (schémas c et e, figure 5.7), les échantillons modifiés deviennent donc des sources d'émissions acides.

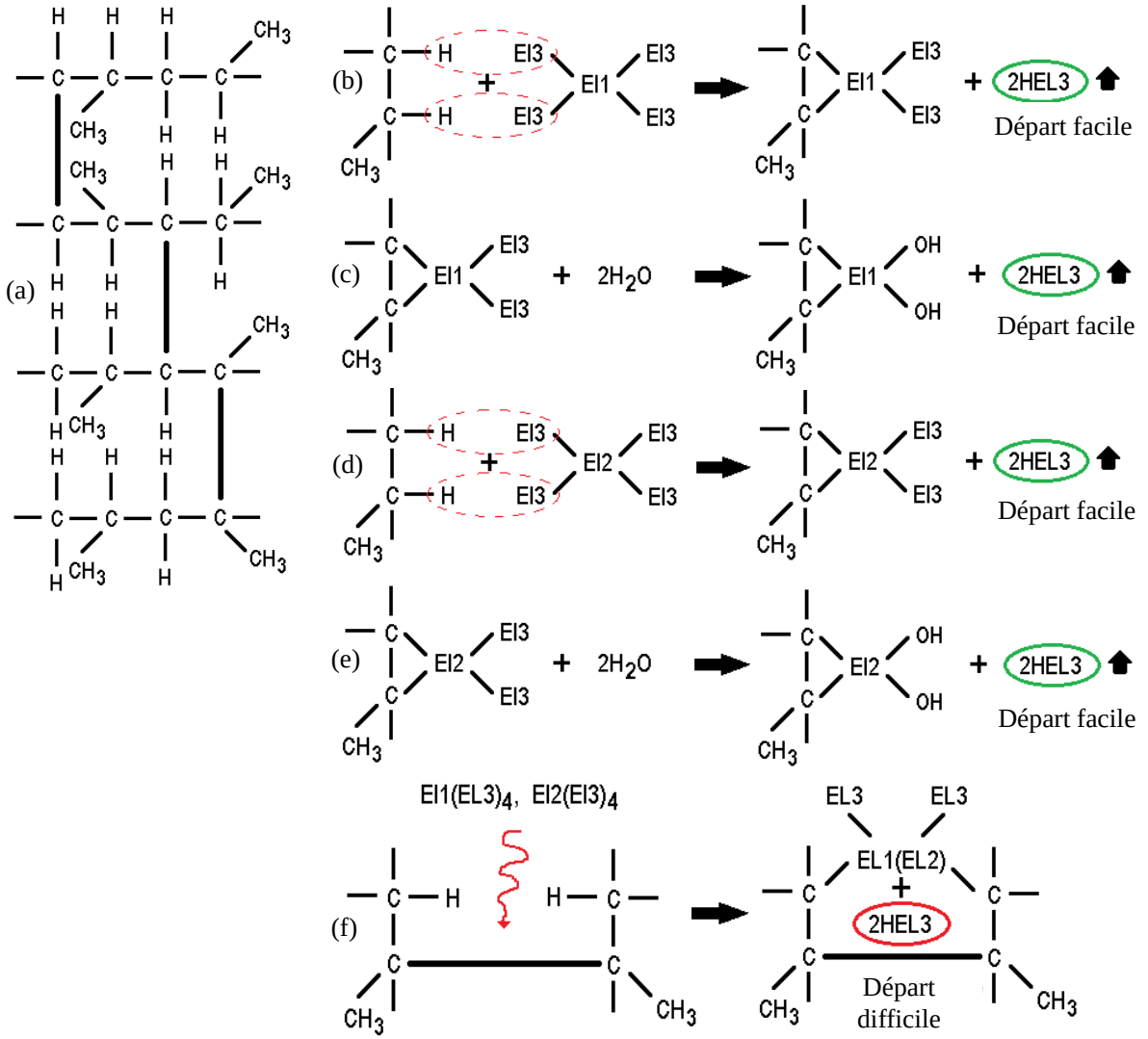


Figure 5.7. Schéma simplifié du mécanisme éventuel de rétention de la vapeur d'acide dans le volume de plastique pur chimiquement modifié: (a) structure du polypropylène; (b) interaction de la surface d'un support en polymère avec le 1^{èr} précurseur; (c) élimination facile de la vapeur d'acide de la surface d'échantillon lors du procédé d'hydrolyse (conditionnement); (d) interaction de la surface d'un support en polymère avec le 2ème précurseur; (e) élimination facile de la vapeur d'acide de la surface d'échantillon lors du procédé d'hydrolyse (conditionnement); (f) élimination difficile de la vapeur d'acide du volume d'échantillon (interactions en volume);

Comme il a été noté précédemment, pratiquement tous les échantillons élaborés sur des supports en polymère manifestent des activités germicides non-stables décroissantes à cause du départ des composes acides volatils. Les activités germicides dues à la contribution du phénomène GPCL-S restent relativement faibles.

Un problème technique particulier est apparu lors des tentatives d'utilisation de la technique SMLP. Plusieurs séries d'échantillons élaborés avec cette technique se dégradent pendant et juste après la procédure d'élaboration (tableau 5.3, N° 25, 28, 29, 31). Le tableau 5.10 met en évidence le fait que la dégradation commence notamment par la couche surfacique. En général, les épaisseurs des couches surfaciques sont assez importantes : elles peuvent attendre 15 – 20 microns (figure 5.10). C'est pourquoi les émissions acides des supports en polymère traités peuvent durer pendant une longue période.

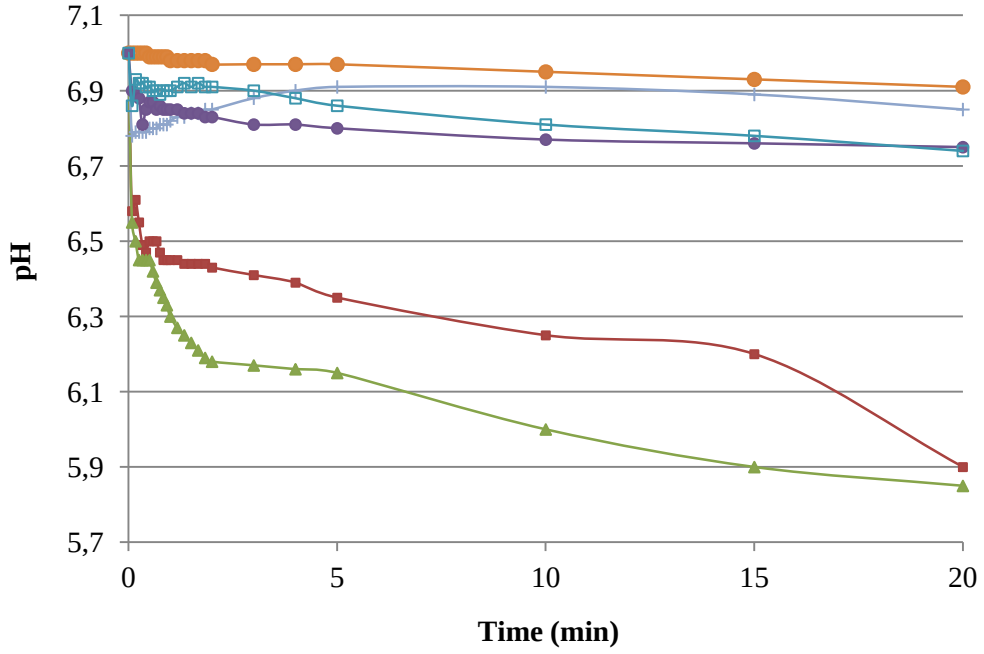


Figure 5.8. Evolution du pH au cours du temps dans le milieu « échantillon – H_2O » :

–●– échantillon en polypropylène non-modifié

–+– $PT_1S_1T_1M_2$_18 (article 22 selon le tableau 5.3), échantillon bien conditionné dans l'air (HA) et stocké (lavé) dans l'eau pendant 11j;

–□– $PS_1T_1M_2$_8 (article 12 selon le tableau 5.3);

–●– LX (article 3 selon le tableau 5.3), vieilli 6m;

–■– $PT_1S_1T_1M_2$_18, échantillon vierge insuffisamment conditionné dans l'eau (HL) et restant chargé en acide chlorhydrique;

–▲– $PT_1S_1T_1M_2$_18, échantillon vierge insuffisamment conditionné dans l'air (HA) et restant chargé en acide chlorhydrique.

Tableau 5.10. Evolution du pH dans le milieu aqueux (50 ml H_2O) contenant seulement le corps de l'échantillon $PS_1T_1M_2$_26 (A) et seulement la couche surfacique de l'échantillon $PS_1T_1M_2$_26 (B)

Temps de mesure	A	B
0''	7,00	7,00
5''	6,78	3,33
10''	6,83	3,50
15''	6,84	3,48
20''	6,82	3,48
25''	6,83	3,50
30''	6,81	3,52
60''	6,76	3,60
2'	6,68	3,67
3'	6,63	3,71
4'	6,57	3,73
5'	6,50	3,74

Les principaux résultats concernant la topologie de surface et le profil de la section d'un échantillon modifié, élaboré à base de polyéthylène sont présentés dans les figures 5.9 et 5.10.

Ces résultats sont obtenus dans les modes AFM et MEB à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage, Solver P47 Pro et Quanta 200 SEM/FEG.

D'après les images de la figure 5.9, il convient de constater que la topologie de surface des échantillons en polymère élaborés à l'aide de la technique CVD-ML est notablement transformée par rapport aux échantillons vierges. Comme effet lié à la déposition d'une couche d'oxyde, la rugosité de surface devient moins marquée. Dans le même temps, les échantillons chimiquement modifiés sont chargés en agrégats 3D irrégulièrement répartis sur leurs surfaces.

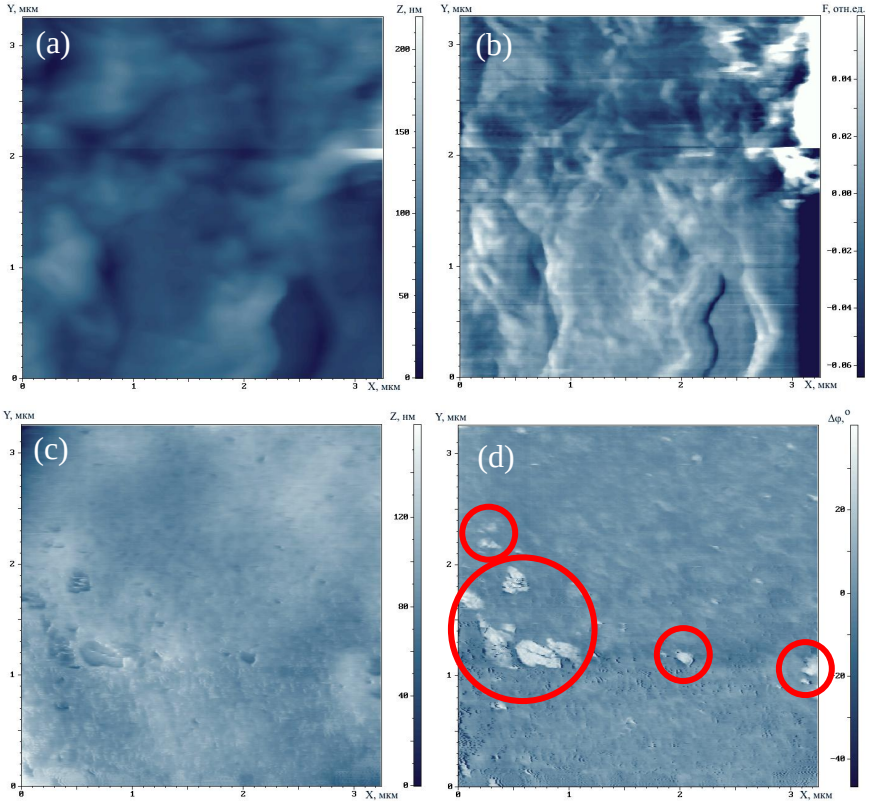


Figure 5.9. Topologie de surface des support en polymère initiaux et chimiquement modifiés: (a), (b) échantillon vierge en polypropylène ; (c), (d) échantillon LX (N° 3 selon le tableau 5.3) ; (a), (c) topographie de surface ; (b), (d) balayage en mode forces latéraux. (Solver P47 Pro en mode AFM)

Malheureusement, pendant la modification des supports en polymère pur, l'oxyde représentant la phase active ne se dépose pas seulement sous forme de couche mais également en tant que structures « parasites » 3D placées soit à l'extérieur (figure 5.9d), soit à l'intérieur de l'échantillon (figure 5.10). Cette dernière situation est particulièrement défavorable : les structures intérieures (agrégats 3D) sont capables de détruire l'échantillon modifiés en raison de leur croissance favorisée par le processus d'hydrolyse qui continue dans les conditions ambiantes (transformation du précurseur volatil en état final d'oxyde – hydroxyde). L'occurrence de cette destruction, qui démarre par la couche surfacique, est mise en évidence par plusieurs exemples (séries N° 25, 28, 29, 31, tableau 5.3).

