



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE PAUL VERLAINE DE METZ
Ecole doctorale « Synthèses, Expériences, Simulations, Applications : de la Molécule aux
Edifices Supramoléculaires »
LABORATOIRE DE CHIMIE ET METHOLOGIE POUR L'ENVIRONNEMENT

**Développement et validation d'un test pour déterminer les
propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes :
application aux couches minces de TiO₂**

THESE
Présenté par

GHAZZAL Mohamed Nawfal

Devant l'Université Paul Verlaine de Metz
Pour l'obtention de titre de

Docteur de l'U.P.V.M
Spécialité : Chimie, Chimie-physique

Soutenue publiquement le 25 Mars 2008 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **Mme. Valérie KELLER-SPITZER** Chargée de Recherche
Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse - Strasbourg

M. Jean- Marc CHOVELON Professeur
Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement – Lyon I

Examineurs: **M. Jean-Victor WEBER** Professeur
Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement – Metz

M. Alain BILLARD Professeur
*Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces –
Belford-Mombeliard*

Directeurs : **M. Didier ROBERT** HDR. Maître de Conférences
Laboratoire de Chimie et Méthologie pour l'Environnement - Metz

M. Nouari CHAOUI Maître de Conférences
Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser - Metz

A mes parents, ma sœur et mes frères

A ma petite fleur

“On ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en sait pas l'histoire”

Auguste Comte

“Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin”

Erwin Chargaff

“La science sans religion est boiteuse, la religion sans science est aveugle”

Albert Einstein

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement, à l'Université Paul Verlaine de Metz. Je remercie son directeur, Monsieur **Philippe BURG**, de m'y avoir accueilli.*

*Je tiens à exprimer ma grande gratitude à M. **Didier ROBERT**, Maître de conférence habilité à diriger les recherches au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement à l'Université Paul Verlaine de Metz, pour l'opportunité qu'il m'a offerte en me proposant cette étude et d'avoir dirigé très judicieusement ce travail.*

*Que M. **Nouari CHAOUI**, Maître de conférence au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser à l'université Paul Verlaine, trouve l'expression de mes plus sincères remerciements pour avoir assuré le suivie et le bon déroulement du sujet. Toutes ces compétences, ses qualités humaines et son optimisme m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré au cours de la phase finale de la rédaction de ce manuscrit.*

*Que Mme **Valérie KELLER-SPITZER** chargée de Recherche au laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse UMR 7515 CNRS à l'université Louis Pasteur et M. Pr. **Jean-Marc CHOVELON** de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon UMR-CNRS 5256, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour le temps consacré à la correction de ce manuscrit en acceptant d'en être les rapporteurs et aussi de prendre part au jury.*

*Je tiens à remercier M. P. **Jean-Victor WEBER** du Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement de l'Université Paul Verlaine de Metz et M. P. **Alain BILLARD** du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je remercie M. **Alain KOCH** ingénieur de recherche au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement pour son aide précieuse, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je remercie M. **Philippe KLEIN (PLASTINOV)** et les Membres du Lycée professionnel Charles July de leur aide précieuse dans la réalisation de la cellule photocatalytique, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Je remercie également Messieurs **E. AUBRY** du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy et M. **A. EN NACIRI** Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, pour les analyses de DRX, MEB et ellipsométrie, ainsi que les membres du laboratoire LCME qui ont pu participer de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Je ne saurais comment remercier ma famille de m'avoir soutenu durant toute la durée de ces trois années. Tout d'abord je remercie mon père (**SEDDIK**) de m'avoir fait l'honneur et le privilège d'assister à ma thèse. Merci à ma mère (**NAJET**) dont les prières, la tendresse et le soutien morale m'ont été très précieuses. Mille merci à ma sœur (**NAJOUA**) qui à toujours été là pour moi, merci pour son soutien morale et financier. Merci à mon frère (**MOKHTAR**) d'avoir été toujours là aussi bien dans les moments joyeux que dans les moments difficiles. Merci à mon petit frère **BOUBKER** de m'avoir soutenue et encouragée. Je remercie aussi M. **BARGACHE** et Ma tante **FATIHA** pour leurs encouragements. Merci à mon ami **ASAKKAK**, de son soutien dans les plus mauvais moments de ses trois années. Je ne saurais clôturer ces remerciements sans évidemment remercier **GHISLAINE**, celle qui a toujours été là pour moi, et dont le soutien morale et financier a contribué en grande partie à la réalisation de cette thèse, merci aussi à sa famille de leur gentillesse.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	- 1 -
CHAPITRE I-BIBLIOGRAPHIE	- 5 -
I.1 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	- 6 -
I.1.1 Principe.....	- 6 -
I.1.2 Mécanismes d'oxydation et de réduction photocatalytique	- 8 -
I.2 MECANISME D'OXYDATION PAR PHOTOSENSIBILISATION	- 9 -
I.3 CINETIQUE DE REACTION PHOTOCATALYTIQUE	- 10 -
I.4 EFFET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	- 12 -
I.4.1 Effet du pH	- 12 -
I.4.2 Épaisseur du film.....	- 14 -
I.4.3 Effet de transfert de masse	- 16 -
I.4.4 Effet de la concentration en oxygène	- 17 -
I.4.5 Effet de la température	- 19 -
I.4.6 Effet de la concentration initiale en polluant	- 19 -
I.4.7 Effet de l'éclairement	- 20 -
I.5 FACTEURS LIMITANT LES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DE TiO ₂	- 21 -
I.5.1 L'absorption de l'énergie solaire.....	- 21 -
I.5.2 La perte de charges produites.....	- 21 -
I.5.3 L'empoisonnement des couches de TiO ₂ par la diffusion d'ions métalliques	- 23 -
I.5.3.1 Mécanisme de Diffusion	- 23 -
I.5.3.2 Cas particulier de la diffusion dans le verre.....	- 24 -
I.5.3.3 Diffusion dans les matériaux polycristallins	- 24 -
I.6 LES SURFACES AUTONETTOYANTES	- 25 -
I.6.1 Première théorie : La super-hydrophile photoinduite	- 26 -
I.6.2 Deuxième hypothèse : Photooxydation des molécules carbonées adsorbées à la surface du photocatalyseur	- 28 -
I.7 ÉTAT DE L'ART SUR LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES VERRES AUTONETTOYANTS	- 32 -
I.7.1 Activité photocatalytique	- 32 -
I.7.2 Première approche : Photodégradation de la suie et de taches.....	- 33 -
I.7.2.1 HAPs et suies	- 33 -
I.7.2.2 Taches.....	- 34 -
I.7.3 Deuxième approche : Les colorants	- 37 -
I.7.4 MESURE DE L'ANGLE DE MOUILLAGE	- 39 -
I.8 REFERENCES	- 41 -
CHAPITRE II-ELABORATION DES FILMS MINCES DE TiO₂ SUPPORTES SUR VERRES.....	- 45 -
II.1 PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES DU PROCEDE SOL-GEL	- 48 -
II.1.1 Les précurseurs.....	- 48 -
II.1.2 Mécanismes réactionnels (BRA, 1958).....	- 49 -
II.1.2.1 L'hydrolyse	- 49 -
II.1.2.2 La condensation.....	- 49 -
II.1.3 La transition sol-gel.....	- 49 -
II.1.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	- 50 -
II.1.5 Influence du séchage	- 52 -
II.1.6 Conclusion.....	- 53 -

II.2	FORMULATION ET DEPOT DE COUCHES MINCE PAR CHIMIE DOUCE	- 55 -
II.2.1	Formulation du sol	- 55 -
II.2.2	Dépôt de couches minces	- 58 -
II.2.2.1	Dip-coating.....	- 59 -
II.2.3	Le séchage et le traitement thermique.....	- 62 -
II.2.3.1	Le traitement thermique à haute température des couches minces	- 64 -
II.2.4	Dépôt physique en phase vapeur ou Pulvérisation cathodique type magnétron .-	64 -
II.3	ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS DE TiO ₂ SUPPORTES SUR VERRE. -	66 -
II.3.1	Élaboration des films de TiO ₂	- 66 -
II.3.2	Influence de certains paramètres sur la qualité des films de TiO ₂	- 68 -
II.3.2.1	L'humidité relative	- 68 -
II.3.3	Caractérisation des couches minces de TiO ₂	- 70 -
II.3.3.1	Diffraction à rayon X	- 70 -
II.3.3.2	Microscopie électronique à balayage	- 71 -
II.3.3.3	L'ellipsometrie spectroscopique (BRU, 1997).....	- 72 -
II.4	CONCLUSION	- 76 -
II.5	REFERENCES	- 77 -
CHAPITRE III-PHOTOREACTEUR ET TEST PHOTOCATALYTIQUE.....		- 93 -
III.1	ÉVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES FILMS PHOTOACTIFS	- 84 -
III.1.1	La cellule de mesure.....	- 84 -
III.1.2	Le dispositif de caractérisation photocatalytique	- 85 -
III.1.3	Choix du polluant modèle : L'Orange II.....	- 86 -
III.1.3.1	Critère de choix de l'Orange II	- 87 -
III.1.3.2	Adsorption de l'Orange II	- 89 -
III.1.3.3	Effet du pH	- 90 -
III.1.3.4	Mécanismes de dégradation de l'Orange II.....	- 92 -
III.2	Étude des paramètres influençant la cinétique de dégradation de l'Orange II dans le réacteur	- 95 -
III.2.1	Évolution du spectre UV-Visible de l'Orange II durant l'irradiation	- 95 -
III.2.2	Produits de dégradation et répétabilité	- 96 -
III.2.3	Influence du débit.....	- 97 -
III.2.4	Concentration initiale en Orange II.....	- 98 -
III.2.5	Intensité de la lumière émise par la lampe	- 101 -
III.3	EVALUATION DES SURFACES AUTONETTOYANTES : ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE TEST D'OII ET D'ACIDE STEARIQUE	- 103 -
III.3.1	Résultats expérimentaux et discussions	- 103 -
III.3.3.1	Le test de l'Orange II	- 103 -
III.3.3.2	Le test d'acide stéarique.....	- 104 -
III.4	CONCLUSION	- 108 -
III.5	REFERENCES	- 109 -
CHAPITRE IV-EFFET DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE TiO₂.....		- 111 -
IV.1	PARTIE EXPERIMENTALE	- 112 -
IV.1.1	Dépôt de couches de SiN _x	- 112 -
IV.1.2	Dispositif expérimental de mesure d'angle de mouillage	- 112 -
IV.2.1	INFLUENCE DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIETES DES FILMS DE TiO ₂	- 113 -
IV.2.1.1	Effet du substrat sur les propriétés physiques.....	- 113 -

IV.2.1.1.1	La taille des cristallites	- 113 -
IV.2.1.2	Effet du substrat sur l'efficacité photocatalytique de TiO ₂	- 115 -
IV.2.1.2.1	Éclairement reçu par les différents films de TiO ₂	- 115 -
IV.2.2	Effet d'une barrière de diffusion sur les propriétés de films de TiO ₂	- 117 -
IV.2.2.1	Effet sur les propriétés physiques de TiO ₂	- 117 -
IV.2.2.2	Effet sur les propriétés photocatalytiques	- 119 -
IV.2.3	SUPER-HYDROPHILIE PHOTOINDUITE DES FILMS DE TiO ₂	- 121 -
IV.2.3.1	Mesures d'angle de contact sur différents films de TiO ₂	- 121 -
IV.2.3.2	Super-hydrophilie photoinduite des films de TiO ₂ contaminés	- 122 -
IV.4	CONCLUSION	- 129 -
IV.5	REFERENCE	- 130 -
CONCLUSION GENERALE		- 132 -
ANNEXES.....		- 134 -

Liste des figures

Figure 1: Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs, à pH=0 sans illumination (www.wikipedia.com)	- 7 -
Figure 2 : Schéma illustrant des processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au cœur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou (d) les oxyder (MIL, 2002b).....	- 9 -
Figure 3 : Exemple de la cinétique de dégradation de colorants par TiO_2 en suspension : Bleu de méthylène (MB), Orange G (OG), Alizarine S (AS), Méthylène rouge azoté (MR), Congo rouge (CR) (GUI, 2003)	- 11 -
Figure 4 : Espèces ioniques de l'Orange II présentes en solution en fonction du pH (STY, 2003).....	- 13 -
Figure 5 : Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka.....	- 14 -
Figure 6 : Effet de la pression en oxygène sur la vitesse de dégradation de l'Éosine B (ZHO, 2003).....	- 18 -
Figure 7 : Influence de l'éclairement sur la vitesse « r » de photodégradation (HER, 1999) -	21 -
Figure 8 : Spectre solaire du soleil au zénith mesuré sur la terre au niveau de la mer	- 21 -
Figure 9 : Mécanisme de super-hydrophilie photoinduite (FUJ, 2000)	- 26 -
Figure 10 : Activité photocatalytique et super-hydrophilie photoinduite pour une variété de semi-conducteurs (MIY, 2002b)	- 28 -
Figure 11 : Mesure d'angle de contact sur une surface de TiO_2 exposée à des concentrations variables en Hexane (ZUB, 2005).....	- 30 -
Figure 12 : Schémas représentant le phénomène d'hydrophilie brutale due à la photooxydation des molécules carbonées autour de la goutte d'eau (ZUB, 2005 ; THO, 2006).....	- 31 -
Figure 13 : Dégradation photocatalytique d'une couche de suie selon M. C. Lee (M. C. LEE, 2002).....	- 34 -
Figure 14 : Spectre IR-TF de l'acide stéarique	- 35 -
Figure 15 : Schémas de la photodécomposition de couches d'acide stéarique déposé par L-B sur un film de TiO_2 mettant en évidence l'existence de régions plus réactives que d'autres (SAW, 1997)	- 37 -
Figure 16 : Schémas des tensions superficielles présentes lors d'un contact Solide-Liquide -	39 -
Figure 17 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte (BAH, 1992).....	- 50 -
Figure 18 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique	- 52 -
Figure 19 : Schémas sommaires des étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel (BRI, 1990)	- 54 -
Figure 20 : Structure du complexe $Ti(iPrO)_3(acac)$ d'après Sanchez <i>et al.</i> (SAN, 1988) -	56 -
Figure 21 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant	- 59 -
Figure 22 : Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating » (BRI, 1990).....	- 60 -
Figure 23 : Dispositif expérimental de « Dip-coating » fabriqué au laboratoire	- 62 -
Figure 24 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	- 63 -
Figure 25 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.....	- 63 -
Figure 26 : Dispositif de pulvérisation cathodique type magnétron (dépôt de film TiO_2)..	- 65 -