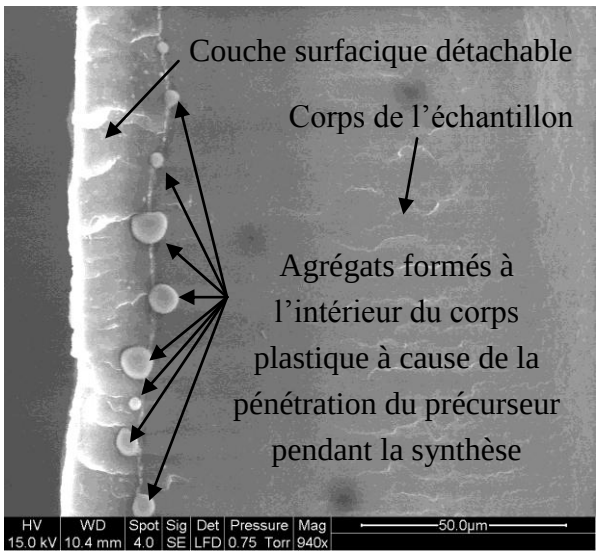


Figure 5.10. Vue en section d'un échantillon des séries $PS_1T_1M_2$_23&24 (N°27 selon le tableau 5.3) élaboré par la technique SMLP considéré comme « stable » (Quanta 200 SEM / FEG en SEM mode).

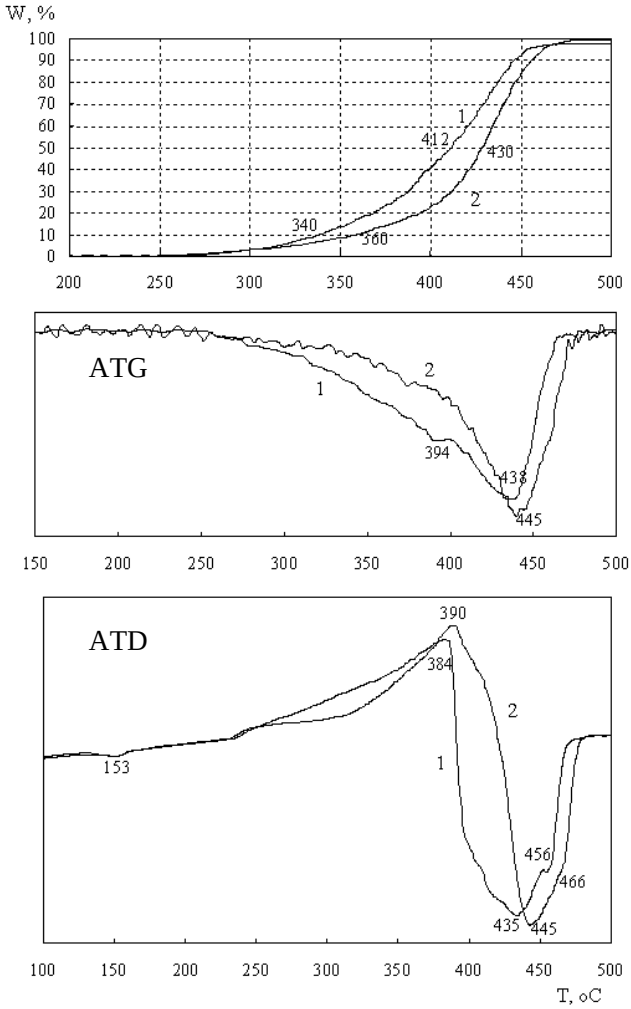


Figure 5.11. Résultats ATG-ATD: 1 – pour un échantillon en polypropylène vierge; 2 – pour un échantillon appartenant à la série STR (N°2 selon le tableau 5.3).

Par contre, la stabilité thermique des échantillons en polymère pur chimiquement modifiés est considérablement améliorée par rapport aux échantillons vierges. La figure 5.11 expose les principaux résultats obtenus par la technique ATG-ATD (Analyse

Thermogravimétrique - Analyse Thermique Différentielle) pour un échantillon vierge et un échantillon de la série STR élaboré par la méthode CVD-ML (N°2 selon le tableau 5.3).

Des pics endothermiques peuvent être observés autour de 153°C (fusion du polymère, température normale pour la transformation du polypropylène), 435°C et 456°C (les deux derniers pics sont dus aux effets de la destruction totale du polypropylène). Des pics exothermiques existent également entre 384°C et 390°C. Leur existence est due aux réactions d'oxydation de la matrice organique. La modification chimique renforce la stabilité thermique des échantillons grâce à la formation d'une couche minérale sur leurs surfaces. En général, tous les pics thermiques se déplacent vers des températures plus élevées, approximativement 10°C de plus (courbes 1 et 2, figure 5.11).

Les teneurs en phase active (TiO_2) sur les surfaces des échantillons ont été déterminées par la technique ICP (paragraphe 3.2.8). Les résultats sont exposés dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11. Concentration de la phase active à la surface des échantillons.

Echantillon	Contenu de phase active (% mas.)
LUX	0.0330
STR	0.0130
Série 1	0.0076
Série 2	0.0072

Afin d'étudier le mécanisme de fonctionnement des échantillons chimiquement modifiés, des tests de répartition des porteurs de charge libres (paragraphe 3.2.5) ont été effectués sur le produit STR.

Les résultats sont présentés dans les figures 5.12, 5.13 et dans le tableau 5.12. Ces résultats permettent de conclure que les échantillons fonctionnent selon le principe GPCL-Sh^+ : les cations Ag^+ ne sont pas attirés par les surfaces actives (la réaction 2.10 ne se produit pas), alors que les cations Pb^{2+} sont transformés (la réaction 2.11 est favorisée) sous forme d'oxyde insolubles (PbO_2).

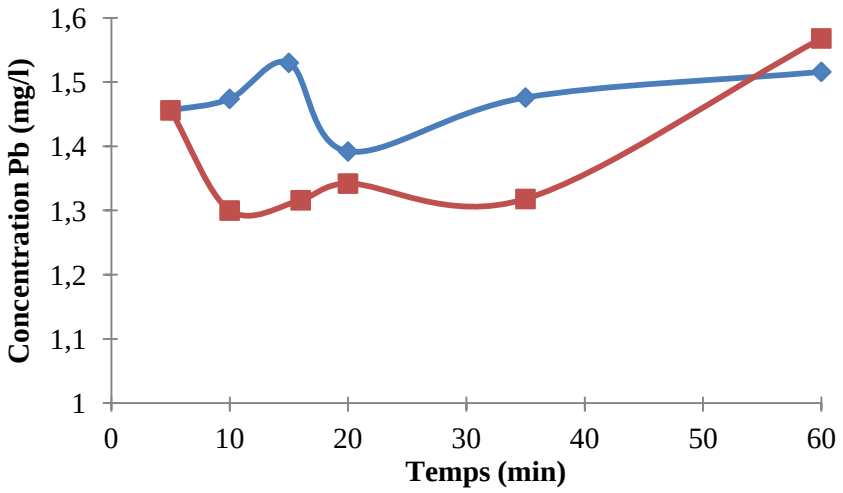


Figure 5.12. Evolution de la concentration de Pb^{2+} dans la solution de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ solution sous éclairage: —♦— support non-modifié; —■— échantillon STR.

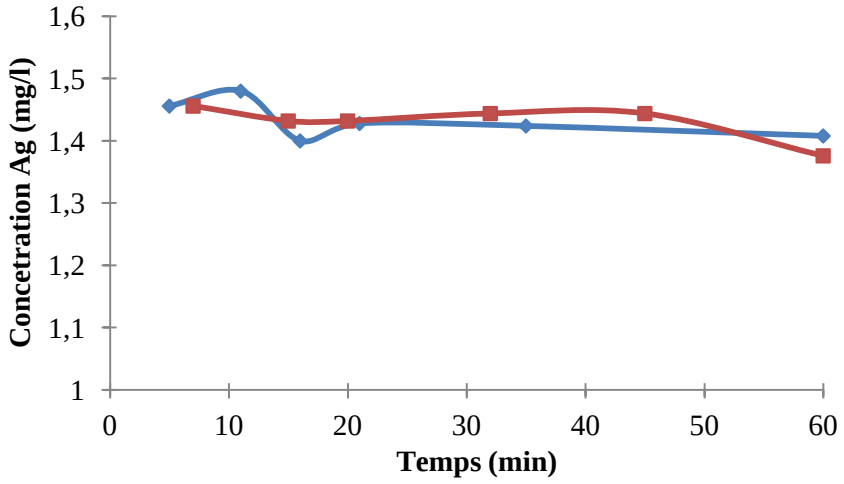


Figure 5.13. Evolution de la concentration de Ag^+ dans la solution de $AgNO_3$ sous éclairage: —♦— support non-modifié; —■— échantillon STR.

Tableau 5.12. Résultats principaux de photo-activité des échantillons STR.

Paramètre	Caractéristiques de l'échantillon	
	Test avec Ag	Test avec Pb
Masse de l'échantillon, (mg)	1188.6	1229.9
Masse initiale de cation (Ag^+, Pb^{2+}) dans 100 ml de solution de test, (µg)	154.0	155.0
Masse de TiO_2 dans l'échantillon, (µg)	154.5	159.8
Masse de métal ou cation (Ag^0, Pb^{2+} en PbO_2) déposé sur la surface de l'échantillon, (µg)	~ 0	~ 9
Rapport « métal (cation)/TiO_2» sur la surface de l'échantillon, (µg / µg)	0	0.056

5.1.3. Echantillons élaborés par des techniques révisées

Afin d'éviter les inconvénients générés par l'utilisation de supports en polymère pur (faible activité, accumulation d'acide chlorhydrique dans le volume, dégradation de la surface des échantillons), nous avons proposé de réviser la composition chimique des supports en plastique. L'objectif était qu'ils puissent être enrichis, en surface, en sites d'accueil particuliers permettant la fixation fiable des précurseurs volatils des matières actives. Une fois fixé chimiquement sur la surface du support, un précurseur devient capable de subir le traitement approprié, dans le but de le transformer en phase active, sans le risque d'être éliminé du corps du support par le phénomène de désorption. Appartenant à ARMINES (association loi 1901 qui gère les activités de recherche au sein du Groupe des Ecoles des Mines, GEM), la nouvelle composition des supports en plastique destinés à la modification chimique conférant à leurs surfaces des propriétés germicides reste actuellement confidentielle.

Le tableau 5.13 regroupe les références des échantillons composites élaborés à base des supports plastiques dont la formulation chimique est changée pour augmenter les capacités de piégeage des précurseurs volatils de matières actives par les surfaces de supports vierges.

Tableau 5.13. Echantillons en polymère élaborés par les techniques révisées.

Code échantillon	Méthode d'élaboration	Notes et commentaires
$PC_1T_1M_1$	CVD-ML, avec des paramètres technologiques révisés	-
$PC_3T_1M_1$		-
$PC_3T_2M_1$		-
$EC_2T_4M_1$		-
$EC_2T_1M_3$	SCVD-AP, avec des paramètres technologiques révisés	• Échantillons modèles contenant une quantité optimale de charge minérale • Echantillons stables manifestant une activité germicide très importante
$EC_1T_1M_3$		
$PC_1T_1M_3$_1&3		
$PC_1T_1M_3$_2		
$PC_1T_1M_3I$		

L'échantillon $PC_1T_1M_3I$ a été testé par un laboratoire externe labellisé (Protéus, Nîmes, www.proteus.fr) selon le protocole n° 4. Les biocénoses de test étaient composées de *Staphylococcus aureus* (bactérie gram positive) et *Candida albicans* (levure). La quantité de microorganismes déposée sur les surfaces des échantillons est approximativement de 10^6 cellules, ce qui correspond à 50µl de S. aureus à 0,2 UDO_{600}/ml ou de C. albicans à 2 UDO_{600}/ml. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.14. Les 3 essais réalisés pour l'échantillon $PC_1T_1M_3I$, avec une bonne reproductibilité, montrent que l'efficacité de décontamination est supérieure à 99.995% pour S. aureus et C. albicans.

Tableau 5.14. Activité germicide de l'échantillon $PC_1T_1M_3I$ (résultats Protéus).

Echantillon	Temps après fabrication	N° essai	Durée du test	N° total UFC	Activité germicide (%)
$PC_1T_1M_3I$	5 semaines	1	3h	10^6	> **99,995**
		2			
		3			

Afin de vérifier la longévité de l'activité germicide de ce type d'échantillon, les tests ont été refaits environ 5 mois après son élaboration (tableau 5.15). Selon les données obtenues, les échantillons appartenant à cette série gardent parfaitement leurs capacités germicides. Les différences entre les résultats obtenus après environ 5 semaines et après 5 mois de stockage sont négligeables.

Tableau 5.15. Activité germicide de l'échantillon $PC_1T_1M_3I$ après vieillissement (résultats Protéus).

Echantillon	Temps après fabrication	N° essai	Durée du test	N° total UFC	Activité germicide (%)
$PC_1T_1M_3I$	5 mois	1	3h	10^6	**99,9542**
		2			**99,9998**
		3			**99,8628**
		4			**99,9998**

Afin de démontrer que, pour les séries améliorées élaborées sur les supports aux formulations révisées, le mécanisme de dégradation des bactéries est lié seulement à la formation des radicaux HO° sur la surface des échantillons, et donc à l'effet GPCL, certains échantillons ont été testés également selon le protocole 5. Les résultats obtenus (figure 5.14) montrent qu'il n'y a aucune diffusion d'éléments actifs à partir des volumes d'échantillons vers l'extérieur. L'élimination de bactéries ne s'effectue que sur la surface des échantillons.

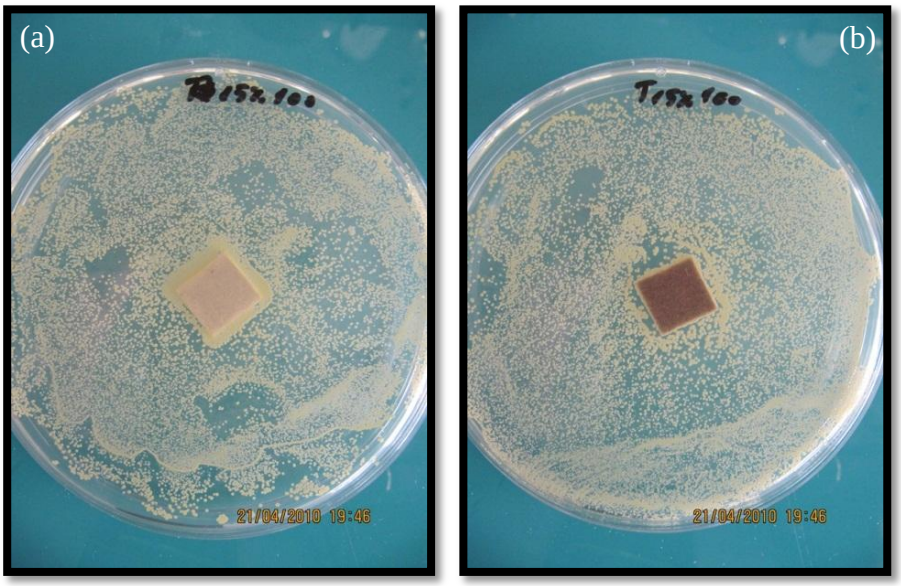


Figure 5.14. Test de diffusion d'éléments actifs : (a) échantillon témoin (non-modifié), (b) échantillon $PC_1T_1M_3I$.

Pour expliquer que les produits composites appartenant aux séries améliorées manifestent une activité biocide si importante il faut tenir compte de :

- La surface externe est rendue très hydrophile grâce aux oxydes nanostructurés déposés en tant que couches;
- La nouvelle formulation des supports en polymère favorise des interactions fortes entre les composants photosensibles (constitués de couches surfaciques d'oxyde) et les corps de supports rendus accepteurs d'électrons ;
- L'attribution aux supports de propriétés acides de Lewis (action d'accepteur) permet d'aboutir à l'effet GPCL-Sh$^+$ et donc à la destruction oxydante des molécules d'eau adsorbés suivie par la formation des radicaux hydroxyles (HO°) et l'acidification locale de l'eau ;
- Les ions H_3O^+ formés à la surface active grâce à la réaction $2H_2O_{ads}+h^+ \rightarrow HO° + H_3O^+$ participent également à la dégradation de microorganismes par acidification (dans ce cas, l'apparition des charges positives élémentaires h^+ sur la surface active est due à la mise en œuvre, à l'échelle réduite, du mécanisme 2.13).

Les échantillons appartenant aux séries améliorées ont été également testés selon le 3ème protocole dans différentes conditions de concentration bactérienne et de vitesse de passage. La durabilité de l'activité germicide a été également étudiée.

Le tableau 5.16 contient les résultats obtenus sur la capacité germicide de 6 produits à base de polymères appartenant aux séries améliorées.

Tableau 5.16. Activité germicide des échantillons composites élaborés en utilisant les supports en plastique aux formulations révisées (paramètres opératoires : temps de séjour ≈ 400 s ; concentration bactérienne ≈ 23.000 UFC/ml, quantité échantillon ≈ 60g)

	Efficacité (%)																
Code \ Jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$PC_1T_1M_1$	34	35	35	43		24	16	17									
$PC_3T_1M_1$					8												
$PC_3T_2M_1$							22										
$EC_2T_1M_3$																52	
$EC_1T_1M_3$									100		99	97	88				91
$EC_3T_4M_1$										97	99						

5.1.4. Mécanisme d'inhibition des microorganismes

L'efficacité d'inhibition de microorganismes sur les surfaces germicides fonctionnant à base de l'effet GPCL-S dépend beaucoup de l'intensité des échanges entre les microorganismes et leur environnement. Tant *Escherichia coli*, (bactérie gram négatif), que des micro-organismes plus résistants et bien protégés comme par exemple *Staphylococcus aureus* (bactérie gram positif) sont efficacement éliminés par ce type de surface (tableaux 5.14 et 5.15).

Par contre, la culture de *Legionella adelaidensis* appartenant, comme *Escherichia coli*, au groupe de bactéries gram négatif (faible protection par une monoparoi) manifeste, selon les résultats de tests réalisés par Protéus, une bonne résistance à l'attaque biocide, même par nos meilleurs échantillons germicides.

La différence principale entre *Escherichia coli* et *Legionella adelaidensis* est l'intensité de reproduction de ces deux espèces microbiennes. Dans des conditions propices (T = 37°C, milieu nutritif adapté, humidité suffisante), les cellules d'*Echerichia coli* se reproduisent approximativement toutes les 30 minutes, tandis que les cellules de *Legionella adelaidensis* se reproduisent toutes les 10 heures environ. Cette information nous permet de supposer que l'action germicide de nos produits composites s'effectue au moment de la reproduction des microorganismes quand les canaux de nutrition s'ouvrent d'avantage et quand les parois cellulaires deviennent moins épaisses.

Afin de vérifier cette hypothèse, des tests selon le protocole 3 ont été réalisés en circuit fermé à des températures différentes (les régimes thermiques ont été contrôlés à l'aide d'un cryostat permettant de maîtriser la température dans un large domaine de variation, incluant les températures négatives). Les essais ont été effectués à 4°C (limite thermique haute du régime d'anabiose quand les bactéries n'ont pas d'échange avec l'environnement) et à 37°C (régime thermique favorable, l'activité d'échange avec l'environnement est maximale). La concentration bactérienne dans les suspensions de test a été d'environ 32 000 UFC/ml (solution à 0,2 DO_{600},

diluée 10^3 fois). Le temps de séjour dans le filtre dynamique, a été choisi de telle façon qu'il soit supérieur à la période de division des bactéries (90 minutes pour une période d'environ 30 minutes entre les actes de division).

En accord avec l'hypothèse formulée, les résultats obtenus (figure 5.15) montrent que l'échantillon chimiquement modifié est actif seulement à 37°C, température où *Escherichia coli* devient active.