Figure 27 : Étapes du protocole d'élaboration du sol.....	- 66 -
Figure 28 : Protocole de dépôt de films de TiO ₂	- 67 -
Figure 29 : Photos de l'apparence visuel (a, b, c) et de microscopie optique (a', b', c') des films TiO ₂ /VSC obtenus par sol-gel à différent taux d'humidité présent dans la chambre, (a, a') < 10% ; (b, b') 35-50% et (c, c') > 70%	- 69 -
Figure 30 : Spectre DRX de couches minces de TiO ₂ déposé sur trois supports différents	- 71 -
Figure 31 : Images MEB de films (a, b) TiO ₂ /VSC, (c) TiO ₂ /VSC et (d) TiO ₂ /Quartz recuit à 450°C.....	- 72 -
Figure 32 : Principe de l'ellipsométrie	- 73 -
Figure 33 : Modèle en deux couches.....	- 73 -
Figure 34 : Modélisation des données expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique pour un film TiO ₂ /Quartz (n _{cycles} =36).....	- 74 -
Figure 35 : Données expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique basé sur le modèle décrit dans la figure 17 pour des films TiO ₂ /VSC préparé avec un nombre de cycles de dip-coating croissant (24, 36, 48).....	- 75 -
Figure 36: Schéma représentant une coupe transversale du photoréacteur.....	- 84 -
Figure 37 : Schéma du dispositif expérimental.....	- 85 -
Figure 38 : Comparaison entre le spectre distribution spectral d'émission du soleil et la lampe à Xénon du simulateur (Atlas Suntest CPS+)	- 86 -
Figure 39 : (a) Formule chimique des formes de l'OII présentes en solution, (b) Spectre d'absorbance de l'Orange II dans le domaine de l'UV-Visible	- 87 -
Figure 40 : Test de photolyse de l'Orange II	- 88 -
Figure 41 : Adsorption de l'OII à la surface de TiO ₂ en fonction du pH à température ambiante pour trois concentrations initiales en Orange II (50 mg.l ⁻¹ , 100 mg.l ⁻¹ et 300 mg.l ⁻¹ ; TiO ₂ =750 mg.l ⁻¹) (BOU., 2005)	- 88 -
Figure 42 : Effet du pH sur les constantes de vitesse de dégradation de l'OII sous éclairage UV-Visible et visible.....	- 91 -
Figure 43 : Mécanisme de dégradation de l'Orange II par photosensibilisation (STY., 2004) ..	94 -
Figure 44 : Évolution du spectre d'absorbance de l'OII en présence d'un film de TiO ₂ /VSC et sous irradiation UV-Visible, pH 9, [OII]= 10 mg/l, I _{UVa} =25 W.m ⁻² et d=33 ml.min ⁻¹	- 95 -
Figure 45 : Spectre d'absorbance normalisé des bandes d'absorption de l'Orange II.....	- 96 -
Figure 46 : (a) Evolution de la concentration normalisée en fonction du temps d'irradiation et (b) constantes apparentes de dégradation de l'OII après plusieurs tests	- 97 -
Figure 47 : La variation de la fraction du colorant convertie en fonction du temps d'irradiation avec TiO ₂ /VSC, pH=9 (naturel), [OII]=10 mg/l et d=33 ml.min ⁻¹	- 98 -
Figure 48 : Effet de la concentration initiale en OII sur la constante apparente de dégradation de l'OII avec UV _a =25 W.m ⁻² , pH naturel et d=33 ml.min ⁻¹	- 99 -
Figure 49 : Courbes de dégradation pour différentes concentrations initiales d'OII.....	- 100 -
Figure 50 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OII en fonction de l'éclairement de la lampe, avec TiO ₂ /VSC, pH naturel, [OII]=10 mg/l et d=33 ml.min ⁻¹	- 102 -
Figure 51 : Dégradation de l'OII sous irradiation UV-Visible par une série de films de TiO ₂ :.-	104 -
Figure 52 : Évolution de l'air normalisé des pics de l'acide stéarique en fonction du temps d'illumination pour (a) TiO ₂ /VSC, (b) TiO ₂ /VBS, (c) TiO ₂ /Quartz et (d) du spectre d'absorbance IR-TF de la dégradation de l'AS pour TiO ₂ /Quartz.....	- 105 -
Figure 53 : Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact	- 113 -
Figure 54 : Efficacité photocatalytique des films TiO ₂ sur différents supports.....	- 116 -
Figure 55 : Photos MEB de films de TiO ₂ déposés sur des barrières de diffusion d'épaisseur (a) 25 nm, (b) 75 nm et (c) 150 nm	- 118 -

Figure 56 : (a) spectres DRX des films TiO_2 déposés sur différentes épaisseurs de SiN_x et (b) évolution de la taille des cristallites de TiO_2 en fonction de l'épaisseur de la barrière de diffusion - 119 -

Figure 57 : Évolution de la constante apparente, K_{app} , de dégradation de l'OII en fonction de l'épaisseur de SiN_x après traitement thermique à 450°C - 120 -

Figure 58 : Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'irradiation UV - 121 -

Figure 59 : Angle de contact et aire des pics IR de l'AS en fonction du temps d'irradiation pour (a) TiO_2/VSC (b) TiO_2/VBS et (c) $\text{TiO}_2/\text{Quartz}$ - 124 -

Figure 60 : Évolution de l'angle de contact à différent degré de contamination de la surface du système TiO_2/VBS , (a) $[\text{AS}]=0.02 \text{ mol.l}^{-1}$, (b) $[\text{AS}]=0.026 \text{ mol.l}^{-1}$ et (c) $[\text{AS}]=0.04 \text{ mol.l}^{-1}$ - 126 -

Figure 61 : Proposition de mécanisme de conversion hydrophile des films sol-gel de TiO_2 contaminés par différentes épaisseurs de l'AS..... - 128 -

Liste des tableaux

Tableau 1 : Durées caractéristiques du processus d'excitation de TiO ₂	- 22 -
Tableau 2 : Paramètres utilisés pour la modélisation	- 74 -
Tableau 3 : Composition des substrats et épaisseurs des films TiO ₂	- 103 -
Tableau 4 : Constantes apparentes de dégradation de l'OII	- 104 -
Tableau 5 : Constantes cinétiques apparentes des tests d'Orange II et d'acide stéarique. -	106 -
Tableau 6 : Conditions expérimentales du test photocatalytique	- 108 -
Tableau 7 : Caractéristique des films de TiO ₂ et des substrats	- 114 -
Tableau 8: L'éclairement des UV _a et UV _b reçus à travers les différents substrats	- 115 -

Introduction générale

Chaque année en France l'activité humaine et en particulier, le transport et l'industrie, génèrent des milliers de tonnes de polluants dans l'air. En plus des conséquences pour la santé de l'homme, ces polluants se déposent sur les surfaces qui y sont exposées, et en particulier sur les façades et les vitres des bâtiments.

L'invention récente des surfaces autonettoyantes semble répondre de manière adéquate à ce problème tout en s'inscrivant dans le cadre d'une pratique de développement durable.

Cette thèse a pour effet principal les verres autonettoyants. Leur principe est basé sur l'action combinée de propriétés photocatalytique et de propriétés particulières d'hydrophilie induite par la lumière UV.

La photocatalyse, découverte en 1972 par Fujishima *et al.* (FUJ, 1972) et l'équipe de Tschner (Juillet, 1973) repose sur la dégradation photocatalysée des molécules à la surface d'un semi-conducteur, souvent TiO₂. L'hydrophilie induite se traduit par une diminution de l'angle de contact jusqu'à des valeurs proches de 0° d'une goutte d'eau à la surface de semi-conducteur sous illumination UV. L'origine de ce phénomène est sujette à débat.

Le mémoire est disposé de la manière suivante :

Le **CHAPITRE I** décrit les principes de base de la photocatalyse hétérogène. Les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont détaillés. Nous décrivons par la suite les mécanismes de l'hydrophilie photoinduite proposés dans la littérature. Pour clore ce chapitre, nous dressons un état de l'art des techniques de caractérisation des performances de revêtements autonettoyants.

Dans le **CHAPITRE II**, l'élaboration et la caractérisation de films minces de TiO₂, sous forme anatase, déposés sur verre sont présentées. L'objectif à atteindre est l'élaboration de manière reproductible des films autonettoyants de propriétés bien connues servant à la suite de notre étude. Les films ont été élaborés par la méthode sol-gel dont nous présentons le principe général en mettant l'accent sur l'influence des composés entrants dans la formation du sol. Les films ont été déposés à partir du sol par dip-coating. Nous détaillons les principes de base de la technique, les différents paramètres conditionnant le produit final. Afin de déterminer précisément les propriétés du film, plusieurs techniques de caractérisation (*ex-situ*) telles que la diffraction X, l'ellipsométrie, la microscopie électronique à balayage ont été utilisées.

Nous présentons dans le **CHAPITRE III**, la conception, la réalisation et l'optimisation d'un photoréacteur permettant la caractérisation des propriétés photocatalytique des revêtements autonettoyants. Nous discutons en particulier, les critères de choix du polluant modèle ainsi que le rôle de différents paramètres influençant la cinétique de dégradation du polluant.

Dans la majorité des cas, la fabrication de verre autonettoyant consiste à déposer des films de TiO_2 transparent sur du verre sodocalcique (verre ordinaire). Ce dernier contient en général 15 at.% de sodium et d'autres éléments alcalins. Dans l'objectif d'obtenir la cristallisation de TiO_2 sous sa forme la plus active (anatase), un traitement thermique est souvent nécessaire conduisant à la diffusion des ions métalliques du substrat vers le film de TiO_2 . Le **CHAPITRE IV** fera l'objet d'une étude sur l'influence du sodium sur la microstructure et l'activité photocatalytique des films de TiO_2 . Enfin, l'origine du phénomène d'hydrophilie photoinduite caractéristique des verres autonettoyants sera étudiée et mise en lien avec l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 .

Référence

Fujishima A., Honda K., Nature, 238 (1972), 37

Juillet F., Lecomte F., Mozzanega H., Teichner S. J., Thevenet A., Vergnon P., Faraday
Symp., 7 (1973), 57

Chapitre I-Bibliographie

Le domaine de la photocatalyse des surfaces de dioxyde de titane a augmenté considérablement depuis que Fujishima et Honda (FUJ, 1972) ont mis en évidence la dissociation photoinduite de l'eau utilisant une photoélectrode de TiO_2 rutile. Cette découverte a stimulé beaucoup de travaux visant à élucider les mécanismes de photoactivation des semi-conducteurs, photooxydation et photoréduction des molécules adsorbées. Même si ces mécanismes n'ont pas livré encore tous leurs secrets, un grand nombre d'applications a vu le jour. Les produits commerciaux les plus courants concernent les matériaux de construction recouverts par des couches minces de TiO_2 tels que les tuiles en céramique, les verres autonettoyants, les plastiques antitaches et les purificateurs photocatalytiques d'air (FUJ, 1999).

Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de base de la photocatalyse hétérogène. Les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont détaillés. Nous décrivons par la suite les mécanismes de l'hydrophilie photoinduite proposés dans la littérature. Pour clore ce chapitre, nous dressons un état de l'art des techniques de caractérisation des performances de revêtements autonettoyants.

I.1 La photocatalyse hétérogène

La définition du terme « *photocatalyse* » a souvent été sujette à débats (MIL, 1997). Il a été démontré que le concept d'une réaction photocatalysée est erroné, puisque ceci implique que pendant la réaction, l'irradiation lumineuse agit en tant que photocatalyseur alors qu'elle est consommée pendant le processus chimique. Bien qu'il n'y ait aucun accord, le terme « *photocatalyse* » est la nomination universellement utilisée : la définition n'étant pas qu'une réaction est catalysée par la lumière, mais plutôt que « *la photoréaction est accélérée par la présence d'un photocatalyseur* ».

En général, la photocatalyse est définie comme étant une photoréaction sensibilisée reposant sur l'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur.

I.1.1 Principe

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique donne lieu à une transition électronique de la bande de valence (qui est remplie), vers la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électrons/trous (e^-/h^+). La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial, ainsi que le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (figure 2).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés (MYA, 2002a), en particulier ZnO (MIL, 1997 ; SEH., 1989 ; DAN, 2006), CdS et GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement, certains d'entre eux sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Instables en milieu aqueux, les semi-conducteurs tels que ZnO, CdS, PbS, ZnS sous irradiation sont sujets à la photocorrosion (BHA, 2001) selon les réactions ci-dessous :



Le dioxyde de titane est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables. Le TiO_2 cristallise sous l'une de ces trois formes connues : anatase, rutile ou brookite¹. Les structures cristallines anatase et rutile sont actives en photocatalyse contrairement à la forme brookite.

La majorité des oxydes semi-conducteurs à large bande interdite utilisés en photocatalyse ont l'avantage d'avoir une grande stabilité photoélectrochimique, un faible coût de production et sont appliqués à résoudre certains problèmes environnementaux tels que la dépollution de l'eau (ROB, 1999 ; ROB, 2002) et de l'air (GUI, 2007), la destruction de bactéries (IRE, 1993), de virus (SJO, 1994) et l'inactivation de cellules cancéreuses (CAI, 1992a ; CAI, 1992b).

Pour qu'une réaction d'oxydoréduction se produise entre un semi-conducteur et un composé organique, il faut que (BHA, 2001) :

- La bande de valence soit suffisamment positive pour créer des radicaux OH^\bullet
- La bande de conduction soit suffisamment négative pour réduire l'oxygène adsorbé.

La figure 1 montre la position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs. Il est clair que pour TiO_2 et ZnO l'énergie potentielle des porteurs de charges photo générés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques). Ceci rend les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possible.

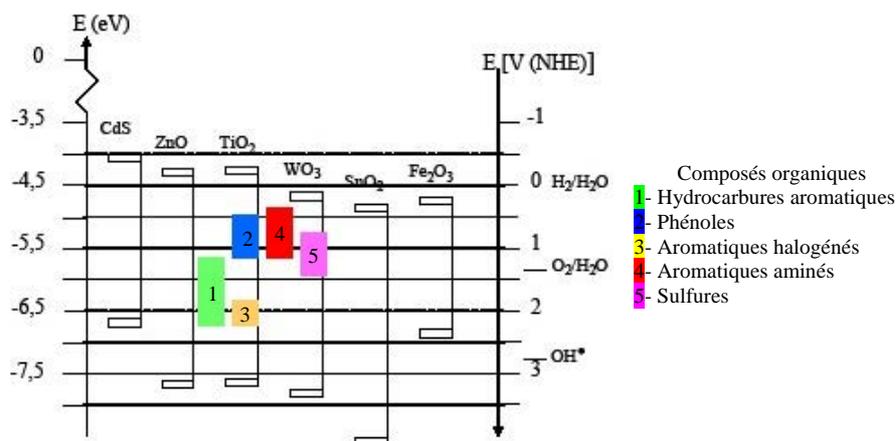


Figure 1: Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs, à pH=0 sans illumination (www.wikipedia.com)

¹ Les structures cristallines de TiO_2 sont présentées à l'annexe 1

I.1.2 Mécanismes d'oxydation et de réduction photocatalytique

Après la génération des paires (e^-/h^+) par absorption des photons selon la réaction :



Les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (5), soit diffuser vers la surface où elles peuvent se recombiner, être piégées ou capturées par des molécules adsorbées (figure 3). La recombinaison peut se dérouler selon un processus radiatif ou non :



Sur la surface et selon un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par des défauts au niveau du volume du photocatalyseur ou par des espèces oxydantes adsorbées à la surface. Le plus souvent, une réaction photocatalytique s'effectue en milieu aéré ; l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur est le principal accepteur d'électron et provoque au niveau de la surface du photocatalyseur la formation de radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ (6). Selon Gerischer *et al.* (GER, 1991), la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons.



Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions O^{2-} du réseau cristallin (8) ou bien par des donneurs d'électrons, D, adsorbés à la surface de la particule (9) :



Lorsque la surface est fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage des h^+ donne lieu à la formation de radicaux OH^{\bullet} liés à la surface (10) :



En solution aqueuse, l'eau est le principal piègeur de trous. La réaction de photooxydation mettant en jeu H_2O et les trous générés par l'irradiation est la suivante :



Le radical hydroxyle OH^\bullet est un agent oxydant très puissant ($E=+2.8$ V/ENH), il peut alors oxyder la grande majorité des composés organiques jusqu'à la minéralisation.



La figure 2 présente les processus majeurs se produisant lors de l'excitation de TiO_2 .

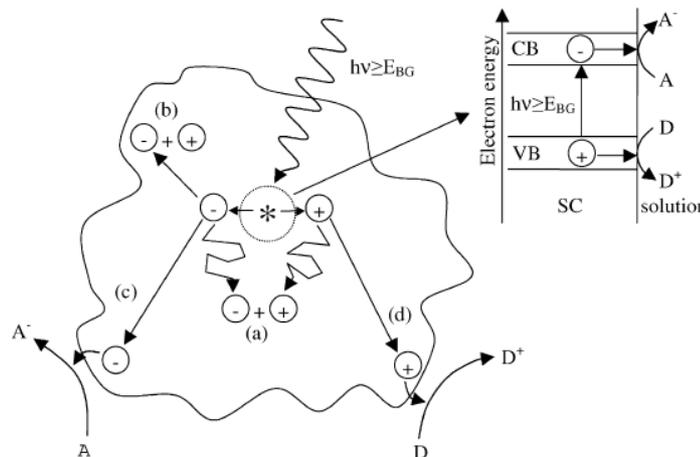
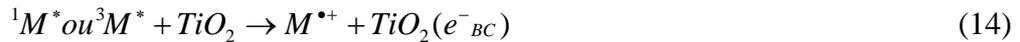


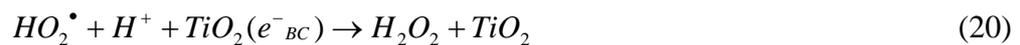
Figure 2 : Schéma illustrant des processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au cœur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou (d) les oxyder (MIL, 2002b).

I.2 Mécanisme d'oxydation par photosensibilisation

Le mécanisme d'oxydation par photosensibilisation (ou dégradation photoassistée) sous irradiation dans le domaine du visible ($\lambda > 400$ nm) est différent de celui qui se produit sous irradiation UV. La photosensibilisation de TiO_2 est fréquemment observée dans le cas de la dégradation de colorants. L'excitation sous irradiation visible de molécules de colorant adsorbées (par chimisorption ou physisorption) à la surface du photocatalyseur conduit à la formation d'un colorant sous deux formes d'état d'excitation : singulet ou/et triplet. Sous son état excité, la molécule du colorant injecte dans la majorité des cas un électron dans la BC de la particule de TiO_2 . La molécule du colorant (M) perd un électron et est convertie en radical cationique ($M^{\bullet+}$). Pour que le transfert d'électron entre le colorant et le photocatalyseur soit effectif, les bandes de valence et de conduction doivent être thermodynamiquement adéquates. Les réactions résumant le processus d'oxydation par photosensibilisation (KON, 2004) sont indiquées ci-dessous :



Le cation radicalaire du colorant réagit par la suite avec les ions hydroxyle selon les réactions (17) et (18) ou interagit efficacement avec les espèces oxydantes : $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} ou HO^{\bullet} . La dégradation du colorant est de ce fait amorcée. Cependant, l'efficacité de la photosensibilisation dépendra en grande partie de l'adsorption de la molécule à la surface du photocatalyseur.



I.3 Cinétique de réaction photocatalytique

Le processus d'oxydation photocatalytique est un mécanisme complexe et il est difficile de déterminer les cinétiques de réaction à partir des étapes élémentaires. La vitesse de la réaction photocatalytique dépend en grande partie de l'irradiation et des propriétés du photocatalyseur, qui contrairement aux réactions de catalyse thermique sont beaucoup plus complexes. Une variété de modèles a été développée pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique. Toutefois, le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L–H) est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants et plus spécifiquement celle des colorants (HOU, 2001 ; TAN, 1995 ; GAL, 2000). Le modèle L–H suppose que (1) à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption présents à la surface du catalyseur est stable ; (2) seulement une molécule est adsorbée sur chacun des sites ; (3) l'énergie nécessaire à l'adsorption de chacune des molécules sur chacun des sites est identique, et ceci, indépendamment du recouvrement de la surface ; (4) aucune interaction n'a lieu entre molécules adsorbées ; (5) la vitesse d'adsorption du réactif est supérieure à un

quelconque potentiel de réaction chimique dans le milieu ; (6) l'occupation des sites d'adsorption par les molécules est une opération réversible.

Le modèle L-H est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation ci-dessous :

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (24)$$

où r est la vitesse d'oxydation du réactif, C est la concentration du réactif, t est la durée d'illumination, k est la constante de vitesse de réaction observée, et K est le coefficient d'adsorption du réactif.

Quand la concentration du réactif « C_0 » est faible, de l'ordre de quelque ppm, l'équation ci-dessus peut être simplifiée en une équation de pseudo ordre 1 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K_{app}.t \quad \text{ou} \quad C_t = C_0 e^{-K_{app}.t} \quad (25)$$

La courbe $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de TiO_2 une droite dont la pente représente la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre. La figure 3 représente un exemple de courbes obtenues suite à la dégradation de certains colorants.

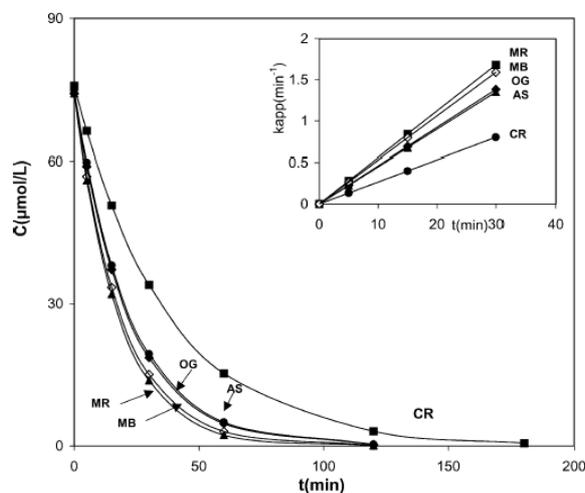


Figure 3 : Exemple de la cinétique de dégradation de colorants par TiO_2 en suspension : Bleu de méthylène (MB), Orange G (OG), Alizarine S (AS), Méthylène rouge azoté (MR), Congo rouge (CR) (GUI, 2003)

De même aux fortes concentrations l'équation (24) est simplifiée et se réduit à une équation de cinétique d'ordre 0 :

$$(C_0 - C) = K_{app}.t \quad (26)$$

L'expression de la vitesse de photodégradation des molécules organiques en présence de TiO_2 , tels que les colorants, suit la loi de Langmuir–Hinshelwood (L–H). Quatre cas sont possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant
- la réaction a lieu entre un radical en solution à proximité de la surface et le polluant adsorbé
- la réaction a lieu entre un radical à la surface et le polluant en solution à proximité de la surface
- la réaction a lieu entre les deux espèces en solution à proximité de la surface

I.4 Effet des paramètres expérimentaux

La cinétique de photominéralisation des composés organiques par photocatalyse est intimement liée aux paramètres expérimentaux tels que la nature du photocatalyseur qu'il soit supporté ou en suspension, la configuration du réacteur, l'éclairement, le pH, la concentration en oxygène dans la solution et le transfert de masse dans le cas de photocatalyseurs supportés. Ces paramètres sont discutés, dans ce principe, en mettant l'accent sur la dégradation de colorants sur TiO_2 supporté (film mince).

I.4.1 Effet du pH

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation de polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter vu les multiples rôles qu'il joue. En solution, le pH agit significativement sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés quand il s'agit de photocatalyseurs en suspension. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). Le point de charge zéro du TiO_2 P25 est égal à 6.8 (POU, 1999). La surface de TiO_2 est positivement chargée dans des conditions acides ($\text{pH} < 6.8$), pendant qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($\text{pH} > 6.8$).

Le pH de la solution conduit à l'ionisation de la surface de semi-conducteurs suivant les réactions :





Les constantes thermodynamiques de ces réactions ont été déterminées par Kormann *et al.* (KOR, 1991), $pK_{\text{TiOH}_2^+} = 2.4$ et $pK_{\text{TiOH}} = 8$.

La modification de charges présentes à la surface du catalyseur joue sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface de TiO_2 , étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu (FOX, 1993). Bahnemann *et al.* (BAH, 1994) ont décrit dans un article de revue les propriétés acido-basiques des surfaces des oxydes métalliques qui sont impliqués au cours de la réaction photocatalytique.

D'autre part, les radicaux OH^\bullet peuvent être formés durant la réaction qui se produit entre les trous et les ions hydroxyde. Les trous sont considérés comme les espèces oxydantes majoritaires pour un pH acide, alors que les radicaux hydroxyles sont prédominants à pH basique (TUN, 1991 ; TAN, 1995). Ce constat favorise logiquement l'efficacité du processus photocatalytique à pH élevé (SHA, 1995). Cependant, ceci n'est pas toujours vrai, car il faut prendre en considération la nature ionique des molécules en réaction. Le cas des colorants représente un bon exemple. Le bleu de méthylène, un colorant cationique, voit sa dégradation largement favorisée à pH alcalin alors que la disparition de l'Orange G (colorant anionique) à pH élevé ne bénéficie pas de l'importante concentration en radicaux OH^\bullet (LAC, 2002). L'Orange II (OII) se trouve sous différentes formes ioniques selon le pH de la solution (figure 4). À faible pH (domaine 2-9), la forme anionique, HL^- , est prédominante en solution. À des valeurs élevées du pH (pH > 10), la concentration de la forme ionique, L^{2-} , devient l'espèce prédominante.

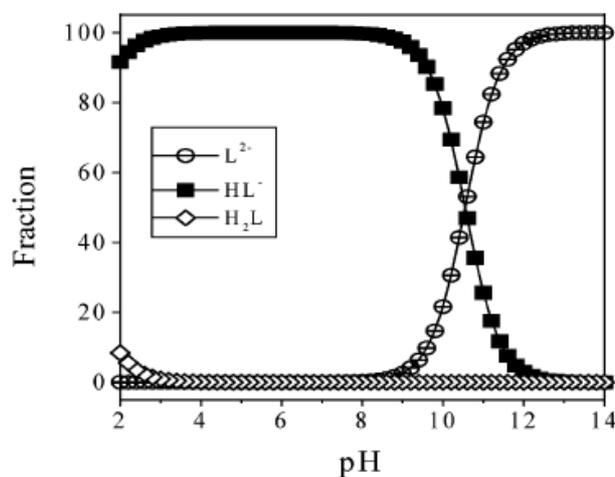


Figure 4 : Espèces ioniques de l'Orange II présentes en solution en fonction du pH (STY, 2003)

Le pH influe sur l'adsorption des colorants modifiant ainsi leur vitesse de dégradation. A pH < 6, l'adsorption du colorant augmente au niveau de la surface de TiO₂ comme le résultat de l'attraction électrostatique entre la surface de TiO₂ chargée positivement et le colorant. À pH > 6.8, le colorant est chargé négativement et ne s'adsorbe qu'en faible quantité au niveau de la surface de TiO₂ à cause de la répulsion électrostatique liée à l'augmentation de la densité des groupements TiO⁻ en surface.

I.4.2 Épaisseur du film

En suspension, l'activité photocatalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle une saturation est atteinte. La concentration à laquelle l'activité photocatalytique arrive à saturation correspond à la quantité maximale de la surface de TiO₂ irradiée durant la réaction. Cette concentration dite « optimale » dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du polluant, la géométrie du réacteur, l'éclairement, la distance entre la lampe utilisée et les particules en suspension et des conditions opératoires.

Dans le cas de TiO₂ sous forme de couches minces, l'activité photocatalytique dépend essentiellement de l'épaisseur. Tada *et al.* (TAD, 1997) ont étudié l'effet de l'épaisseur de film de TiO₂ déposé par sol-gel sur la cinétique de dégradation du 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (polluant) adsorbé à la surface de TiO₂. En ce qui concerne la cinétique de dégradation du polluant, ils ont étudié deux configurations d'illumination (figure 5). La première consiste à irradier le film de TiO₂ au travers de l'interface Substrat/Catalyseur et la seconde s'effectue dans le sens Catalyseur/Substrat.

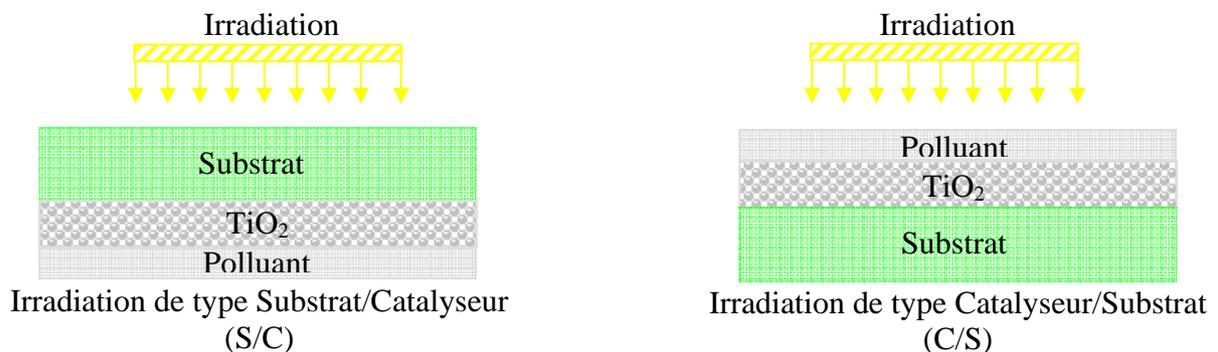


Figure 5 : Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka

Les résultats obtenus par Tada *et al.* (TAD, 1997) indiquent que dans le cas d'irradiation Catalyseur/Substrat, la cinétique de dégradation du polluant augmente proportionnellement

avec l'épaisseur avant d'atteindre un plateau. Dans le second cas où l'illumination s'effectue à travers le substrat (Substrat/Catalyseur), la vitesse de dégradation du polluant en fonction de l'épaisseur présente un maximum.