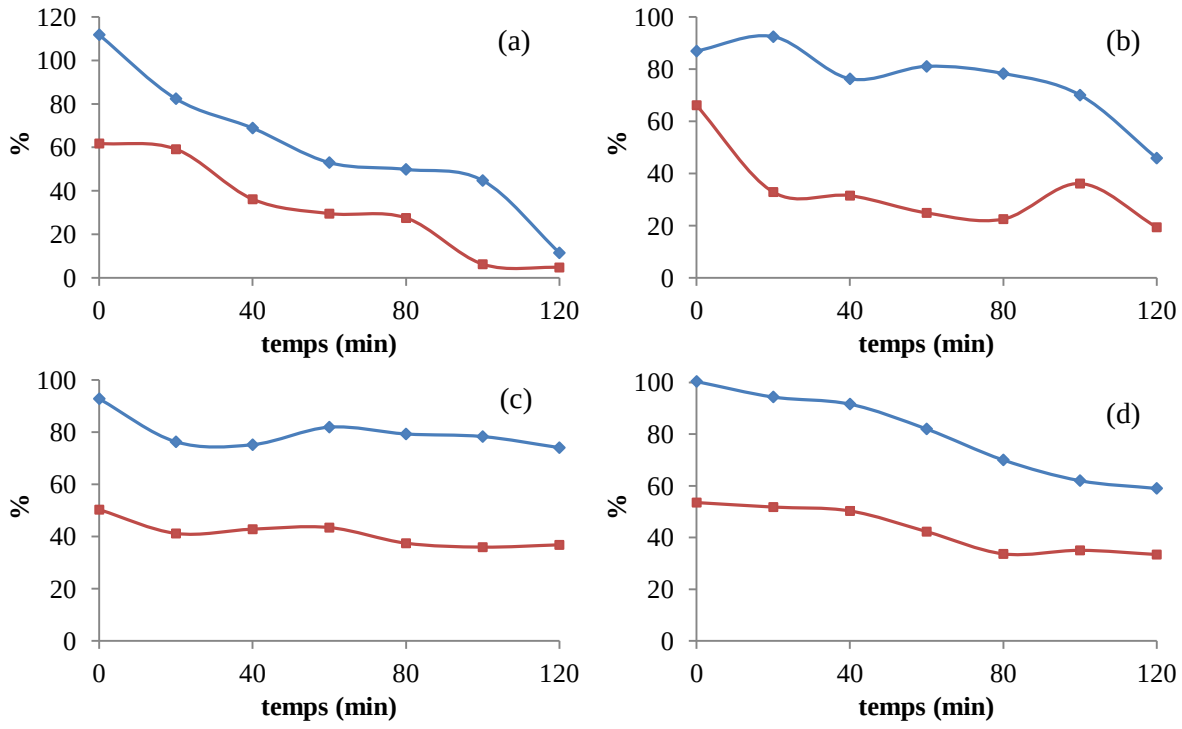


Figure 5.15 . Evolution au cours du temps de la concentration bactérienne (temps de séjour 90s, concentration initiale de la suspension bactérienne : ≈ 32 000 UFC/ml, masse échantillon 8g) : test blanc ((a) 4°C, (c) 37°C), échantillon $EC_1T_1M_3$ ((b) 4°C, (d) 37°C).

RECAPITULATIF DES RESULTATS MAJEURS OBTENUS.
CONTRIBUTIONS DANS LE DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES CONNAISSANCES SCIENTIFIQUES.
PERSPECTIVES DE RECHERCHE.

Les résultats les plus importants obtenus lors de la réalisation de ces travaux de thèse sont récapitulés ci-dessous dans l'ordre des chapitres du mémoire.

Chapitre 1. Une analyse détaillée de l'état de l'art dans le domaine des matériaux actifs à vocation photocatalytique a conduit à la création d'un schéma opérationnel permettant de présélectionner, selon neuf critères objectifs indépendants, les photocatalyseurs prometteurs. Appliqué à l'évaluation des produits « classiques » commercialisés sous la forme de nano-particules, ce schéma met en évidence plusieurs défaillances des photocatalyseurs commerciaux traditionnels. La même conclusion négative est obtenue lors de l'étude des caractéristiques des produits composites élaborés avec des phases actives photosensibles physiquement attachées aux supports (par exemple, par adhésion). Par contre, les matériaux composites, dont les composants photosensibles mal-ordonnés sont chimiquement attachés aux surfaces des supports manifestant des propriétés d'acides forts de Lewis, constituent le groupe des produits les plus intéressants pour une application. La méthode d'évaluation proposée peut être utilisée pour la prospection rapide des propriétés d'usage tant des nouveaux matériaux photocatalytiques que des produits actifs qui existent déjà sur le marché.

Chapitre 2. Trois paramètres principaux sont d'habitude contrôlés lors de la conceptualisation et de l'élaboration des produits photocatalytiques. Il s'agit des paramètres suivants :

- Cristallinité des composants photosensibles (degré, composition phasique) ;
- Surface spécifique des produits finis ;
- Dimension géométrique des éléments des composants photosensibles : taille moyenne des particules pour les produits constitués à 100% de matières (comme Degussa P25), taille moyenne d'agrégats de matières actives (ou épaisseur moyenne des couches de matières actives) pour les produits composites.

Nous considérons que cette liste des paramètres à contrôler est insuffisante. Pour la mise en œuvre de produits photocatalytiques prometteurs appartenant au groupe des générateurs sélectifs de porteurs de charge libres (GPCL-S) il s'avère également indispensable de procéder au contrôle fiable de trois paramètres complémentaires au minimum:

- Répartition surfacique des porteurs de charge libres (par exemple, par la méthode originale décrite dans [173] ;
- Acidité secondaire de surface due à la re-dissociation partielle des sites acides de Brönsted en sites basiques de Lewis (cf. schéma réactionnel 2.13) : plus la demi-réaction BA → LB se manifeste grâce à l'assistance d'un support accepteur, plus la capacité oxydante de la surface est forte (techniques de suivi de l'acidité secondaire de surfaces – la méthode de Tanabe et la méthode d'Hammet) ;
- Etat électronique des cations des composants photosensibles : la présence des cations prouve l'action positive provenant du support dans le sens permettant de promouvoir la demi-réaction BA → LB et donc de garantir l'existence sur la

surface des sites actifs recherchés (LB) en concentrations élevées (technique de suivi la plus adéquate – la spectroscopie XPS (ESCA)).

Chapitre 3. Ce chapitre concerne la partie méthodologique des travaux réalisés et ne contribue pas directement au développement de nouvelles connaissances scientifiques. Néanmoins, il convient d'évoquer le fait que plusieurs techniques physico-chimiques ont été appliquées dans la recherche présente. Les dix méthodes analytiques utilisées sont citées ci-dessous : chromatographie en phase gazeuse (GC), diffractométrie à rayons X (DRX), étude d'acidité de surface selon la technique de Tanabe, étude d'acidité de surface selon la technique d'Hammett, méthode de suivi de la répartition des porteurs de charge libres sur les surfaces d'échantillons solides, microscopie électronique à balayage couplée avec la spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (MEB-EDX), spectrométrie ICP, spectrophotométrie à transmission UV/Vis, spectroscopie à réflectance diffusée (DRS) et analyse thermogravimétrique - analyse thermique différentielle (ATG-ATD). A part ceux-ci, les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des techniques XPS (ESCA) et BET lors de la réalisation des travaux de thèse effectués précédemment au sein du centre LGEI de l'Ecole des Mines d'Alès dans le cadre de la thématique proche [173] sont utilisés dans la recherche actuelle en tant qu'éléments de référence. Deux nouveaux procédés permettant l'élaboration des produits germicides ont été développés (techniques SMLP et SCVD-AP). Une nouvelle formulation des supports en polymères synthétiques facilitant l'enrichissement de leurs surfaces en sites d'accueil de matières actives a été également inventée.

Chapitre 4. Un nouveau concept de création de photocatalyseurs composites appartenant au groupe GPCL-Sh^+ permettant leur exploitation durable dans les procédés stationnaires, sans désactivation de surfaces par des dépôts parasites et sans libération de produits oxygénés intermédiaires dans la phase gazeuse, est mis en application.

Ce concept est basé sur la prise en compte, simultanément, de huit paramètres d'état des photocatalyseurs composites dont les valeurs doivent être suivies et ajustées, par les moyens technologiques, à des niveaux optimum. Le tableau 6.1 regroupe les paramètres d'état à contrôler.

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4 ont également permis d'établir l'ensemble des paramètres opératoires de synthèse qui doivent être respectés lors du procédé d'élaboration des photocatalyseurs composites optimisés par la technique CVD-ML (ALD). Les trois principaux paramètres technologiques à contrôler sont les suivants :

- Température de synthèse ;
- Point de rosée du milieu gazeux ;
- Dilution du milieu gazeux (teneur en précurseurs volatils des composants photosensibles).

Lors de l'étude des procédés d'oxydation des composés organiques volatils (toluène C_7H_8 en tant que composé modèle) sur les surfaces d'échantillons composites appartenant au groupe GPCL-Sh^+, en comparaison avec le produit de référence Degussa P25, il a été démontré que les surfaces de contact utiles réellement engagées en interactions avec les milieux gazeux à

traiter sont considérablement moins importantes que les surfaces totales disponibles. Ce résultat confirme que les procédés d'oxydation photocatalytiques s'effectuent dans un régime cinétique entièrement contrôlé par la diffusion externe.

Tableau 6.1. Photocatalyseurs composites efficaces pour les procédés d'oxydation stationnaires : Paramètres d'état optimisés

N°	Paramètre	Etat optimal (valeur optimale)	Technique de contrôle
1	Cristallinité du (des) composant(s) photosensible(s)	Etat mal-ordonné, germes de cristallisation sont admis	DRX, DRS
2	Surface spécifique du produit	Modérée (quelques dizaines de m^2/g, de préférence)	BET
3	Morphologie du (des) composant(s) photosensible(s)	Couche parfaite chimiquement attachée au support	MEB
4	Dimension géométrique d'éléments du (des) composants photosensible(s)	Epaisseur moyenne de la couche ~100-150 nm	MEB
5	Type du support à appliquer	Support minéral poreux manifestant des propriétés de fort acide de Lewis	Calcul d'évaluation (cf. chapitre 2), références bibliographiques
6	Répartition surfacique des porteurs de charge libres	Dominance absolue des charges élémentaires positives (h^+)	Technique originale [4]
7	Acidité secondaire de surface du produit fini	Forte acidité secondaire due à la ré-dissociation intensive des sites acides de Brönsted	Méthode de Tanabe, méthode d'Hammet
8	Etat électronique de cations du (des) composant(s) photosensible(s)	Présence des cations en états d'oxydation les plus forts	XPS (ESCA)

Le fait que l'eau adsorbée sur les surfaces de photocatalyseurs devient considérablement plus ionisées que dans son état habituel près du pH = 7 a été aussi mis en évidence. Cet effet est lié à l'oxydation des radicaux HO^- sur les surfaces actives suivie de leur transformation en radicaux HO°. L'appauvrissement des milieux réactionnels surfaciques en radicaux hydroxyle HO^-, en état d'équilibre, provoque la dissociation progressive de molécules d'eau en formes ioniques ($H_2O_{ads} \leftrightarrow H^+_{ads} + HO^-_{ads}$).

<u>Chapitre 5</u>. Ce chapitre est consacré aux applications éventuelles des résultats de recherche. Deux applications majeures sont proposées :

1. Conditionnement de l'air dans des espaces clos avec les photocatalyseurs nanocomposites appartenant au groupe GPCL-Sh^+ (modèle d'un filtre dynamique pour un espace de 200 m^3) ;
2. Elaboration des matériaux germicides à base de polymères synthétiques dont le fonctionnement repose sur l'effet GPCL-Sh^+ (plusieurs prototypes industriels sont mis en œuvre).

L'application n° 2 fait l'objet d'un important contrat industriel réalisé en 2008-2010.

Les contributions majeures dans le développement de nouvelles connaissances scientifiques sont les suivantes :

- Révélation du fait que les photocatalyseurs composites fonctionnant selon le mécanisme GPCL-Sh^+, dont les surfaces manifestent les plus fortes acidités secondaires, disposent des meilleures capacités réactionnelles grâce à la re-dissociation forcée (sous action des supports accepteurs, schéma 2.13) des sites acides de Brönsted en sites basiques de Lewis étant les centres actifs des réactions d'oxydation ;
- Etablissement d'un lot de paramètres d'état pour les photocatalyseurs composites du groupe GPCL-Sh^+, dont le respect assure les meilleures conditions d'exploitation (8 paramètres principaux, cf. le tableau 6.1) ;
- Mise en évidence du fait que l'eau adsorbée sur la surface d'un produit photocatalytique se dissocie d'avantage sous l'irradiation lumineuse : dans les conditions de test appliquées lors de la réalisation de la recherche actuelle, la nouvelle constante de dissociation de l'eau *in situ* du procédé d'oxydation photocatalytique a été définie au niveau de 14,21 ;
- Nouveau équilibre entre la forme moléculaire et les formes ioniques de l'eau adsorbée sur un produit photocatalytique *in situ* du procédé d'oxydation entraîne l'acidification inévitable de la surface d'échantillon ($2H_2O \rightleftarrows H^3O^+_{ads} + OH^-$; $OH^- + h^+ \rightarrow HO°$; consommation des ions hydroxyle OH^- et accumulation des ions hydroxonium H_3O^+) ; cette acidification « dynamique » due au fonctionnement du produit dans le procédé d'oxydation peut contribuer, en même temps que l'action oxydante des radicaux HO°, aux performances germicides des photocatalyseurs ;
- Révision complète des paramètres opératoires de la technique CVD-ML (ALD) permettant l'obtention des photocatalyseurs composites de type GPCL-Sh^+ dont les paramètres d'état correspondent aux caractéristiques exigées (lot de 8 paramètres cités ci-dessus) ;
- Développement de nouvelles techniques de synthèse pour la mise en œuvre des produits germicides à base de polymères synthétiques.

Quant aux perspectives de la recherche actuelle, il paraît intéressant d'élargir le domaine d'utilisation des produits photocatalytiques développés à une application sous la lumière du jour (par dopage donneur de la phase photosensible, par exemple). A court terme, les principaux résultats acquis seront publiés dans une revue à comité de lecture de la catégorie A.

Liste des travaux scientifiques de R. GARBAN au 01/04/2011

1. Evstratov A., Guibal E., Chis C., Garban R., Sabourin L., Vincent T., Malygin A., Trifonov S., Degorce-Dumas J-R., *Feasibility study relative to an eventual application of ARMINES (LGEI) procedure for Megaplast products*, Rapport comprenant les résultats acquis en 2008, Convention de recherche Megaplast / ARMINES du 02 mai 2008, ENSTIMA, 40 p., annexe (2008), [Confidentiel].

2. Evstratov A., Garban R., Sabourin L., Roux J-C., Malygin A., Trifonov S., *Development of the prototype industrial product, the most adapted technique for its elaboration and technological design of a unitary production chain for Megaplast GmbH & Co. KG Society*, Rapport comprenant les résultats acquis en 2009-2010, Convention de recherche Megaplast / ARMINES du 27 juillet 2009, ENSTIMA, v.1, 67 p., annexe ; v.2, 15 p. (2010), [Confidentiel].

3. Chis C., Evstratov A., Garban R., Gaudon P., Taulemesse J.-M., *Supports accepteurs pour les nanocomposites photocatalytiques à base du dioxyde de titane : danger latent*, Congrès national français « Matériaux-2006 » (13 – 17 novembre 2006, Dijon, France), Programme Sci., p. 68 & article 12 pages, réf. CM-17-1199 sur CDRom (+ conférence).

4. Evstratov A.A., Garban R.V., Koshtyal Y.M., Malygin A.A., *Hole Selective Free Charge Carrier Nanocomposite Photogenerators as Alternative Materials for Oxidation Photocatalysis*, 4th National Conf. on Surface Chemistry and Nanotechnology, with foreign attendance (September 28 – October 04, 2009, Pskov Region – St.-Petersburg, Russia), Proceedings, p. 66-67 (+ oral presentation).

5. Garban R., Evstratov A., Taulemesse J.-M., Chis C., *Nanocomposite photocatalysts with optimal surface morphology for VOC stationary oxidation processes*, NanoThaïland Symposium 2010 (November 18 – 20, Convention Center, Thailand Science Park, Thailand), Scientific Program, p. 129, contribution P-EE-12 (poster communication & 4 pages article).

6. Chis C., Evstratov A., Garban R., Penaranda D., *Assainissement des systèmes de climatisation avec des matériaux composites d'une nouvelle génération*, 12ème Congrès ContaminExpert-2011 (14 – 17 mars 2011, Paris, France), Programme Sci., (présentation poster P03 du 16 mars 2011 & article 8 pages).

7. Evstratov A., Garban R., Méthode d'élaboration des photocatalyseurs composites supportés (PCCS) manifestant de fortes capacités d'oxydation en régime stationnaire, enveloppe Soleau déposée à l'INPI le 25/03/2011.

REFERENCES

[1] Renz C., Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren, Helvetica Chimica Acta 1921, 4(1): 961-968.

[2] Akira Fujishima, Kenichi Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature 1972, 238: 37-38.

[3] Akira Fujishima, Xintong Zhangb, Donald A. Tryk, TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 2008, 63: 515-582.

[4] Evstratov A., Chis C., Taulemesse J.M., Gaudon P., Peirano F., Revealing of a Particular Physical Mechanism of Disordered Photocatalytic Structure Functioning, 9th World Nanotechnology Conference NSTI Nanotech 2006, Proceedings, 1: 9-12.

[5] Evstratov A.A., Chis C., Malygin A.A., Taulemesse J.-M., Gaudon P., Vincent T., Free charge carrier repartition over the surface of photosensitive materials: Why and how to manage?, *Russian Journal of General Chemistry* 2008, 78(5): 1070-1080.

[6] Evstratov, A., Chis C., Amorphous composite structures for photocatalysis, European Patent 1848533, B 01 J 35/00, publié 31.10.2007.

[7] Lee Y., Chae J., Kang M., Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO_2 using a conventional sol–gel and solvothermal methods, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2010, 16: 609-614.

[8] Sharmaa G.D., Choudharyb V. S., M.S. Royb, Electrical and photovoltaic properties of devices based on PbPc–TiO_2 thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91: 1087-1096.

[9] Ashkarran A.A., Mohammadizadeh M.R., Superhydrophilicity of TiO_2 thin films using $TiCl_4$ as a precursor, Materials Research Bulletin 2008, 43: 522-530.

[10] Permpoon S., Houmard M., Riassetto D., Rapenne L., Berthomé G., Baroux B., Joud J.C., Langlet M., Natural and persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films, Thin Solid Films 2008, 516 : 957-966.

[11] Blake D. M., Maness Pin-Ching, Huang Zheng, Wolfrum Edward J., Huang Jie, Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, Separation and Purification Methods 1999, 28(1): 1-50.

[12] Pin-Ching Maness, Sharon Smolinski, Daniel M. Blake, Zheng Huang, Edward J. Wolfrum, William Jacoby, Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism, Applied and Environmental Microbiology 1999, 65 (9): 4094-4098.

[13] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C. R. Chimie* 2006, 9: 750-760.

[14] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007, 11: 401-425.

[15] Jia-Mu Huang, Yue-Xia Li, Guo-Dong Zhao and Xiao-Ping Cai, Photocatalytic degradation characteristic of amorphous TiO_2-W thin films deposited by magnetron sputtering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2006, 16: s280-s284.

[16] Jian Zoua, Jiacheng Gao, Fengyu Xie, An amorphous TiO_2 sol sensitized with H2O2 with the enhancement of photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 497: 420-427.

[17] Eufinger K., Poelman D., Poelman H., De Gryse R., G.B. Marin, *Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO_2 thin films, Applied Surface Science* 2007, 254: 148-152.

[18] Zhenyu Zhang, Paul A. Maggard, Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, $TiO_2 \cdot nH_2O$, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007, 186: 8-13.

[19] Lin Jung-Chou, Chen Jie, Suib Steven L., Cutlip Michael B., Freihaut James D., Recovery of Bromine from Methyl Bromide using amorphous MnO_X photocatalysts, *Journal of Catalysis* 1996, 161(2): 659-666.

[20] Zang Ling, Macyk Wojiciech, Lange Christian, Maier Wilhelm F., Antonius Christina, Meissner Dieter, Kisch Horst, Amorphous Microporous Titania Modified with Metal Chlorides as Photocatalysts for Detoxification and Charge Generation by Visible Light, *Chemistry European Journal* 2000, 6: 379-384.

[21] Shoji Masami, Air Cleaner, Japan Patent 2000334268, *Int. Cl. B 01 D 53/86, B 01 D 53/87, A 61 L 9/00, A 61 L 9/18,* 2000.

[22] Ogino E., Mori K., Kijima Y. *et al*, Multilayer Structure and Process for Producing the Same, European Patent 1 068 899 A1, *Int. Cl. B 01 J 35/00, B 01 J 37/34,* 2001.

[23] Yumoto H., Matsudo S., Akashi K., Photocatalytic Decomposition of NO_2 on TiO_2 Films Prepared by Arc Ion Plating, *Vacuum* 2002, 65: 509-514.

[24] Michel R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductors photocatalysis, *Chemical Reviews* 1995, 95: 69-96.

[25] Fox M.A., Selective formation of organic compounds by photoelectrosynthesis at semiconductor particles, *Topics in Current Chemistry* 1987, 142: 71-99.

[26] Grätzel M., Photoelectrochemical cells, Nature 2001, 414: 338-344.

[27] Hagfeldtt A., Gratzel M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem, Rev.* 1995, 95: 49-68.

[28] Skubal L.R., Meshkov N.K., Vogt M.C., Detection and identification of gaseous organics using a TiO2 sensor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 148: 103-108.

[29] Gnaser H., Orendorz A., Ziegler C., Rowlett E., Bock W., TOF-SIMS study of photocatalytic decomposition reactions on nanocrystalline TiO_2 films, *Applied Surface Science* 2006, 252: 6996-6999.

[30] Alfano O.M., Cabrera M.I., Cassano A.E., Photocatalytic Reactions involving hydroxyl radical attack; I. reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects, *Journal Of Catalysis* 1997, 172: 370-379.

[31] Gao Ruomei, Stark Johannes, Bahnemann Detlef W., Rabani Joseph, Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO_2 nanocrystallite layers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 148: 387-391.

[32] Peruchon L., Caractérisations des propriétés photocatalytiques des verres autonettoyants – corrélation entre paramètres physico-chimiques et activité photocatalytique, thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, 2007.

[33] Chis C., Evstratov A., Garban R., Gaudon P., Taulemesse J.-M., Supports accepteurs pour les nanocomposites photocatalytiques à base du dioxyde de titane : danger latent, *Congrès national français « Matériaux-2006 »* 68-80.

[34] Serpone N., Emeline A. V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy* 2002, 4: 91-131.

[35] Serpone N., Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 104: 1-12.

[36] Alammara T., Birknerb A., Shekhahb O., Mudring A.V., Sonochemical preparation of TiO_2 nanoparticles in the ionic liquid 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *Materials Chemistry and Physics* 2010, 120: 109-113.

[37] http://www.penntybio.com/cosm/dentifrice.htm .

[38] Vegas A., Mejía-López J., Romero A.H., Kiwi M., Santamaría-Péreza D., Baonza V.G., Structural similarities between Ti metal and titanium oxides: implications on the high-pressure behavior of oxygen in metallic matrices, *Solid State Sciences* 2004, 6: 809–814.

[39] Noailles L.D., Johnson C.S., Vaughey J.T., Thackeray M.M., Lithium insertion into hollandite-type TiO_2, *Journal of Power Sources* 1999, 81-82:259-263.

[40] http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html .