Dans la première configuration, la lumière UV doit passer à travers le polluant avant d'atteindre la surface de TiO_2 . Dans l'autre configuration, l'épaisseur du catalyseur prend toute son importance dans le processus de dégradation.

Lorsque l'épaisseur du film est faible, la cinétique de la réaction est plus rapide pour la configuration S/C. Une partie des photons est absorbée par la couche de polluant réduisant ainsi le flux de lumière atteignant la surface du catalyseur. La différence la plus notable entre les deux évolutions est l'existence d'un maximum pour la configuration S/C. Il existe donc une épaisseur optimale pour cette configuration.

Dans cette configuration, il existe une épaisseur limite au-delà de laquelle l'activité photocatalytique devient indépendante de l'épaisseur du film. Ces observations sont liées à des mécanismes de perte dans le film :

- Diminution du flux par absorption (loi de Beer-Lambert).
- Diminution de la densité de charge à l'interface due aux phénomènes de recombinaison pendant la diffusion.

Dans la configuration C/S, le nombre de photons absorbés augmente avec l'épaisseur jusqu'à une valeur d'épaisseur maximale. À faible épaisseur, l'augmentation peut s'expliquer par le fait que tout le flux incident n'est pas absorbé. Lorsque l'on atteint une épaisseur que l'on peut assimiler à la profondeur de pénétration optique, le semi-conducteur est excité au maximum. Lorsque l'épaisseur augmente encore, la cinétique devient gouvernée par la longueur de diffusion des charges photogénérées, qui reste constante.

Dans la configuration S/C, l'atténuation du flux lumineux a lieu dans l'épaisseur du film de catalyseur. Lorsque l'épaisseur du film est faible, une partie du flux est perdu par transmission à travers le film et le semi-conducteur n'est pas excité au maximum. En augmentant l'épaisseur du film, la pénétration du flux lumineux est telle que la plupart des porteurs de charges sont générés à une distance relativement faible de la surface du catalyseur (interface Polluant/Catalyseur). Il existe donc une épaisseur optimale qui répond à un bon compromis entre l'atténuation du flux lumineux dans l'épaisseur du semi-conducteur et la distance de la surface de TiO_2 à laquelle sont générées les charges. Si l'épaisseur dépasse cette épaisseur optimale, les charges sont photogénérées à plus grande distance de l'interface

Catalyseur-Polluant et sont par conséquent successibles de se recombinaison avant d'atteindre la surface réactive. D'où la diminution de l'activité photocatalytique avec l'épaisseur.

I.4.3 Effet de transfert de masse

Par transfert de masse, on entend le processus de transport d'espèces du sein de la solution vers l'interface photocatalyseur/solution.

En général, les espèces électroattractives disposent de plusieurs « modes de transport » pour se rendre sur le lieu de la réaction où le transfert d'électrons s'effectue, à savoir l'interface électrode/électrolyte. On peut distinguer les modes de transport « collectifs », qui concernent l'ensemble des espèces présentes et les modes « individuels », qui sont caractéristiques de l'espèce concernée.

Dans la première catégorie, on trouve essentiellement la convection, qui représente le mouvement d'ensemble du fluide constitué par l'électrolyte (solution). Ce mouvement peut être :

- Naturel : il est alors dû à l'existence de gradients de température ou de pression au sein du fluide (ces phénomènes n'intervenant que dans des conditions très particulières).
- Forcé : le mouvement est imposé de l'extérieur (par l'utilisateur) sous forme d'agitation mécanique par exemple. La conséquence est de mettre en mouvement le fluide dans son ensemble par rapport à l'électrode ou l'électrode par rapport au fluide.

Dans la deuxième catégorie, on rencontre principalement :

- La diffusion : il s'agit du mouvement des espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, dû essentiellement à un gradient de concentration s'établissant entre l'interface et la partie homogène du fluide. Ce mode de transport ne concerne, en première approximation, que les espèces électroattractives, les autres gardant à priori une concentration uniforme dans le milieu. Il dépend des caractéristiques de l'espèce, notamment sa mobilité, liée à son rayon hydrodynamique et des caractéristiques du milieu comme la viscosité.
- La migration : il s'agit du mouvement des espèces sous l'action d'un champ électrique (gradient de potentiel électrostatique) pouvant exister dans la zone interfaciale. Ce mode de transport ne concerne évidemment que les espèces chargées.

En photocatalyse, la réaction s'effectue à l'interface Solution/Catalyseur (S/C) dans un réacteur photocatalytique. Le phénomène de transfert de masse est de ce fait régi par le processus de diffusion des molécules de la partie dite homogène de la solution vers l'interface S/C. Dans un système concernant la dégradation de molécules en solution par photocatalyse en présence de TiO₂ en suspension, le transfert de masse n'est pas un phénomène limitant d'un point de vue cinétique.

Par contre, dans un système où le TiO₂ est immobilisé sous forme de film, le phénomène de transfert de masse est plus important et se présente comme l'un des facteurs limitants de la cinétique de dégradation en photocatalyse hétérogène. Durant la réaction photocatalytique, la dégradation des molécules présentes à l'interface S/C conduit à la création d'un gradient de concentration. Le gradient de concentration est localisé dans une « *couche de diffusion* » d'épaisseur constante si la concentration de la solution est très grande. La couche de diffusion varie en fonction de la concentration de la solution réactive et surtout en fonction du débit imposé dans le réacteur photocatalytique.

En régime stationnaire, le transfert de masse est favorisé dans la majorité des cas par l'application de turbulence dans le réacteur à l'aide d'une agitation magnétique (BOU, 2003). En régime continu, la couche de diffusion dépend en grande partie du débit de circulation de la solution dans le réacteur (ZHO, 2003). Subramania *et al.* (SUB, 2003) rapportent que la dégradation de l'Acide Orange 7 (AO7) par un film de TiO₂P25 dans un système en continu est considérablement influencée par la variation du débit. La quantité de colorant dégradée augmente avec le débit, mais reste constante sous agitation dans le réacteur. Chen *et al.* (CHE, 2000) ont montré que l'adsorption de l'acide benzoïque sur la surface de film de TiO₂P25 devient plus importante lorsque le débit augmente.

I.4.4 Effet de la concentration en oxygène

En photocatalyse, la vitesse de réaction d'oxydation est limitée par la vitesse de séparation de charges photogénérées en absence d'accepteurs d'électrons. La recombinaison des charges (e^-/h^+) est un facteur limitant qui réduit l'efficacité photocatalytique. L'oxygène présent en solution joue le rôle d'accepteur d'électrons et favorise ainsi la séparation des charges. L'équation de Langmuir–Hinshelwood permet également de décrire la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène (P_{O_2}) présent dans le milieu réactif :

$$k_p \propto \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (29)$$

où k_p est la constante apparente de vitesse et K_{O_2} la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène.

La figure 6 présente les résultats obtenus par Zhou *et al.* (ZHO, 2003) lors de la dégradation de l'Éosine B à différente pression partielle en oxygène. La constante apparente de vitesse de dégradation de l'Éosine B augmente proportionnellement en fonction de la pression en O_2 et atteint une valeur maximum de saturation pour laquelle la vitesse devient constante.

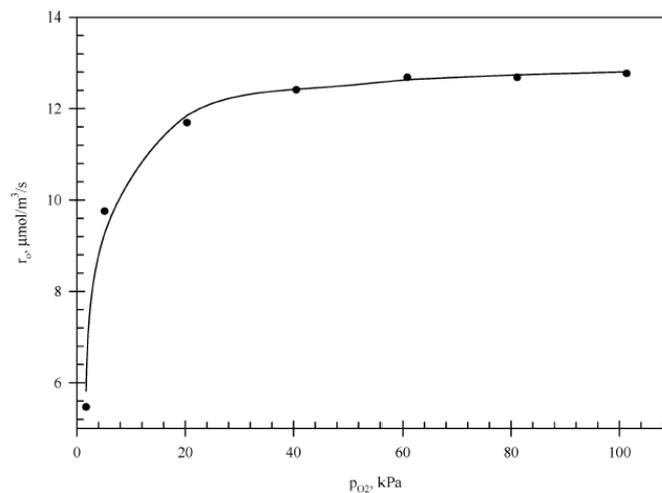


Figure 6 : Effet de la pression en oxygène sur la vitesse de dégradation de l'Éosine B (ZHO, 2003)

L'influence de la concentration en oxygène sur la cinétique de réaction en photocatalyse est plus souvent mise en évidence en phase gazeuse alors qu'en phase liquide la difficulté vient du fait que la réaction est polyphasique (HER, 2005). M. C. Wang *et al.* (M. C. WAN, 1992) ont montré que l'activité photocatalytique est pratiquement inexistante pour la dégradation du méthanol en l'absence d'oxygène. Alberici *et al.* (ALB, 1994) constatent une diminution de la vitesse de décomposition du phénol dans un réacteur non aéré en présence de TiO_2 en suspension en comparaison avec un réacteur aéré. Sabat *et al.* (SAB., 1991) n'ont pas observé de dégradation photocatalytique de l'acide 3-chlorosalicylique après que la solution ait été dégazée à l'azote. Hsiao *et al.* (HSI, 1983) ont étudié en détail la vitesse de disparition du dichloro et trichlorométhane. Ils ont montré que la dégradation est beaucoup plus rapide lorsque l'on fait barboter de l'oxygène dans la solution. Gerischer *et al.* (GER, 1991) ont

étudié le rôle que joue l'oxygène dans la photodégradation de quelques composés organiques à la surface d'un photocatalyseur. Ils ont développé un modèle cinétique qui permet de prédire le maximum d'électron capturé par l'oxygène et ont trouvé que celui-ci dépend de la taille des particules ainsi que de la concentration en oxygène.

I.4.5 Effet de la température

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température (FOX, 1993) à cause de la bande interdite élevée du TiO₂ anatase (3,2eV). L'activation de TiO₂ est un processus photonique et non thermique.

Herrmann (HER, 1999) a montré que la température moyenne de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique est comprise entre 20 et 80°C. Il note que dans cet intervalle, l'énergie d'activation " E_a " est faible (correspond à quelque KJ.mol⁻¹). Par contre, dans une gamme de température de -40 à 0°C, l'activité diminue et l'énergie d'activation " E_a " augmente. Il en est de même pour des températures supérieures à 80°C.

Cependant, un certain nombre d'auteurs rapporte une dépendance de la cinétique de photodégradation avec la température. Parra *et al.* (PAR, 2004) ont observé pour un réacteur contenant TiO₂ en suspension, une augmentation de la vitesse de dégradation de l'Atrazine lorsque la température passe de 20 à 70°C. Zhou *et al.* (ZHO, 2003) ont fait la même remarque pour la dégradation de l'Éosine B quand la température augmente de 10 à 50°C en utilisant du TiO₂P25 sous forme de film déposé sur une plaque en verre. L'effet de la température sur la vitesse d'une réaction photocatalytique peut être expliqué dans le cadre du modèle Langmuir–Hinshelwood. L'augmentation de la température favorise la désorption du polluant ainsi que des intermédiaires produits augmentant de ce fait la réactivité de la surface.

I.4.6 Effet de la concentration initiale en polluant

L'effet de la concentration en polluant sur la vitesse de dégradation peut également s'expliquer par le modèle de Langmuir–Hinshelwood. La vitesse de dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement (KON, 2004 ; CAR, 2004):

– Le processus photocatalytique se produit à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, une forte adsorption des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. D'après le mécanisme L–H, une concentration initiale élevée en polluant se traduit par l'occupation de tous les sites actifs à la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la

concentration en polluant ne modifie pas la concentration de sites actifs disponibles conduisant à une saturation de la constante de vitesse apparente du premier ordre.

- La photogénération et la diffusion des paires e^-/h^+ ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques s'effectuent selon des réactions successives. Cependant, chaque étape peut être une étape limitant le processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. À l'inverse, pour des concentrations élevées, la production de charges devient l'étape limitant la réaction et la cinétique de dégradation de molécules organiques devient indépendante de la concentration en polluant.
- Les intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique modifient la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés augmente avec la concentration du polluant, ce qui modifie la vitesse de la réaction.

I.4.7 Effet de l'éclairement

Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'éclairement (HER, 2005). Ollis *et al.* (OLL, 1991) ont étudié l'effet de l'éclairement sur la cinétique du processus photocatalytique en milieu colloïdal, ils concluent que (i) pour les faibles intensités ($0-20 \text{ mW.cm}^2$), la vitesse de dégradation des molécules en solutions augmente linéairement avec l'intensité de la lumière (premier ordre), (ii) pour des intensités intermédiaires (approximativement 25 mW.cm^{-2} (HER, 1999)), la vitesse évolue selon la racine carrée de l'éclairement, et (iii) pour des éclaircements élevés, la vitesse de la réaction photocatalytique devient indépendante de l'éclairement. La figure 7 montre l'influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de photodégradation. Aux faibles éclaircements, la formation de paires e^-/h^+ est prédominante devant leur recombinaison. Alors que pour des éclaircements élevés la formation des paires e^-/h^+ se trouve en compétition avec leur recombinaison.

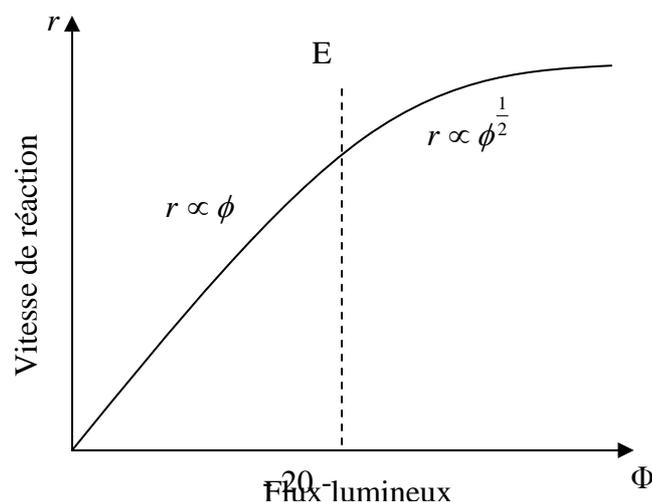


Figure 7 : Influence de l'éclairement sur la vitesse « r » de photodégradation (HER, 1999)

Ollis (OLL, 2005) a confirmé que la vitesse de dégradation photocatalytique du phénol en solution était proportionnelle à $\Phi^{0.5}$ pour des valeurs élevées de flux alors qu'elle augmentait linéairement pour de faibles flux.