[41] Andersson Sten, Wadsley A. D., Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature* 1996, 211: 581-583.

[42] Sugiyama Kazumasa, Takeuchi Yoshio, The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600°C, *Zeitschrift fur Kristallographie* 1991, 194: 305-313.

[43] Cromer, D.T., Herrington, K., The structures of anatase and rutile, *Journal of the American Chemical Society* 1955, 77: 4708-4709.

[44] Meagher E. P., Lager G. A., Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *Can. Mineral.* 1979, 17: 77-85.

[45] Hay S.O., Obee T.N., Thibaud-Erkey C., The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 99: 435–441.

[46] [1.68] Gohin M., Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur, thèse Ecole Polytechnique, 2009.

[47] Zanella R., Giorgio S., Chae-Ho Shin, Henry C.R., Louis C., Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis* 2004, 222: 357–367.

[48] Zielińska A., Kowalska E., Sobczak J.W., Łąckab I., Gazdac M., Ohtanie B., Hupka J., A.Zaleska, Silver-doped TiO2 prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, Separation and Purification Technology 2010, 72: 309–318.

[49] Sankapal B. R., Sartale S.D., Lux-Steiner M. C., Ennaoui A., Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO2 anatase for large-area photon conversion, C. R. Chimie 2006, 9: 702–707.

[50] Aarthi T., Madras G., Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO_2, Catalysis Communications 2008, 9: 630–634.

[51] Dongjin Byun, Yongki Jin, Bumjoon Kim, Joong Kee Lee, Dalkeun Park, Photocatalytic TiO_2 deposition by chemical vapor deposition, *Journal of Hazardous Materials* 2000, B73: 199-206.

[52] Masayuki Okuya, Koji Nakade, Shoji Kaneko, Porous TiO_2 thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2002, 70: 425–435.

[53] Mungkalasiri J., Elaboration par DLI-MOCVD de dépôts nanocomposites TiO_2-M (M = Ag, Cu) et propriétés antibactériennes de ces surfaces solides, thèse Université de Touluse, 2009.

[54] Sarantopoulos C., photocatalyseurs a base de TiO_2 prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

[55] Childs, L. P., Ollis, D. F., Is Photocatalysis Catalytic, *Journal of Catalysis* 1980, 66(2): 383-390.

[56] Michel Boudart, Djéga-Mariadassou G., Kinetics of heterogeneous catalytic reactions, *N.J.: Princeton University Press* 1984.

[57] Shelimov B.N., Tolkachev N. N., Tkachenko O.P., Baeva G.N., Klementiev K.V., Stakheev A.Yu., Kazansky V. B., Enhancement effect of TiO_2 dispersion over alumina on the photocatalytic removal of NO_x admixtures from O_2–N_2 flow, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007, in press.

[58] Yuexiang Li, F. Wasgestian, Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO_2 by oxalic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, 112: 255-259.

[59] Carp O., Huisman C.L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 2004, 32: 33–177.

[60] Yaron Paz, Application ofTiO2 photocatalysis foairtreatment:Patents'overview, Applied CatalysisB:Environmental 2010, in press.

[61] Bilan des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en Ile-de-France (Données de référence de l'année 2005), Etude réalisée par AIRPARIF (www.airparif.asso.fr), 2010.

[62] http://www.airparif.asso.fr/emissions/emisidf.php .

[63] Kirchner S., J-F. Arenes, Cochet C., Derbez M., Duboudin C., Elias P., Gregoire A., Jédor B., Lucas J-P., Pasquier N., Pigneret M., Ramalho O., État de la qualité de l'air dans les logements français, *Environnement, Risques & Santé* 2007, 6(4).

[64] Gallego E., Roca X.,.Perales J.F, Guardino X., Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments, *Journal of Environmental Sciences* 2009, 21: 333-339.

[65] Busoon Sona, Patrick Breysseb, Wonho Yang, Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea, *Environment International* 2003, 29: 79-85.

[66] Monks P.S., Granier C., Fuzzi S., Stohl A., Williams M.L., Akimoto H., Amanni M., Baklanov A., Baltensperger U., Bey I., Blake N., Blake R.S., Carslawn K., Cooper O.R., Dentener F., Fowler D., Fragkou E., Frost G.J., Generoso S., Ginoux P., Grewet V., Guenther A., Hansson H.C., Henne S., Hjorth J., Hofzumahaus A., Huntrieser H., Isaksen I.S.A., Jenkin M.E., Kaiser J., Kanakidou M., Klimont Z., Kulmala M., Laj P., Lawrence M.G., Lee J.D., Liousse C., Maione M., McFiggans G., Metzger A., Mieville A., Moussiopoulos N., Orlando J.J., O'Dowd C.D., Palmer P.I., Parrish D.D., Petzold A., Platt U., Pöschl U.,. Prévôt A.S.H, Reeves C.E., Reimann S., Rudich Y., Sellegri K., Steinbrecher R., Simpson D., ten Brink H., Theloke J., van der Werf G.R., Vautard R., Vestreng V., Vlachokostas Ch., von Glasow R., Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmospheric Environment* 2009, 43: 5268-5350.

[67] Schlink U., Thiem A., Kohajda T., Richter M., Strebel K., Quantile regression of indoor air concentrations of volatile organic compounds (VOC), *Science of the Total Environment* 2010, 408: 3840–3851.

[68] Rufus D. Edwardsa, J. Jurvelina, K. Saarelad, M. Jantunena, VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment* 2001, 35: 4531-4543.

[69] Shaobin Wang, H.M. Ang, Moses O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environment International* 2007, 33: 694-705.

[70] Jia C., Batterman S., Godwin C., VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations, *Atmospheric Environment* 2008, 42: 2101-2116.

[71] Parra M.A., Elustondo D., Bermejo R., Santamaría J.M., Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO_2) in a medium size city in Northern Spain, *Science of the Total Environment* 2009, 407: 999-1009.

[72] Liu W., Zhang J., Zhang L., Turpin B.J., Weisel C.P., Morandi M.T., Stock T.H., Colome S., Korn L.R., Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United States, *Atmospheric Environment* 2006, 40: 2202-2214.

[73] Ede S., Infrared and photocatalytic studies of model bacterial species for water treatment, these Queensland University of Thechnology, 2006.

[74] http://www.drire.gouv.fr/bretagne/environnement/pano_20072008_4_Eau.pdf.

[75] Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 2009, 147: 1-59.

[76] www.jaots.net.

[77] Durán Herrera J.E., Development of a CFD-based model for the simulation of immobilized photocatalytic reactors for water treatment, these Universidad de Costa Rica, 2005.

[78] Lefèvre H., Pavillon G., Le Toullec A., Péquignot F., Jougla E., Mortalité par maladies infectieuses en France Situation actuelle et tendances évolutives, http://www.invs.sante.fr/publications/2005/snmi/pdf/mortalite_mi.pdf.

[79] Enquête nationale de prévalence des infections nosocomiales, Volume 1 – Méthodes, résultats, perspectives, Institut de Veille Sanitaire, Réseau d'Alerte, d'Investigation et de Surveillance des Infections Nosocomiales (Raisin), 2006

[80] Programme national de lutte contre les infections nosocomiales 2005-2008.

[81] Glaser A., The Ubiquitous Triclosan, A common antibacterial agent exposed, Pesticides and You Beyond Pesticides/National Coalition Against the Misuse of Pesticides, Vol. 24, N° 3, 2004.

[82] Dasong Lin, Qixing Zhou, Xiujie Xie, Yao Liu, Potential biochemical and genetic toxicity of triclosan as an emerging pollutant on earthworms (Eisenia fetida), *Chemosphere*, 2010.

[83] Ricart, M., Guasch, H., Alberch, M., Barcel´o, D., Bonnineau, C., Geiszinger, A., Farr´e, M., Ferrer, J., Ricciardi, F., Roman´ı, A.M., Morin, S., Proia, L., Sala, L., Sureda, D., Sabater, S., Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms, *Aquatic Toxicology* 2010, doi:10.1016/j.aquatox.2010.08.010.

[84] FengLiu, Guang-GuoYing, Li-HuaYang, Qi-XingZhou, Terrestrial ecotoxicological effects of the antimicrobial agent triclosan, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2009, 72: 86-92.

[85] Blake Daniel M., Maness Pin-Ching, Huang Zheng, Wolfrum Edward J., Huang Jie, Jacoby William A., Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods* 1999, 28(1): 1-50.

[86] Maness Pin-Ching, Smolinski Sharon, Blake Daniel M., Huang Zheng, Wolfrum Edward J., Jacoby William A., Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Applied And Environmental Microbiology* 1999, 65(9): 4094-4098.

[87] Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H., Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Let.* 1985, 29: 211-214.

[88] Fink D., Rojas-Chapana J., Petrov A., Tributsch H., Friedrich D., Kuppers U., Wilhelm M., Apel P.Y., Zrineh A., The "artificial ostrich eggshell" project: Sterilizing polymer foils for food industry and medicine, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006, 90: 1458-1470.

[89] Lee Jong Ho, Kang Misook, Choung Suk-Jin, Ogino Kenji, Miyata Seizo, Kim Moon-Sun, Park Jong-Yul, Kim Jin-Bae, The preparation of TiO_2 nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for Giardia lamblia, *Water Research* 2004, 38: 713-719.

[90] Xu Juan, Sun Yi, Huang Junjie, Chen Chunmei, Liu Guoyuan, Jiang Yan, Zhao Yaomin, Jiang Zhiyu, Photokilling cancer cells using highly cell-specific antibody – TiO_2 bioconjugates and electroporation, *Bioelectrochemistry* 2007, 71: 217-222.

[91] Wei Chang, Lin Wen-Yuan, Zaina Zulkarnain, Williams Nathan E., Zhu Kat, Krurlc Andrew P., Smith Russell L., Rajeshwar Krishnan, Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system, *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28: 934-938.

[92] Srinivasan C., Somasundaram N., Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO_2, *Current Science* 2003, 85(10): 1421-1438.

[93] Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A., Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *J. Mater. Res.* 1995, 10: 2842-2848.

[94] Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J., Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2005, 172: 27-34.

[95] http://www.travaux.com/dossier/fenetres-vitrages/20/Vitrage-de-fenetre-:-des-innovations-incroyables-mais-vraies.html.

[96] http://www.saint-gobain.com/fr/groupe/innovations-et-recherche/nouveaux-produits/bioclean.

[97] http://www.pilkington.com/international+products/activ/default.htm.

[98] Lee Sang Gi, Lee Sangwha, Lee Ho-In, Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as a hole scavenger, *Applied Catalysis A: General* 2001, 207: 173-181.

[99] Wu Nae-Lih, Lee Min-Shuei, Enhanced TiO_2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 2004, 29: 1601-1605.

[100] Sayama K., Arakawa H., Significant effect of carbonate addition on stoichiometric photodecomposition of liquid water into hydrogen and oxygen from platinum-titanium (IV) oxide suspension, *Journal of the Chemical Society. Chemical communications* 1992, 2: 150-152.

[101] Koca Atif, Sahin Musa, Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfde/sulfte solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 2002, 27: 363-367.

[102] Bamwenda Gratian R., Arakawa Hironori, The photoinduced evolution of O_2 and H_2 from a WO_3 aqueous suspension in the presence of Ce^{4+}/Ce^{3+}, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2001, 70: 1-14.

[103] Abe R., Sayama K., Domen K., Arakawa H., A new type of water splitting system composed of two different TiO_2 photocatalysts (anatase, rutile) and a IO_3^-/I^- shuttle redox mediator, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 344: 339-383.

[104] Lee Koo, Nam Woo Seok, Han Gui Young, Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1: Parameter study, *International Journal of Hydrogen Energy* 2004, 29: 1343-1347.

[105] Lunawat Pooja S., Senapati Satyajyoti, Kumar Rajiv, Gupta Narendra M., Visible light-induced splitting of water using CdS nanocrystallites immobilized overwater-repellant polymeric surface, *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32: 2784-2790.

[106] Hwang Dong Won, Kim Hyun Gyu, Jang Jum Suk, Bae Sang Won, Ji Sang Min, Lee Jae Sung, Photocatalytic decomposition of water-methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation, *Catalysis Today* 2004, 93-95: 845-850.

[107] Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo Banumathi, Bahnemann D.W., Murugesan V., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst, *Water Research* 2004, 38: 3001-3008.

[108] Miyauchi Masahiro, Nakajima Akira, Fujishima Akira, Hashimoto Kazuhito, Watanabe Toshiya, Photoinduced surface reactions on TiO2 and SrTiO3 films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity, *Chem. Mater.* 2000, 12(1): 3-5.

[109] Miyauchi Masahiro, Nakajima Akira, Watanabe Toshiya, Hashimoto Kazuhito, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 2002, 14(6): 2812-2816.

[110] Yang Tien-Syh, Shiu Ching-Bin, Wong Ming-Show, Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation, *Surface Science* 2004, 548: 75-82.

[111] Janczarek Marcin, Hupka Jan, Kisch Horst, Hydrophilicity of TiO_2 exposed to UV and Vis radiation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2006, 40: 287-292.

[112] http://www.thep-center.org/src/article_edu_e.php?article_edu_id=8.

[113] http://www.agc-solar.com/news-events/photo-gallery/glass-products.html.

[114] Tahiri Halima, Serpone Nick, Le van Mao Raymond, Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996, 93: 199-203.

[115] Malato S., Blanco J., Campos A., Cáceres J., Guillard C., Herrmann J.M., Fernández-Alba A.R., Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 42: 349-357.

[116] Zielinska Beata, Grzechulska Joanna, Grzmil Barbara, Morawski Antoni W., Photocatalytic degradation of reactive Black 5 a comparison between TiO_2-Tytanpol A11 and TiO_2-Degussa P25 photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 35: L1-L7.

[117] Mehrvar M., Anderson W. A, Moo-Young M., Comparison of the photoactivities of two commercial titanium dioxide powders in the degradation of 1,4-dioxane, *International Journal of Photoenergy* 2002, 4: 141-146.

[118] Evonik Indusries : Degussa Company official site, Germany : http://www.degussa.com/degussa/en/

[119] Janus M., Morawski A.W., New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 75: 118-123.

[120] Sun Bo, Smirniotis Panagiotis G., Interaction of anatase and rutile TiO_2 particles in aqueous photooxidation, *Catalysis Today* 2003, 88: 49-59.

[121] [Qourzal S., Barka N., Tamimi M., Assabbane A., Nounah A., Ihlal A., Ait-Ichou Y., Sol–gel synthesis of TiO_2–SiO_2 photocatalyst for β-naphthol photodegradation, *Materials Science and Engineering* 2009, C 29: 1616-1620.

[122] Gianmario M., Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behavior, *Applied Catalysis A: General* 2000, 200: 275-285.

[123] Di Paola A., Cufalo G., Addamo M., Bellardita M., Campostrini R., Ischia M., Ceccato R., Palmisano L., Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of $TiCl_4$ in aqueous chloride solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2008, 317: 366-376.

[124] Chanhoi Kim, Moonjung Choi, Jyongsik Jang, Nitrogen-doped SiO_2/TiO_2 core/shell nanoparticles as highly efficient visible light photocatalyst, *Catalysis Communications* 2010, 11: 378-382.

[125] Bian L., Song M., Zhou T., Zhao X., Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO_2, *Journal Of Rare Earths* 2009, 27(3): 461.

[126] Wan L., Li J.F., Feng J.Y., Sunb W., Mao Z.Q., Anatase TiO_2 films with 2.2 eV band gap prepared by micro-arc oxidation, *Materials Science and Engineering* 2007, B 139: 216-220.

[127] Serrano E., Rus G., García-Martínez J., Nanotechnology for sustainable energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, 13: 2373-2384.

[128] Xuejun Quan, Qinghua Zhao, Huaiqin Tan, Xuemei Sang, FupingWang, Ya Dai, Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol–gel process, *Materials Chemistry and Physics* 2009, 114: 90-98.

[129] Chao Liu, Xinhu Tang, Cehui Mo, Zhimin Qiang, Characterization and activity of visible-light-driven TiO2 photocatalyst codoped with nitrogen and cerium, *Journal of Solid State* Chemistry 2008, 181: 913-919.

[130] Ji-Jun Zou, Chao Chen, Chang-Jun Liu, Yue-Ping Zhang, You Han, Lan Cui, Pt nanoparticles on TiO2 with novel metal–semiconductor interface as highly efficient photocatalyst, Materials Letters 2005, 59: 3437-3440.

[131] Iliev V., Tomova D., Rakovsky S., Eliyas A., Li Puma G., Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010, 327: 51-57.

[132] He J., Cai Q.Z., Zhu D., Luo Q., Zhang D.Q., Li X.W., Zhao X., Sun W., In-situ preparation of WO_3/TiO_2 composite film with increased photo quantum efficiency on titanium substrate, *Current Applied Physics* (2010), in press.

[133] Chen Shifu, Chen Lei, Gao Shen, Cao Gengyu, The preparation of coupled SnO_2/TiO_2 photocatalyst by ball milling, *Materials Chemistry and Physics* 2006, 98: 116-120.

[134] Chen Shifu, Zhao Wei, Liu Wei, Zhang Sujuan, Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO_2, *Applied Surface Science* 2008, 255: 2478-2484.

[135] Ruilai Liua, Huiyan Ye, Xiaopeng Xiong, Haiqing Liu, Fabrication of TiO_2/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property, *Materials Chemistry and Physics* 2010, 121: 432-439.

[136] Cheng-Fang Lin, Chung-Hsin Wu, Zong-Nan Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2, WO_3, SnO_2, TiO_2/WO_3 and TiO_2/SnO_2 systems, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 154: 1033-1039.

[137] Michel R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductors photocatalysis, *Chemical Reviews* 1995, 95: 69-96.

[138] Kim Seoung-Hyun, Ngo Huu Hao, Shon H.K., Vigneswaran S., Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon, *Separation and Purification Technology* 2008, 58: 335-342.

[139] Anthony Y. Ku, Seth T. Taylor, William J. Heward, Lauraine Denault, Sergio M. Loureiro, Heterogeneous mesoporous oxides grown in porous anodic alumina, *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 88: 214-219.

[140] Zhe Ding, Xijun Hu, Po L. Yue, Gao Q. Lu, Paul F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today* 2001, 68: 173-182.

[141] Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxo-acetate polymers, *Materials Research Bulletin* 1990, 25(12): 1519-1529.

[142] Sun Z., Wolkenhauer M., Bumbu G.G., Kim D.H., Gutmann J.S., GISAXS investigation of TiO2 nanoparticles in PS-b-PEO block-copolymer films, *Physica B* 2005, 357: 141-143.

[143] González-García N., Ayllón J. A., Doménech X., Peral J., TiO_2 deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide, *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 52: 69-77.

[144] Dor S., Rühle S., Ofir A., Adler M., Grinis L., Zaban A., The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO_2 nanoparticle agglomerates, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2009, 342: 70-75.

[145] Malygin A.A., The molecular layering method as a basis of chemical nanotechnology, *In Book: Natural Microporous Materials in Environmental Technology: Kluwer Academic Publishers* 1999, 487-495.

[146] Lim B. S., Rahtu A., Gordon R.G., Atomic layer deposition of transition metals, *Nature Publishing Group* 2003, 2: 749-754.

[147] Riikka Puurunen, Preparation by atomic layer deposition and characterisation of catalyst supports surfaced with aluminium nitride, *Industrial Chemistry Publication Series* 2002, 13: 1-78.

[148] Kyeong Youl Jung, Seung Bin Park, Photoactivity of SiO_2/TiO_2 and ZrO_2/TiO_2 mixed oxides prepared by sol–gel method, *Materials Letters* 2004, 58: 2897- 2900.

[149] Yumoto H., Matsudo S., Akashi K., Photocatalytic decomposition of NO_2 on TiO_2 films prepared by arc ion plating, *Vacuum* 2002, 65: 509-514.

[150] Ying Ma, Jian-bin Qiu, Ya-an Cao, Zi-shen Guan, Jian-nian Yao, Photocatalytic activity of TiO_2 films grown on different substrates, *Chemosphere* 2001, 44: 1087-1092.

[151] Never Kaliwoh, Jun-Ying Zhang, Ian W. Boyd, **2**Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol–gel processing using 172 nm excimer lamps, *Surface and Coatings Technology* 2000, 125: 424-427.

[152] Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Lecheng Lei, Preparation of anatase TiO2 supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods, *Applied Catalysis A: General* 2005, 282: 285-293.

[153] Martin Karches, Marcus Morstein, Philipp Rudolf von Rohr, Roberto L. Pozzo, José L. Giombi, Miguel A. Baltanás, Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination, *Catalysis Today* 2002, 72: 267-279.

[154] Stamate Marius D., Dielectric properties of TiO_2 thin films deposited by a DC magnetron sputtering system, *Thin Solid Films* 2000, 372: 246-249.

[155] Zhang Jun-Ying, Boyd Ian W., Thin tantalum and tantalum oxide films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 2000, 168: 234-238.

[156] Pingfeng Fu, Yong Luan, Xuegang Dai, Preparation of activated carbon fibers supported TiO_2 photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, 221: 81-88.

[157] Hiromi Yamashita , Hiroyuki Nose, Yasutaka Kuwahara, Yoshikatsu Nishida, Shuai Yuan, Kohsuke Mori, TiO_2 photocatalyst loaded on hydrophobic Si3N4 support for efficient degradation of organics diluted in water, *Applied Catalysis A: General* 2008, 350: 164-168.

[158] Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Lecheng Lei, Preparation of an Ag–TiO_2 photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, *Materials Chemistry and Physics* 2005, 91: 73-79.

[159] Li Zhang, Yongfa Zhu, Yu He, Wei Li, Hongbin Sun, Preparation and performances of mesoporous TiO_2 film photocatalyst supported on stainless steel, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40: 287-292.

[160] Lianfeng Zhang a, Tatsuo Kanki , Noriaki Sano a, Atsushi Toyoda, Development of TiO_2 photocatalyst reaction for water purification, *Separation and Purification Technology* 2003, 31: 105-110.

[161] Ren-De Suna, Akira Nakajima, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO_2 thin film photocatalysts—catalytic activity, deactivation, and regeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003, 154: 203-209.

[162] Liu S.X., Chen X.Y., Chen X., A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 143: 257-263.

[163] Portela R., Sánchez B., Coronado J.M., Candal R., Suárez S., Selection of TiO_2-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H_2S removal, *Catalysis Today* 2007, 129: 223-230.

[164] Rajeshwar K., Photochemical strategies for abating environmental pollution, *Chemistry and Industry Magazine* 1996, 17: 454-458.

[165] Galvez Julian Blanco, Rodriguez Sixto Malato, Solar detoxification, *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* 2003, 1-237.