I.5 Facteurs limitant les propriétés photocatalytiques de TiO_2

I.5.1 L'absorption de l'énergie solaire

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à large bande interdite ($3,2 \text{ eV}$ pour l'anatase, $3,05 \text{ eV}$ pour le rutile (DIE, 2003)). Comme le montre la figure 8, seule une faible fraction de la lumière du soleil est utilisable pour l'activation de TiO_2 ($\lambda < 387,5 \text{ nm}$). Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'énergie en photocatalyse.

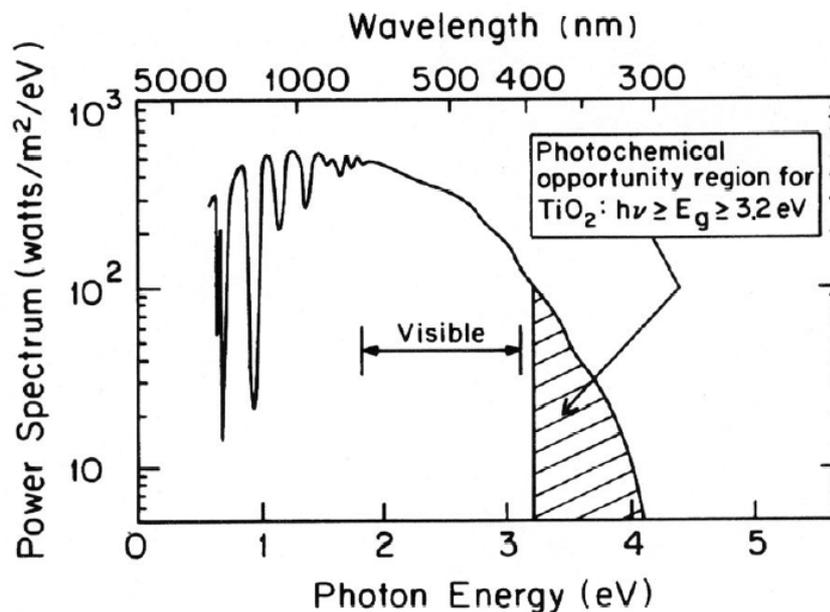


Figure 8 : Spectre solaire du soleil au zénith mesuré sur la terre au niveau de la mer

I.5.2 La perte de charges produites

Un des autres facteurs limitants est la perte des charges photogénérées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur. Les pertes de charges produites lors de l'irradiation du dioxyde de titane sont dues à :

- La recombinaison des électrons et des trous

- La création des défauts pendant la synthèse du semi-conducteur responsables de piéger les électrons et des trous soit en volume ou au niveau de la surface

Hoffman *et al.* (HOF, 1995) ont défini quelques durées caractéristiques du processus mettant en jeu les porteurs photo générés après excitation de TiO₂. Ces durées caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Durées caractéristiques du processus d'excitation de TiO₂

Processus	Durées caractéristiques
Charges produites	
$TiO_2 + hv \longrightarrow h^+_{bv} + e^-_{bc}$	(fs)
Charges piégées	
$h^+_{bv} + >Ti^{IV}OH \longrightarrow \{>Ti^{IV}OH^\bullet\}^+$	(10ns)
$e^-_{bc} + >Ti^{IV}OH \longrightarrow \{>Ti^{III}OH\}$	(100ps)
$e^-_{bc} + >Ti^{IV} \longrightarrow >Ti^{III}$	(10ns)
Charges recombinées	
$h^+_{bv} + \{>Ti^{IV}OH^\bullet\}^+ \longrightarrow >Ti^{IV}OH$	(100ns)
$e^-_{bc} + >Ti^{III}OH \longrightarrow >Ti^{IV}OH$	(10ns)
Transfert de charges à la surface	
$\{>Ti^{IV}OH^\bullet\}^+ + D \longrightarrow >Ti^{IV}OH + D^{+\bullet}$	(100ns)
$e^-_{tr} + A \longrightarrow >Ti^{IV}OH + A^{\bullet-}$	(ms)

fs : femtoseconde ; ns : nanoseconde ; ps:picoseconde ; ms : milliseconde

Le tableau met bien en évidence la compétition entre la diffusion des charges vers la surface, leur recombinaison et leur piégeage par les défauts.

Pour une particule de TiO₂ de taille nanométrique (10 nm), Hagfeld *et al.* (HAG, 1995) ont rapporté que le τ_{Diff} (le temps nécessaire aux charges pour soit être transférées à la surface, soit être piégées par des défauts) est nettement inférieur au τ_{rec} (le temps nécessaire à une paire e^-/h^+ pour se recombiner). Ils ont montré que la transition de particules nanométriques vers des tailles micrométriques augmente la durée du temps de diffusion de charges, qui atteint une valeur voisine de τ_{rec} comme le montre le tableau 1.

La recombinaison et le piégeage des charges dépendent (HAS, 2000 ; YU, 2002 ; ZHA, 2001 ; WEI, 1991 ; LIN, 1995) :

- Des méthodes de synthèse du semi-conducteur

- Du taux de cristallisation
- De la taille des particules
- De la densité de charges des groupements hydroxyles à la surface.

I.5.3 L’empoisonnement des couches de TiO₂ par la diffusion d’ions métalliques

Les couches minces de TiO₂ sont déposées pour la majorité des cas sur des supports inertes. Dans le cas des vitres autonettoyantes, ce sont des verres sodocalciques² (VSC) contenant approximativement 15 % de sodium, ainsi que d’autres ions alcalins en plus faibles quantités. L’addition d’oxydes alcalins (Na₂O par exemple) au SiO₂ provoque un effet de dépolymérisation du réseau avec la participation des oxygènes non pontants, ce qui augmente la mobilité des cations alcalins. Pour obtenir la forme anatase la plus active en photocatalyse, un traitement thermique est nécessaire. Pendant cette étape, la diffusion d’ions métalliques, plus précisément Na⁺, du substrat vers le film de TiO₂ est observée. Par ailleurs, il a été démontré que le sodium a des effets néfastes sur l’efficacité photocatalytique des films actifs de TiO₂ (PAZ, 1997). Dans ce cas, on parle généralement d’empoisonnement. Une étude bibliographique plus détaillée de l’effet de la diffusion du sodium dans la couche de TiO₂ sur l’activité photocatalytique, les propriétés hydrophiles et les propriétés physiques de ce dernier sera présentée dans le chapitre IV de ce mémoire. Dans ce paragraphe, nous nous consacrerons principalement à la description sommaire du mécanisme de diffusion qui se produit au niveau du solide — le support des films de TiO₂ (verre sodocalcique : VSC) — et de l’interface VSC/TiO₂ vers la surface du catalyseur où la réaction photocatalytique a lieu.

I.5.3.1 Mécanisme de Diffusion

L’analogie entre la conduction de la chaleur dans les solides et la diffusion a conduit Fick à exprimer la loi de transfert par diffusion par la relation :

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (30)$$

où j est le flux suivant x de l’espèce diffusante (c’est-à-dire la quantité transportée par unité de temps et par unité de section), c la concentration et D le coefficient de diffusion. Cette équation exprime la première loi de Fick ; pour établir les variations de concentration avec le temps, on applique l’équation de continuité :

² Les propriétés des verres sodocalciques sont résumées à l’annexe 2

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-j)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (31)$$

Dans le cas où D est une constante, indépendante de la concentration on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (32)$$

ce qui constitue la deuxième loi de Fick. La distribution de l'espèce diffusante est donnée par la solution de l'équation (31) ou (32) avec des conditions initiales et des conditions aux limites déterminées.

Les lois de Fick définissent le coefficient de diffusion (D) dont la dépendance à la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (33)$$

où E_a est l'énergie d'activation, D_0 le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits et T la température.

D'un point de vue microscopique, la diffusion dans un solide peut être vue comme une succession de sauts aléatoires des atomes, le coefficient de diffusion peut être relié en toute généralité à leur libre parcours quadratique $\bar{\lambda}^2$ et à la fréquence de saut Γ par la formule :

$$D = g \bar{\lambda}^2 \Gamma \quad (34)$$

où g est un facteur géométrique voisin de 1/6.

Pour qu'un saut puisse avoir lieu, deux conditions doivent être remplies : le défaut doit être formé et l'agitation thermique doit fournir à l'atome l'énergie d'activation nécessaire au franchissement de la barrière.

I.5.3.2 Cas particulier de la diffusion dans le verre

La diffusion dans les verres ne peut être considérée comme un transport dans un milieu visqueux, la relation de Stokes-Einstein n'étant pas vérifiée. Dans le cas des verres d'oxydes, il est probable que des lacunes sont moins mobiles que les sites *interstitiels* et que ce sont ces derniers qui jouent dès lors le rôle prépondérant.

I.5.3.3 Diffusion dans les matériaux polycristallins

Dans les matériaux polycristallins, les joints de grains peuvent être considérés comme des « courts circuits » de diffusion. En conséquence, la majeure partie du transport de matière s'effectue par diffusion intergranulaire. Ils sont activés de façon équivalente, en raison du désordre structural lié aux joints de grains. Il s'en suit que la diffusion apparente globale est

nettement supérieure à celle obtenue pour une structure traditionnelle (cas d'un solide amorphe par exemple).

I.6 Les surfaces autonettoyantes

Le domaine des surfaces autonettoyantes est divisé en deux catégories : les surfaces *super-hydrophiles* et les surfaces *super-hydrophobes*. Dans ce qui suit, nous décrirons uniquement les propriétés et les mécanismes présumés des les surfaces *super-hydrophiles*.

Depuis 2001, des vitres dotées de performances autonettoyantes ont été mises sur le marché européen. Ces vitres sont recouvertes par une fine couche de dioxyde de titane transparente. En plus des performances photocatalytiques, la surface des films minces de TiO_2 devient hautement hydrophile lorsqu'elle est soumise à une irradiation UV. L'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface diminue graduellement en fonction du temps d'illumination pour tendre vers *zéro*. Afin de comprendre les changements induits par les irradiations UV sur les propriétés de surface des films de TiO_2 , plusieurs études ont été réalisées durant ces dernières années. À ce jour, l'origine de la super-hydrophilie photoinduite demeure controversée et donne lieu à de nombreux débats dans la littérature.

Le phénomène de super-hydrophilie a été mis en évidence par R. Wang *et al.* (R. WAN, 1997 & 1998). Ils ont observé que les films de TiO_2 soumis à une irradiation UV deviennent amphiphiles. Après irradiation d'une surface de TiO_2 rutile (110), les clichés de microscopie à force de friction montrent clairement la présence de parties hydrophiles (claires) et d'autres lipophiles (sombres) (figure 9). Ce caractère amphiphile de la surface de TiO_2 disparaît en prolongeant la durée d'irradiation puisque le caractère lipophile diminue progressivement (NAK, 2000).

Ce travail a stimulé de nombreuses études visant à expliquer le mécanisme du phénomène "*super-hydrophile photoinduite*". Deux théories expliquant le mécanisme de la super-hydrophilie se distinguent :

- La première explique le phénomène par un mécanisme d'hydratation de la surface de TiO_2 par adsorption dissociative d'eau sur les lacunes d'oxygènes photo générés (figure 9)

- la seconde invoque la dégradation photocatalytique d'une fine couche d'hydrocarbure adsorbé systématiquement à la surface du TiO₂.

Dans ce qui suit, nous discuterons plus en détail ces deux mécanismes.

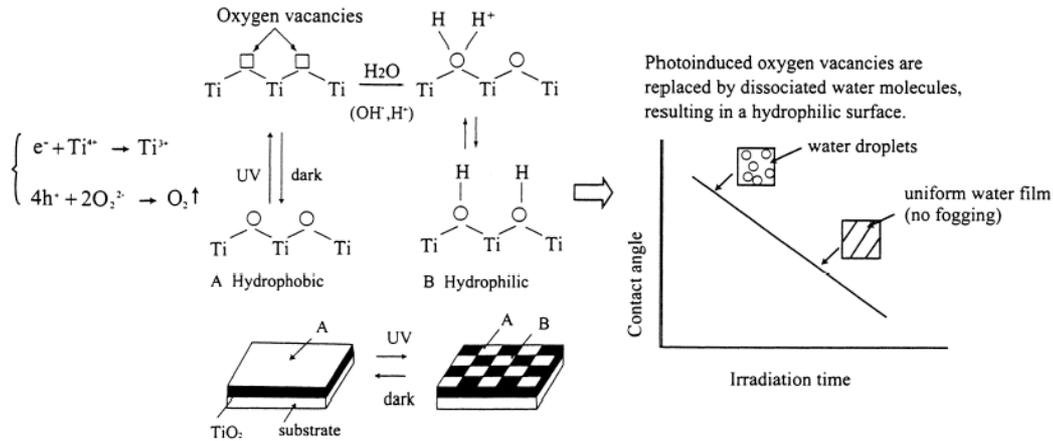


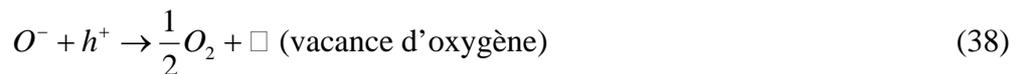
Figure 9 : Mécanisme de super-hydrophilie photoinduite (FUJ, 2000)

I.6.1 Première théorie : La super-hydrophile photoinduite

Le mécanisme de la super-hydrophilie photoinduite (SHP) selon R. Wang *et al.* (R. WAN, 1997, 1998 & 1999) s'effectue en trois étapes. Après irradiation de la surface de TiO₂, un électron est promu de la bande de conduction vers la bande de valence donnant naissance à une paire électron/trou.



Cette paire (e^-/h^+) réagit habituellement dans un processus photocatalytique avec l'oxygène adsorbé à la surface pour former des radicaux libres. Cependant, dans le processus de super-hydrophilie photoinduite, des vacances d'oxygène sont probablement créées suite à la réduction des sites Ti^{4+} en sites Ti^{3+} (HIG, 1988)



Les sites Ti^{3+} sont par la suite oxydés par l'oxygène présent dans l'air. D'autre part, des vacances d'oxygène sont créées (HIG, 1988) et jouent un rôle important dans l'adsorption dissociative de l'eau (THI, 1987). Vraisemblablement, les défauts créés à la surface par le rapprochement de sites d'oxygène agissent comme sites « pièges » et induisent la dissociation

des molécules d'eau qui diffusent vers des sites où l'adsorption s'effectue. Sun *et al.* (SUN, 2001) ont étudié le mouillage après irradiation de surfaces de films minces de ZnO et TiO₂ déposés par le procédé dit "spray pyrolyse". Des analyses XPS de la surface des films avant et après irradiation UV ont permis de mettre en évidence que l'éclairement favorise la chimisorption et la physisorption de molécules H₂O à la surface. L'adsorption des molécules d'eau à la surface de TiO₂ est, selon Henderson *et al.*, corrélé à la densité de défauts de surface (HEN, 1996).

Il est bien connu que le traitement thermique ou le bombardement par les ions Ar⁺ sous vide donne lieu à des défauts à la surface de semi-conducteurs (LU, 1994). Sur cette base, les effets du traitement thermique et du bombardement par Ar⁺ sous vide sur la mouillabilité de films ZnO et TiO₂ ont été étudiés. En ce qui concerne le traitement thermique, les résultats obtenus montrent qu'au delà d'une température de 300°C, une chute brutale de l'angle de contact de l'eau est observée. Ceci indique que les surfaces de TiO₂ et de ZnO deviennent super-hydrophiles (SUN, 2001). D'autre part, la surface de films ZnO (ou TiO₂) devient également très hydrophile après bombardement d'Ar⁺ (SUN., 2001). Les spectres XPS indiquent que le bombardement d'Ar⁺ induit des défauts au niveau de la surface. Le titane présente deux autres degrés d'oxydation : Ti³⁺ et Ti²⁺. Cependant, ces mêmes auteurs montrent qu'aucun changement du spectre XPS de la région Ti 2p n'est détecté après irradiation UV de la surface de TiO₂ (SUN, 2001) bien qu'une étude similaire montre l'apparition d'un pic lié à la présence d'ions Ti³⁺ (R. WAN, 1999).

De plus, les investigations menées par R. Wang *et al.* (R. WAN, 1999) montrent que l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps d'irradiation UV sur une surface de TiO₂ (110) varie selon la nature de l'atmosphère ambiante. La présence d'oxygène en concentration élevée dans l'air ambiant est un facteur limitant la SHP de la surface de TiO₂. Ces auteurs expliquent ce phénomène par une occupation des vacances créées par l'oxygène au détriment de H₂O. Après stockage des surfaces irradiées dans l'obscurité et sous atmosphère ambiante, l'angle de contact retrouve sa valeur initiale (avant exposition aux UV). Ce dernier est de plus corrélé à la nature de l'atmosphère de stockage (air ambiant ou atmosphère en oxygène). Ainsi, l'augmentation de la densité des groupements OH présents à la surface de TiO₂ est confirmé après analyse IR-TF (R. WAN, 1998).

Miyauchi *et al.* (MIY, 2002b) ont étudié l'activité photocatalytique et l'hydrophilie photoinduite d'une variété de films d'oxydes métalliques. Leur activité photocatalytique a été

évaluée en suivant la cinétique de dégradation d'un film de Bleu de Méthylène (BM) adsorbé à la surface et l'hydrophile photoinduite par l'évolution de l'angle de contact. La figure 10 présente les courbes de dégradation du BM et de l'évolution de l'angle de contact pour chacun des oxydes. Ils ont remarqué en particulier que le film de SrTiO_3 est actif en photocatalyse alors qu'il ne présente aucune variation d'angle de contact alors que le film de WO_3 montre une diminution de l'angle de contact sous irradiation UV mais ne dégrade pas le BM. Compte tenu de ces résultats, les auteurs sont arrivés à la conclusion que les phénomènes de photocatalyses et de super-hydrophilies photoinduites s'effectuent selon deux mécanismes indépendants.

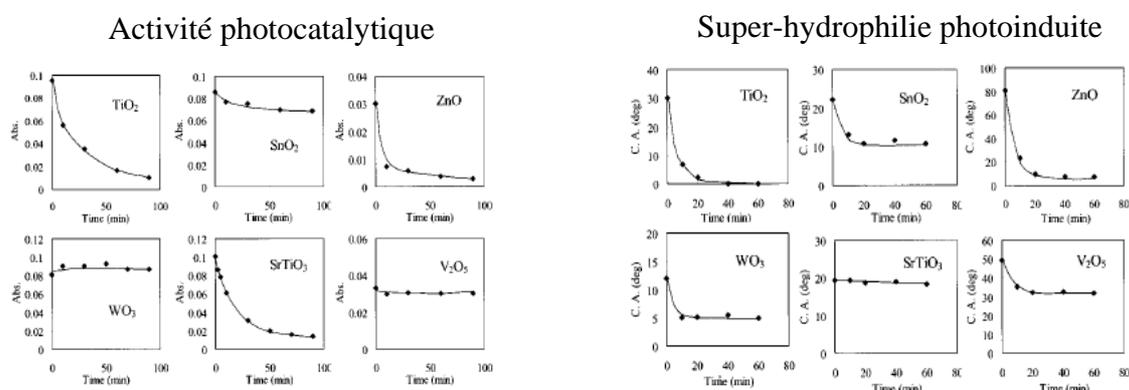


Figure 10 : Activité photocatalytique et super-hydrophilie photoinduite pour une variété de semi-conducteurs (MIY, 2002b)

I.6.2 Deuxième hypothèse : Photooxydation des molécules carbonées adsorbées à la surface du photocatalyseur

Certaines études ont conclu que le phénomène de SHP est une conséquence de la dégradation photocatalytique d'une fine couche de composés carbonés, souvent indétectables (par IR-TF par exemple), ou de molécules organiques hydrophobes adsorbées à la surface de TiO_2 .

C. Y. Wang *et al.* (C. Y. WAN, 2003) ont utilisé la technique de génération de fréquence somme afin d'examiner de manière extrêmement sensible les groupements fonctionnels présents à l'extrême surface de TiO_2 . Cette technique permet de mettre en évidence les groupements d'extrême surface et en particulier les groupements « $-\text{OH}$ ». Ces derniers sont difficilement détectables par Réflexion Diffuse Infra-Rouge à Transformé de Fourier (DRIFT) ou par Réflexion Total IR (ATR) car le signal des groupements « $-\text{OH}$ » est dominé par la contribution d' H_2O adsorbé dans le volume de TiO_2 . Ces auteurs ont montré pour la première fois la présence d'une fine couche de composés hydrocarbonés, indétectables par d'autres

techniques, sur un film mince de TiO_2 transparent préparé à partir d'une solution colloïdale. Suite à ces résultats, ils posent l'hypothèse que la dégradation photocatalytique de la fine couche d'hydrocarbures adsorbés à la surface de TiO_2 peut expliquer l'hydrophilie acquise après irradiation UV.

Dans ce cas, le caractère réversible de la super-hydrophilie acquise lors de l'irradiation serait dû principalement à la re-contamination de la surface hydrophile par des molécules à caractère hydrophobe présentes dans l'air. Par exemple, White *et al.* (WHI, 2003) ont recouvert la surface de monocristaux de rutile (110) préparé avec ou sans vacances d'oxygène par un film hydrophobe du Triméthyle Acétate (TMA). La surface du monocristal de TiO_2 rutile dense a souvent été utilisée, car les lacunes d'oxygène y sont plus facilement créées sans changement de phase cristalline après traitement thermique (THO, 2003) ou par bombardement de la surface par un faisceau ionique (PET, 1998). L'adsorption de l'eau indirectement estimée par la "Désorption à Température Programmée (TPD)" est associée aux caractéristiques de mouillage. La mesure d'angle de contact lié aux propriétés thermodynamiques de surfaces dépend des propriétés d'adsorption et désorption au niveau de la surface. Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que la mouillabilité de surface du photocatalyseur n'est pas liée à la présence de vacances d'oxygène (WHI, 2003). Il est à noter que ces expériences ont été effectuées à température ambiante et l'adsorption de molécules carbonées présentes dans l'air n'a pas pu être contrôlée.

Zubkov *et al.* (ZUB, 2005) ont directement examiné le phénomène de super-hydrophilie photoinduite à travers une étude particulièrement rigoureuse sur une surface propre d'un monocristal de rutile (110). Ils ont proposé de suivre, en temps réel, l'évolution de l'angle de contact durant l'irradiation UV. Le cristal de TiO_2 (110) a été clivé dans une chambre ultra-vide afin d'éviter toute contamination. La mesure de l'angle de contact et la caractérisation (Spectroscopie Auger et LEED) de la surface pendant l'irradiation ont été effectuées *in situ* permettant ainsi d'avoir un contrôle rigoureux de la pureté de l'atmosphère ambiante. Une contamination artificielle par le n-hexane a été effectuée. L'angle de contact a été mesuré sur une goutte d'eau dans une atmosphère d' O_2 pure et à une concentration variable (0, 120 et 360 ppm) de n-hexane. Les résultats obtenus (figure 11, panneau de gauche) montrent qu'en absence de n-hexane (0 ppm) la surface super-hydrophile est obtenue au bout de quelques secondes d'irradiation UV. Quand la concentration de n-hexane introduite augmente (120 ou 320 ppm) le délai de mouillage devient plus important et est, de plus, atteint de manière soudaine et brutale.

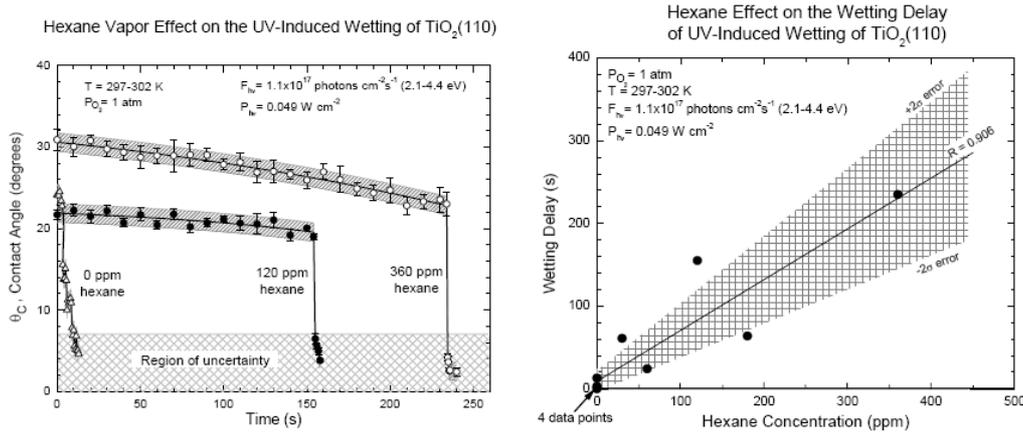


Figure 11 : Mesure d'angle de contact sur une surface de TiO₂ exposée à des concentrations variables en Hexane (ZUB, 2005).

Une corrélation a été trouvée entre le taux de recouvrement par le n-hexane adsorbé à l'équilibre sous gaz de n-hexane et le temps d'irradiation requis pour que la chute de l'angle de contact ait lieu. Cette expérience montre le rôle dominant de la contamination par des molécules carbonées sur la super-hydrophilie. Le rôle joué par l'oxygène dans la photooxydation est également mis en évidence, puisqu'en son absence le seul changement de l'angle de contact observé est assimilé à l'évaporation de la microgoutte déposée.

Après adsorption de n-hexane, l'irradiation UV provoque sa dégradation progressive autour de la microgoutte d'eau jusqu'à atteindre un point critique où la monocouche a presque totalement disparu. Une fois la couche de n-hexane complètement dégradée, une chute brutale de l'angle de contact se produit. L'effet qui se produit est schématisé sur la figure 12.

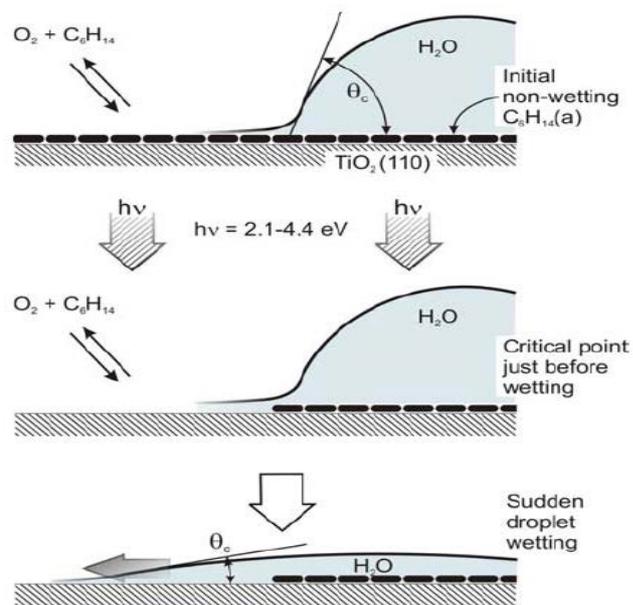


Figure 12 : Schémas représentant le phénomène d'hydrophilie brutale due à la photooxydation des molécules carbonées autour de la goutte d'eau (ZUB, 2005 ; THO, 2006)

I.7 État de l'art sur les techniques de caractérisation des verres autonettoyants

La technologie des verres autonettoyants est encore récente. Elle s'est considérablement développée ces dernières années, et des progrès importants ont été faits tant au niveau des méthodes de dépôt que de la qualité des films photoactifs. Cependant, l'activité photocatalytique des films de TiO_2 peut varier considérablement car elle dépend de nombreux facteurs tels que l'épaisseur, la nature du substrat, la porosité et la taille des cristallites. La fabrication d'une surface autonettoyante repose sur les propriétés photocatalytiques et de mouillabilité du revêtement de TiO_2 (phase anatase) sous rayonnement UV. Il convient donc de caractériser ces deux propriétés.

À ce jour, les méthodes permettant d'estimer l'activité photocatalytique sont basées sur la mesure de la vitesse de dégradation d'un polluant liquide ou solide déposé sur la surface de l'échantillon.

La propriété d'hydrophilie photoinduite est mise en évidence par la mesure de l'évolution de l'angle de contact d'une microgoutte d'eau avec la surface de l'échantillon soumise à une illumination UV.

I.7.1 Activité photocatalytique

L'objectif des études menées ces dernières années est de quantifier de manière objective le rendement photocatalytique des surfaces autonettoyantes. Dans ce but, de nombreux polluants modèles, solides ou liquides, ont été testés. Deux approches se distinguent dans la bibliographie :

- La première consiste à déposer sur la surface du revêtement autonettoyant un polluant simulant des salissures de graisses, tabac (HEL, 1995 ; FUJ, 1995) ou des solides représentatifs des contaminations typiques, essentiellement organiques, qui se déposent sur les vitres autonettoyantes utilisées en milieu urbain. On peut citer à titre d'exemple les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) (ROM, 1999a), les suies (MIL, 2005 ; HOD, 2005 ; LEE, 2002), les acides gras (ROM, 1999b ; MIL, 2003) et autres composés organiques s'en approchant.

- La seconde consiste plus simplement à évaluer l'activité photocatalytique sans forcément chercher à reproduire les contaminations observées dans l'utilisation courante de ces revêtements. Souvent les colorants sont utilisés comme modèles de polluants et l'activité photocatalytique des films autonettoyants est associée à la variation de leur couleur durant l'illumination sous UV. Les colorants utilisés sont dans la majorité des cas des colorants

azoïques appliqués directement sous forme de film (KEM, 2004 ; TAT, 2001) ou incorporés dans un film polymérique à la surface du catalyseur (DOU, 2001).