[166] Kikuchi Y., Sunada K., Iyota T. et al., Photocatalytic bacterial effect of TiO_2 thin films : dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A : Chemistry 106 (1997) pp. 51-56

[167] Coronado J.M., Zorn M.E., Tejedor-Tejedor I., Anderson M.A., *Photocatalytic Oxydation of Ketons in the Gas Phase over TiO_2 Thin Films : a Kinetic Study on the Influence of Water Vapor*, Applied Catatysis, B : Environnemental 43 (2003), pp. 329 – 344)].

[168] Lin Jung-Chou, Chen Jie, Suib Steven L., Cutlip Michael B., Freihaut James D., Recovery of Bromine from Methyl Bromide using amorphous MnOX photocatalysts, Journal of Catalysis 1996, 161(2): 659-666.

[169] Zang Ling, Macyk Wojiciech, Lange Christian, Maier Wilhelm F., Antonius Christina, Meissner Dieter, Kisch Horst, Amorphous Microporous Titania Modified with Metal Chlorides as Photocatalysts for Detoxification and Charge Generation by Visible Light, Chemistry European Journal 2000, 6: 379-384.

[170] Shoji Masami, Air Cleaner, Japan Patent 2000334268, Int. Cl. B 01 D 53/86, B 01 D 53/87, A 61 L 9/00, A 61 L 9/18, 2000.

[171] Ogino E., Mori K., Kijima Y. et al, Multilayer Structure and Process for Producing the Same, European Patent 1 068 899 A1, Int. Cl. B 01 J 35/00, B 01 J 37/34, 2001.

[172] Yumoto H., Matsudo S., Akashi K., Photocatalytic Decomposition of NO2 on TiO2 Films Prepared by Arc Ion Plating, *Vacuum* 2002, 65: 509-514.

[173] Chis C., 2008, Générateurs nanocomposites sélectifs de porteurs de charge libres pour les applications environnementales, thèse *Institute National de Science Appliquées de Lyon, 2008.*

[174] Portier J., Poizot P., Tarascon J.-M., Campet G., Subramanian M.A., Acid–base behavior of oxides and their electronic structure, *Solid State Sciences* 2003, 5: 695-699.

[175] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, 1993-1994, CRC Press Inc.

[176] http:// www.webelements.com/

[177] Campet G., Portier J, Subramanian M, Electronegativity versus Fermi energy in oxides: the role of formal oxidation state, *Materials Letters* 2004, 58(3-4): 437-438.

[178] Portier J., Poizot P., Tarascon J.-M., Campet G., Subramanian M.A., Acid-base behavior of oxides and their electronic structure, *Solid State Sciences* 2003, 5: 695-699.

[179] Subrahmanyam A., Barik U.K., Studies of electrical properties at reactive DC magnetron sputtered indium-doped silver oxide thin films: the role of oxygen, *Physica* (B) 2007, 391: 54-58.

[180] Veerabhadra Rao A., Srinivasa Reddy M., Ravi Kumar V., Veeraiah N., Dielectric dispersion in $PbO-PbF_2-B_2O_3$ glass system doped with Cr_2O_3, *Indian journal of pure & applied physics* 2007, 45(11): 926-934.

[181] Weiping Zhang, Xiuwen Han, Xiumei Liu, Xinhe Bao, Characterization of the acid sites in dealuminated nanosized HZSM-5 zeolite with the probe molecule trimethylphosphine, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical* 2003, 194(1-2): 107-113.

[182] Chukin G. D., Kulikov A. S., Sergienko S. A., Nature of Lewis acidity in H-zeolites, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 1985, 27(2): 287-291.

[183] Rajeshwar K., Photochemical strategies for abating environmental pollution, *Chemistry and Industry Magazine* 1996, 17: 454-458.

[184] Evstratov A., Silices modifiées en sorption, catalyse et chromatographie, Red. En chef, G.V. Lisitchkine, Khimiya, Moscou, 1986, 248 p. (en russe).

[185] Nalan Tekin, Mustafa Cebe, Çelik Tarımcı, Polarizabilities and dipole moments of benzaldehyde, benzoic acid and oxalic acid in polar and nonpolar solvents, *Chemical Physics* 2004, 300: 239-246.

[186] Kirchnerova J., Herrera Cohen M.-L., Guy C., Klvana D., Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO_2 (Hombicat UV100 and Degussa P25), *Applied Catalysis A: General* 2005, 282: 321-332.

[187] Zhe Ding, Xijun Hub, Yue Po L., Lu Gao Q., Greenfield P.F., Synthesis of anatase TiO2 supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today* 2001, 68: 173-182.

[188] Maolin Zhang, Taicheng An, Jiamo Fu, Guoying Sheng, Xinming Wang, Xiaohong Hu, Xuejun Ding, Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO2/SiO2 photocatalyst using a fluidized bed reactor, *Chemosphere* 2006, 64: 423-431.

[189] Tanabe K., Solid acids and bases, *Academic press* 1970, 183.

[190] http://frenaud.com/Terminale%20S/indicateurs_colores.htm.

[191] Uvarov V., Popov I., Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Materials Characterization* 2007, 58: 883-891.

[192] Burton A.W., Ong K., Rea T., Chan I.Y., On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 117: 75-90.

[193] Brunauer S., Emmett P. H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc. 1938, 60:* 309-319.

[194] Hotsenpiller P.A. Morris, Bolt J.D., Farneth W.E., Lowekamp J.B., Rohrer G.S., The orientation dependence of photochemical reactions on TiO2 surfaces, *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102(38): 3216-3242.

[195] Lowekamp J.B., Rohrer G.S., Hotsenpiller P.A. Morris, Bolt J.D., Farneth W.E., The Anisotropic Photochemical Reactivity of Bulk TiO2 Crystals, *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102: 7323-27.

[196] Vanysek Petr, *Handbook of Chemistry and Physics* 2006, 87th Edition, Electrochemical Series, Chemical Rubber Company.

[197] Bard A. J., Parsons R., Jordan J., Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker Inc Edition, 1985, p.833.

[198] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Toluene-from-xtal-3D-balls.png?uselang=fr

[199] http://fr.wiktionary.org/wiki/Fichier:Acetone-3D-vdW.png

[200] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1,2-dichloroethane-anti-side-3D-balls.png

[201] Textile fabrics – Determination of antibacterial activity – agar diffusion plate test. International Standard ISO, 20645, 2004.

[202] La Verne J.A., The production of OH radicals in the radiolysis of water with He^4 ions, *Radiation Research* 1989, 118: 201-210.

[203] Rudolph R., Franke K.P., Miessner H., Determination of OH radical concentration in dielectric barrier discharges by CO oxidation, *The 8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry* 2002, Proceedings.

[204] Garban R., Evstratov A., Taulemesse J.-M., Chis C., Nanocomposite photocatalysts with optimal surface morphology for VOC stationary oxidation processes, *NanoThaïland Symposium* 2010, Scientific Program, p. 129, contribution P-EE-12 (poster communication).

[205] Page K., Photocatalytic thin films. Their characterisation and antimicrobial properties, these University College London, 2009.

[206] Evstratov A. A, Pomerantsev V. M., Tubolkin A. F., Catalyseurs oxydes pour l'élimination des impuretés facilement polymérisables des effluents gazeux, *Russ. Kinet. Catal* 1988, 29(5): 1155-1161 (en russe).

[207] Evstratov A., Incinération économique de composés organiques volatils (COV) à l'aide des catalyseurs d'oxydes aux propriétés superficielles optimisés, *Récents Progrès en Génie des Procédés* 2001, V15 :309.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Răzvan Vasile GÂRBAN

SUPPORTED INTERACTIVE NANOCOMPOSITES AS CONTEMPORARY PHOTOCATALYSTS AND GERMICIDAL MATERIALS: CONCEPTS AND APPLICATIONS

Speciality: Environmental Sciences and Engineering

Keywords: photocatalysis, nanocomposites, VOC, biocidal action

Abstract:

The current research is undertaken in the context of the complete reconsideration of the supported composite photocatalysts (SCPC) chemical design and elaboration principles in order to improve their reaction capacities, to assure the sustainability of their action in time and to resolve the secondary pollution problem for the media to treat. This work enabled the implementation of a new model of interactive SCPC in which the photosensitive components occur in a strong chemical interaction with their supports belonging to the Lewis acid group. This feature provides the developed products with high selectivity, allows them to function in the stationary conditions, avoids the secondary pollution effect and guarantees the photocatalytic performance comparable with the one of the reference industrial photocatalyst Degussa P25.

An important scientific knowledge on the role of the surface acidity in the photocatalytic action and on the dissociation state of the water adsorbed over the photocatalyst's surface *in situ* of the oxidation process was acquired. Apart from this, a set of eight main parameters ensuring the best SCPC operation properties was established.

The developed SCPC are forecasted to be firstly applied in the photocatalytic VOC oxidation processes. For instance, they can be used as photocatalytic filter filling conceived for indoor air conditioning. A prototype of such filter capable to treat 50 m^3/h of air, having modest energy consumption (4.8 W/m^3 of air to treat) and supposed to be in function 24 hours/day, was designed.

A new composite material with germicidal properties elaborated using synthetic polymer supports, whose development was carried out in the framework of the acquired knowledge, also constitutes a subject of the applications part of this thesis.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Răzvan Vasile GÂRBAN

NANOCOMPOSITES INTERACTIFS SUPPORTES EN TANT QUE PHOTOCATALYSEURS CONTEMPORAINS ET MATERIAUX GERMICIDES : CONCEPTS ET APPLICATIONS

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

Mots clefs : photocatalyse, nanocomposites, COV, action biocide

Résumé :

La recherche actuelle est entreprise dans l'optique de la révision complète du design chimique et des principes d'élaboration des photocatalyseurs composites supportés (PCCS) afin d'améliorer considérablement leurs capacités réactionnelles, la durabilité de leur action en temps et de résoudre le problème de pollution secondaire des milieux à traiter. Les travaux effectués ont permis la mise en œuvre d'un nouveau modèle de PCCS interactifs dont les composants photosensibles sont en fortes interactions chimiques avec leurs supports appartenant au groupe d'acides de Lewis. Cette particularité assure une grande sélectivité d'action des produits développés, leur fonctionnement durable en régime stationnaire, évite la pollution secondaire des effluents à traiter et garanti une performance photocatalytique comparable à celle du produit de référence Degussa P25.

Les travaux réalisés ont permis d'acquérir de nouvelles connaissances scientifiques importantes concernant le rôle de l'acidité de surface dans la performance photocatalytique et l'état de dissociation de l'eau adsorbée sur la surface d'un photocatalyseur *in situ* des procédés d'oxydation. De plus, un ensemble de huit paramètres principaux assurant les meilleures conditions d'exploitation des PCCS a été établi.

Les PCCS développés doivent être appliqués, tout d'abord, au domaine de l'incinération photocatalytique des COV. Par exemple, ils peuvent servir de garnissage des filtres photocatalytiques conçus pour le conditionnement de l'air intérieur. Un prototype de filtre dynamique fonctionnant 24h/24h, capable de traiter 50 m^3/h de l'air avec une consommation d'énergie modérée (4,8 W/m^3 d'air), est mis en œuvre.

Un nouveau type de matériaux composites à vocation germicide à base de polymères synthétiques, dont le développement a été réalisé grâce à l'ensemble des connaissances acquisses, fait également l'objet de la partie applications de ces travaux de thèse.