I.7.2 Première approche : Photodégradation de la suie et de taches

I.7.2.1 HAPs et suies

Romeras *et al.* (ROM, 1999a) ont proposé le fluoranthène comme composé organique modèle pour évaluer l'activité photocatalytique de verre autonettoyant. Le fluoranthène est très persistant dans l'environnement, sa détection sert avant tout d'indicateur à la présence d'autres HAPs plus dangereux. Les émissions automobiles sont les principales sources de fluoranthène. Comparé aux HAPs, le fluoranthène est faiblement dégradé par la lumière. Durant cette étude, Romeras *et al.* (ROM, 1999a) ont identifié les 40 composés aromatiques intermédiaires issus de la dégradation photocatalytique du fluoranthène.

La suie comme modèle de polluant est représentative du type de pollution que subissent les surfaces de verre de protection des lampes d'éclairage dans les tunnels ou plus simplement des vitres en milieu urbain. La suie est un ensemble de composés chimiques résultant de la combustion incomplète de combustibles (essence, gazole, fioul, kérosène). Les suies comportent divers HAPs toxiques souvent rejetés par les véhicules ou les chaudières. Lee *et al.* (M. C. LEE, 2002) ont étudié la dégradation photocatalytique de la suie sous irradiation UV. Ils ont déposé une couche de suie, d'épaisseur environ 2 μm , sur un film de TiO_2 . Deux configurations d'irradiation proche-UV ont été utilisées ; (i) illumination selon l'interface "Suie/ TiO_2 ", d'où une partie des UV est filtrée par la suie, (ii) illumination selon de l'interface "Verre/ TiO_2 ". Après environ 30 heures d'irradiation (configuration Verre/ TiO_2), ils ont observé une dégradation complète de la couche de suie. L'épaisseur ainsi que la géométrie de la couche de suie dégradée ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB). Les auteurs ont observé en particulier la dégradation à la jonction entre la partie du substrat recouverte de TiO_2 et la partie nue (figure 13). Ils ont observé que la suie était dégradée jusqu'à une distance de 80 μm de la jonction comme le montre la figure 13.

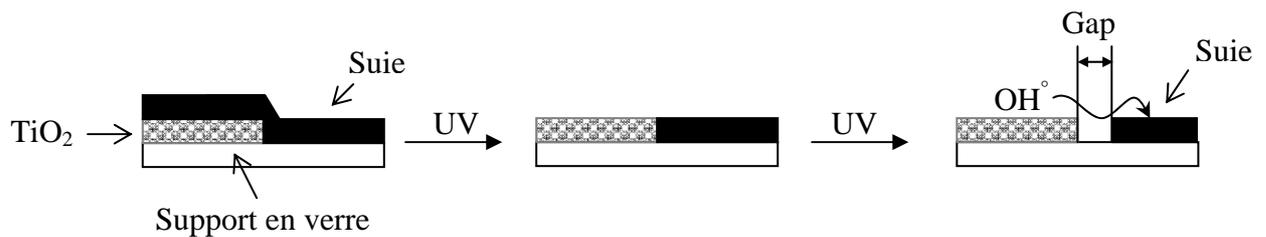


Figure 13 : Dégradation photocatalytique d'une couche de suie selon M. C. Lee (M. C. LEE, 2002)

Ce gap entre le film de TiO_2 et la couche de suie augmente en fonction du temps durant la réaction d'oxydation. La vitesse avec laquelle cette distance (Gap) évolue diminue en fonction de l'élargissement du gap, ce que les auteurs attribuent à l'augmentation de la distance parcourue par les radicaux OH^\bullet .

À partir des clichés MEB, la photooxydation directe, latérale et à distance de couches de suie par un film TiO_2 a été démontrée au cours des travaux menés par S. K. Lee *et al.* (S. K. LEE, 2004). La photooxydation directe s'effectue au niveau de la surface pour la dégradation d'espèces adsorbées sous irradiation UV. L'oxydation latérale de polluants est attribuée principalement à la capacité de diffusion des espèces oxydantes produites lors de l'activation.

I.7.2.2 Taches

Parmi les modèles de polluants permettant de simuler les tâches et les salissures, on trouve fréquemment dans la littérature l'acide palmitique (AP) et l'acide stéarique (AS). Ce sont des acides gras saturés chimiquement stables. L'AP est le plus abondant des acides gras, on le retrouve dans le sébum humain. Il est constamment présent dans les sécrétions lipidiques protectrices de la peau et plus particulièrement des doigts de la main (BOU, 1962). Ces deux composés organiques sont également présents chez les animaux et autres végétaux. Ils sont émis lors de la cuisson de produits alimentaires, tels que les viandes par exemple (ROG, 1991) et sont aussi considérés comme des modèles représentatifs susceptibles de se retrouver déposés sur les fenêtres.

Romeras *et al.* (ROM, 1999b) ont examiné les propriétés photocatalytiques de films de TiO_2 supportés sur verre préparés par dip-coating. Un film d'acide palmitique d'épaisseur de 580 nm a été déposé par "spray-coating". Les échantillons initialement opaques deviennent transparents lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement UV_A (315-400 nm). Ceci est lié à la dégradation photocatalytique du film d'AP. Durant cette étude, les produits de dégradation ont été identifiés par HPLC en dissolvant le film de polluant dans une solution aqueuse de

l'hydroxyde de sodium. Les produits intermédiaires sous forme de gaz ont été collectés sur du charbon, puis désorbés par une solution de dichlorométhane. Une analyse par chromatographie en phase gaz couplé à la spectroscopie de masse (CG-SM) a permis de mettre en évidence 39 produits intermédiaires issus de la dégradation de l'acide palmitique tels que des alcanes, aldéhydes, cétones et acides.

L'AS est, généralement, le modèle de polluant le plus utilisé pour estimer l'efficacité photocatalytique de films de dioxyde de titane supportés sur verre dans le domaine des surfaces autonettoyantes. L'AS, comme l'acide palmitique, est stable sous irradiation UV en absence de photocatalyseur. Il est facilement déposé à partir d'une solution d'éthanol, isopropanol ou de méthanol sous forme de monocouche soit par dip-coating (MIL, 2002a), spin-coating (MIL, 2006 ; REM, 2000) ou par la méthode Langmuir-Blodgett (SAW, 1997). Le processus de minéralisation de ce polluant a été suivi, en fonction du temps, en mesurant la quantité de CO₂ généré durant la réaction, par chromatographie en phase gaz (MIN, 2000) ou en mesurant la variation d'épaisseur de la couche d'AS *in situ* par ellipsométrie (REM, 2000).

La méthode communément utilisée pour suivre la disparition de l'AS est la spectroscopie infrarouge à transmission, puisque ce dernier absorbe fortement dans la région 2700-3100 cm⁻¹, avec des pics à 2958 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹ et 2853 cm⁻¹, dus à l'élongation asymétrique de la liaison C-H pour le groupement CH₃ et à l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H dans le groupement CH₂, respectivement (figure 14).

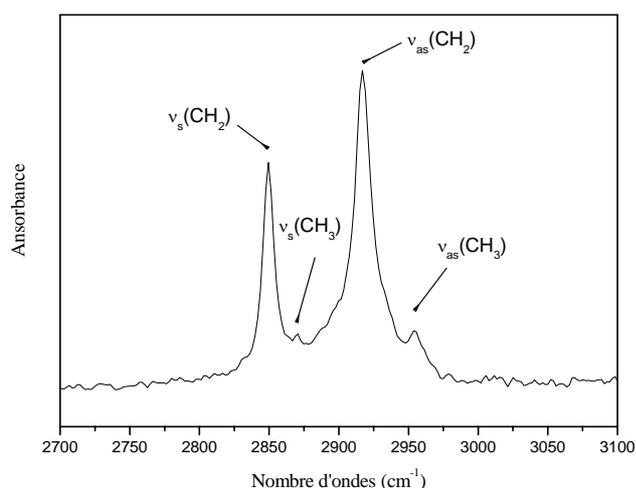
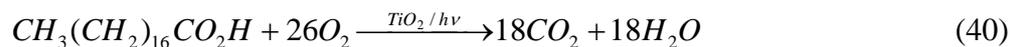


Figure 14 : Spectre IR-TF de l'acide stéarique

L'acide stéarique se minéralise selon la réaction :



Mills *et al.* (MIL, 2003) ont utilisé la spectroscopie IR-TF pour suivre la dégradation de l'AS sur un film commercial standard "ActivTM" de Pilkington. Ce résultat a été comparé à celui obtenu pour un film nanostructuré de TiO₂P25. Ces auteurs observent que la dégradation de l'AS suit une cinétique présentant un ordre apparent zéro. L'importance de l'oxygène dans la réaction de minéralisation a été confirmée. Dans une autre étude, Mills *et al.* (MIL, 2002a) ont utilisé la spectroscopie IR-TF pour évaluer l'activité photocatalytique de films de TiO₂ de différentes épaisseurs préparées par CVD.

Le même groupe (MIL, 2006a) a comparé la fraction d'AS convertie en CO₂ sur deux types de film, le premier a été élaboré par voie sol-gel, le second est un film nanostructuré TiO₂ P25. Les résultats montrent, pour le film le moins actif (sol-gel), que le rapport stœchiométrique de AS/O₂ (1:18, stœchiométrie de la réaction, etc.) est largement préservé (>90 %) durant le processus d'irradiation. En revanche, le rapport est plus faible pour le film le plus actif de TiO₂P25 durant le processus et atteint le taux 1:18 qu'à la fin du processus. Mills explique cet écart par la formation d'intermédiaires.

Vincente *et al.* (VIN, 2003) rapportent que la vitesse de disparition du film de l'AS est proportionnelle à son épaisseur. En doublant la concentration initiale de la solution contenant le polluant de 20 g.L⁻¹ à 40 g.L⁻¹, le temps nécessaire à la dégradation du film passe de 100 à 200 minutes.

Sitkiewitz & Heller (SIT, 1996) ont étudié l'activité photocatalytique d'un film TiO₂ préparé par sol-gel d'une épaisseur de 300±100 nm. Un film d'AS est déposé à la surface de TiO₂ par spin-coating. Les produits intermédiaires issus de la dégradation de l'AS ont été collectés et analysés par CG-SM. Après 4 heures d'irradiation, ces auteurs observent que la vitesse de production de CO₂ issus de la minéralisation de l'AS augmente avec le taux d'humidité de l'atmosphère. Ils ont montré également que la minéralisation de l'AS est complète et ne s'effectue qu'en présence d'oxygène. Minabe *et al.* (MIN, 2000) ont étudié la cinétique de dégradation de films d'AS sur un film TiO₂ supporté sur CaF₂ à différents taux d'humidité. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Sitkiewitz *et al.* (SIT, 1996). Les cinétiques de dégradation de l'AS sont différentes dans les deux cas. Les auteurs attribuent cela à la différence de morphologie des échantillons utilisés dans les deux études.

Sawunyama *et al.* (SAW, 1999) ont constaté par AFM (Microscopie à Force Atomique) que la dégradation de l'AS ne s'effectue pas de manière homogène. Après irradiation ils ont

observé des îlots issus de la présence de régions plus actives que d'autres au niveau du film (figure 15).

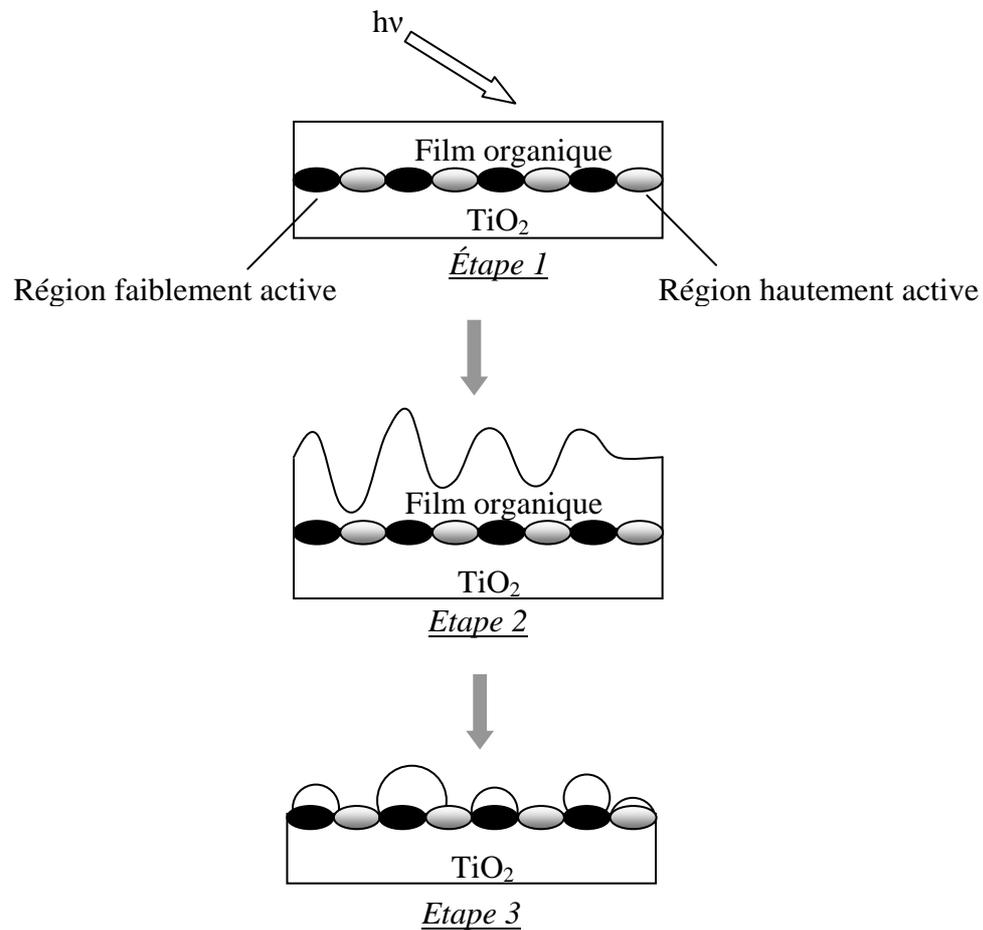


Figure 15 : Schémas de la photodécomposition de couches d'acide stéarique déposées par L-B sur un film de TiO_2 mettant en évidence l'existence de régions plus réactives que d'autres (SAW, 1997)

Cette illustration n'explique pas forcément le mécanisme responsable des résultats observés, car la nature des liaisons responsables de l'adsorption de l'AS à la surface de TiO_2 dépend en grande partie à la nature physique des sites présents à la surface. De plus, le mécanisme selon lequel la dégradation de l'AS s'effectue est intimement lié à la technique de dépôt utilisée (SAW, 1997).

I.7.3 Deuxième approche : Les colorants

Kemmitt *et al.* (KEM, 2004) ont utilisé la rhodamine pour étudier l'efficacité photocatalytique de films de TiO_2 transparents préparés par sol-gel et déposés par différentes méthodes à savoir : le spin-coating, le dip-coating et le spray-coating. Le colorant est stable

aux irradiations UV. La structure de ce colorant comporte des HAPs ; composés représentatifs de salissures retrouvées dans l'environnement urbain. De plus, la rhodamine une fois activée sous irradiation visible, est susceptible de photosensibiliser le TiO_2 en injectant un électron dans sa bande de conduction. Un film de la rhodamine est déposé par spin-coating sur la surface des films de TiO_2 . Ceci est effectué à partir d'une solution alcoolique de rhodamine. L'évolution de la concentration du colorant a été suivie par fluorescence. Les auteurs estiment que le test de la rhodamine a permis d'effectuer une étude comparative rapide entre les efficacités photocatalytiques des films en se limitant à l'étape initiale de dégradation du colorant.

D'autres colorants ont été aussi utilisés pour comparer l'efficacité photocatalytique des surfaces autonettoyantes, plus particulièrement le Bleu de méthylène (BM) (MIY, 2002a). Miyauchi *et al.* (MIY, 2002b) ont comparé différents films d'oxydes métalliques en analysant par spectrophotomètre UV-Visible la décomposition du BM adsorbé à la surface sous air. Le film du BM est déposé par dip-coating à la surface des oxydes métalliques. La dégradation du BM montre que le film de TiO_2 est plus efficace que ZnO ou SrTiO_3 et les autres films ne montrent qu'un faible pouvoir oxydant.

Récemment, un test basé sur le changement de coloration a été développé par Mills *et al.* (MIL, 2006b). Ils ont utilisé une formulation contenant du glycérol, un polymère (l'hydroxyéthyle cellulose) et un colorant « résazurine (Rz) » pour évaluer l'activité de films TiO_2 déposés sur verre. Pendant l'irradiation de la surface photocatalytique, les trous (h^+) photogénérés réagissent irréversiblement avec le glycérol et l'oxydant, tandis que les électrons produits réduisent le bleu du Rz en rose-résorufine (Rf). L'oxydation du glycérol conduit à la formation de radicaux tels que ROH^\bullet qui peuvent à leur tour réduire le colorant Rz. La cinétique de disparition de la résazurine montre une corrélation avec la vitesse de dégradation de l'acide stéarique ou encore l'évolution de l'angle de contact pour différents échantillons de couches minces de TiO_2 (EVA, 2007).

D'autre part, Mills *et al.* (MIL, 2007a) ont comparé le comportement lors de la dégradation de trois colorants « BM, Rz et le 2,6-bichloroindolphenole (DCIP) » par un verre autonettoyant "ActivTM" de Pilkington. Ils ont observé que la dégradation photocatalytique du BM est plus rapide en absence d'oxygène. Le BM après réduction se retrouve sous sa forme Leuco. Cette forme du BM est instable. Elle est oxydée en présence d'oxygène et le colorant retrouve sa forme initiale ce qui ralentit sa cinétique de disparition (DOU, 2001 ; MIL, 2007a,b). Le test photocatalytique utilisant le DCIP a montré que la décoloration est totale après 80 min

d'irradiation. La dégradation du DCIP n'est pas sensible au taux d'humidité ni à l'absence d'oxygène. Ceci rend ce test moins attractif, car l'activité des films photocatalytiques est intimement liée à la présence d'oxygène. La dégradation photocatalytique de la Rz par le film ActivTM ne conduit pas à sa décoloration totale. Le test s'est révélé prometteur et rapide.

I.7.4 Mesure de l'angle de mouillage

La méthode la plus répandue pour évaluer l'hydrophilie ou l'hydrophobie d'une surface s'effectue à travers l'analyse de l'angle de contact avec une goutte d'eau. Les mesures d'angle de contact d'une goutte déposée sur une surface ont largement été décrites par Good *et al.* (GOO, 1979). Cette méthode consiste à déposer une microgoutte d'un liquide sur une surface placée horizontalement et par la suite, la photographie par une caméra de la microgoutte sur la surface permet de mesurer l'angle de contact. L'interaction Solide/Liquide à la surface obéit à la loi de Young tel que :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (41)$$

d'où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions Solide/Vapeur, Solide/Liquide et Liquide/Vapeur des trois interfaces en présence et θ est l'angle de contact entre la microgoutte et la surface telle que présentée sur la figure 16.

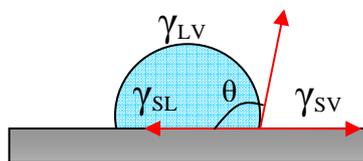


Figure 16 : Schémas des tensions superficielles présentes lors d'un contact Solide-Liquide

Les mesures d'angle de contact sont, pour la majorité des cas, de natures qualitatives. Ces mesures sont influencées, entre autres, par le taux d'humidité de l'environnement, la qualité de l'atmosphère, la nature des pollutions présentes à la surface du solide ou dans le liquide (ADA, 1997).

Telles qu'elles sont décrites par certains auteurs, les propriétés hydrophiles de surfaces autonettoyantes représentent le second phénomène responsable de leur autonettoyage. L'activité de film TiO₂ en terme de super-hydrophilie photoinduite, est évaluée en suivant l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps d'irradiation.

Cette technique de caractérisation a permis aussi dans plusieurs études (AO, 2003 ; SAK, 2003) de donner une idée sur l'évolution de l'hydrophilie photoinduite en fonction du temps d'irradiation des films synthétisés à côté de leur caractère photocatalytique. Dans la plupart

des cas, la technique de l'angle de mouillage est utilisée pour compléter les informations obtenues sur l'activité photocatalytique des films étudiés.

I.8 Références

- Adamson A., Gast A., Physical Chemistry of Surfaces; Wiley-Interscience: New York, 1997
- Alberici R. M., Jardim W. F., Water Res., 28 (1994), 1845
- Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., J. Phys. Chem., 91 (1987), 4305
- Ao C. H., Lee S. C., Yu J. C., J. Photochem. Photobio. A: Chem., 156 (2003), 171
- Bahnemann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N., in: Zepp
- Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G., Beenackers A., J. Chem. Technol. Biotechnol., 77 (2001), 102
- Bouchy M., Zahraa O., Int. J. Photoen. 5 (2003), 191
- Boulanger P., Tayeau F., Mandel P., Biserte G., "Biochimie Médicale I", Masson, Paris, 1962, p. 534
- Cai R. X., Kubota Y., Shuin T., Sakai H., Hashimoto K., Fujishima A., Cancer Res., 52 (1992), 2346
- Cai R. X., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A., Am. Chem. Lett., (1992), 427
- Chen D., Li F., Ray A., AIChE J., 46 (2000), 1034
- Carp O., Huisman C.L., Reller A., Progress in Solid State Chemistry 32 (2004), 33
- Daniele S, Ghazzal M. N., Hubert-Pfalzgraf L. G., Duchamp C., Guillard C., Ledoux G., Mat. Res. Bul., 41 (2006), 2210
- Doushita K., Kawahara T., J. Sol-Gel Sci. Technol., 22 (2001) 91
- Evans P., Mantke S., Mills A., Robinson A., Sheel D. W., J. Photochem. Photobio. A: chem., 188 (2007), 387
- Fujishima A., The raising of Titanium, Look Japan, 41 (1995), 471
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo, 1999
- Fujishima A., Honda K., Nature, 238 (1972), 37
- Fujishima A., Rao T. N., D. A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews, 1 (2000), 1
- Fox M. A., Dulay M. T., Chem. Rev., 93 (1993), 341
- Gerischer H., Heller A., J. Phys. Chem., 13 (1991), 5261
- Guillard C., Baldassar C., Duchant C., Ghazzal M. N., Daniele S., Catal. Today, 122 (2007), 160
- Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J. M., J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 158 (2003), 27

- Galindo C., Jacques P., Kalt A., J. Photochem Photobiol. A: Chem. 130 (2000) 35
- Good R. J., Neumann A. W., Techniques of Measuring Contact Angles. In Surface and Colloid Science, Experimental Methods; R. J. Good, R. R. Stromberg, Eds.; Plenum: New York, 1979; Vol. II
- Hagfeld A., Grätzel M., Chem. Rev., 95 (1995), 49
- Hashimoto K., Wasada K., Kominami H., Kera Y., J. Photochem. Photobio. A: chem. 136 (2000) 103
- Harrison L.G., Trans. Faraday Soc., 57, (1961), 1191
- Heller A., Acc. Chem. Res., 28 (1995), 503
- Henderson M. A., Langmuir, 12 (1996), 5093
- Herrmann J. M., Catal. Today, 24 (1999), 157
- Herrmann J. M., Topics in Catalysis, 34 (2005), 1
- Highfield J. G., Grätzel M., J. Phys. Chem., 92 (1988), 464
- Hoffmann M. R., Martin S. T., Chon W., Bahnemann D. W., Chem. Rev., 95 (1995), 69
- Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J. M., Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001), 145
- Hsiao C. Y., Lee C. L., Ollis F. D., J. Catal., 82 (1983), 418
- Ireland J. C., Klosterman P., Rice E. W., Clark R. M., Appl. Env. Microbiol., 59 (1993), 1668
- Kemmitt T., Al-Salim N. I., Waterland M., Kennedy V. J., Markwitz A., Curr. Appl. Phys., 4 (2004), 189
- Konstantinou I., Albanis T. A., Appl. Catal. B : Environ. 49 (2004), 1
- Korman C., Bahnemann D., Hoffman M. R., Environ. Scien. Techn., 25 (1991), 494
- Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaoui E., Guillard C., Herrmann J.M., Appl. Catal. B: Environ., 39 (2002), 75
- Linsenbigler A. L., Lu G., Yates J. T., Cem. Rev., 95 (1995), 735
- Lee M. C., Choi W., J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 11818
- Lee S. K., McIntyre S., Mills A., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 162 (2004), 203
- Lu G., Linsebigler A., Yates J. T., J. Phys. Chem., 98 (1994), 11733
- Mehrotra K., Yablonsky G. S., Ray A., Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003), 2273
- Mills A., Davies R. H., Worsley D., Chem. Soc. Rev., 22 (1993), 417
- Mills A., Le Hunte S., J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 108 (1997), 1
- Mills A. (a), Lee S., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 152 (2002), 233

- Mills A. (b), Lee S., Lepre A., Parkin I. P., O'Neill S. A., *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002), 865
- Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I. P., O'Neill S. A., *J. Photochem. Photobio. A: chem.*, 160 (2003), 213
- Mills A., Hodgen S., Lee S. K., *Res. Chem. Intermed.*, 31 (2005), 295
- Mills A. (a), Wang J., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 182 (2006) 181
- Mills A. (b), Wang J., McGrady M., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 18324
- Mills A. (a), McGrady M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2007)
- Mills A. (b), McFarlane M., *Catal. Tod.*, 129 (2007), 22
- Minabe T., Tryk D. A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A., *J. Photochem. Photobio. A: chem.*, 137 (2000), 53
- Miyauchi M. (a), Nakajima A., Waranabe T., Hashimoto K., *Chem. Mater.*, 14 (2002), 4714
- Miyauchi M. (b), Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., *Chem. Mater.* 14 (2002), 2812
- Mullins W. W., *J. Appl. Physics*, 28 (1957), 333
- Nakajima A., Koizumi S., Watanabe T., Hashimoto K., *Langmuir*, 16 (2000), 7048
- Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991), 87
- Ollis D. F., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 2439
- Parra S., Stanca S. E., guasaquillo I., Thampi K. R., *App. Cataly.B.* (51) 2004, 107
- Paz Y., Heller A., *J. Mater. Res*, 12 (1997), 2759
- Pichat P., Mozzanega M. N., Disdier J., Herrmann J. H., *Nouv. J. Chim.*, 11 (1982) 559
- Petigny S., Mostefa-Sba H., Domenichini B., Lesniewska E., Steinbrunn A., Bourgeois S., *Surf. Sci.*, 410 (1998), 250
- Poulios I., Tsachpinis I., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 71 (1999), 349
- Remillard J. T., McBride J. R., Nietering K. E., Drews A. R., Zhang X., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 4440
- Robert D., A. Piscopo, O. Heintz, Weber J. V., *Catal. Today*, 54 (1999), 291
- Robert D., Malato S., *The Science of the Total Environment*, 291 (2002), 85
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991), 1112
- Romeras V. (a), Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehau C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999), 3878
- Romeras V. (b), Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehautb C., *New J. Chem.*, 23 (1999), 365

- Sabat J., Anderson M. A., Kikkawa H., Edwards M., Hill G. C., *J. Catal.*, 127 (1991), 167
- Sakai N., Nakajima A., Waranabe T., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 1028
- Sawunyama P., Jiang L., Fujishima A., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997), 11000
- Sawunyama P., Fujishima A., Hashimoto K., *Langmuir*, 15 (1999), 3551
- Sehili T., Boule P., Lemaire J., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1989, 50, 103
- Sharma A., Rao P., Mathur R.P., Ametha S.C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 86 (1995), 97
- Sitkiewitz S., Heller A., *New J. Chem.* 20 (1996), 233
- Sjogren J. C., Sierka R. A., *Appl. Env. Microbiol.*, 60 (1994), 344
- Stydili M., Kondarides D. I., Verykios X. E., *Appl. Catal., B* 40 (2003), 271
- Subramania V., Kamat P. V., Wolf E. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003), 2131
- Sun R., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 1984
- Takeushi M., Sakamoto K., Martra G., Coluccia S., Anpo M., *Phys. Chem. B*, 109 (2005), 15422
- Tada H., Tanaka M., *Langmuir*, 13 (1997), 360
- Tang W. Z., An H., *Chemosphere* 31 (1995), 4157
- Tang W.Z., Huang C.P., *Wat. Res.*, 29 (1995), 745
- Tatsuma T., Tachibana S., Fujishima A., *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 6987
- Tunesi S., Anderson M., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991), 3399
- Thiel P. A., Madey T. E., *Surf. Sci. Rep.*, 7 (1987), 211
- Thompson T. L., Diwald O., Yates J. T., *J. Phys. Chem. B*, , 107 (2003) 11700
- Thompson T. L., Yates J. T., *Chem. Rev.*, 106 (2006), 4428
- Vicente J.P, Gacoin T., Barboux P., Boilot J. P., Rondet M., Gueneau L., *Inter. J. Photoenerg.*, 5 (2003), 95
- Wang M. C., Meller A., Gerischer G., *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992), 5230
- Wang C. Y., Groenzin H., Shultz M. J., *Langmuir* 19 (2003), 7330
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., *Nature*, 388 (1997), 431
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., T; Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998), 135
- Wang R., Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 2188
- Wei T.Y., Wam C.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1293
- White J. M., Szanyi J., Henderson M. A., *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 9029

www.wikipedia.com

Yu J. C., Yu, J.G., Zhao J.C., Appl. Catal. B : Environ. 36 (2002) 31

Zhang J. L., Ayusawa T., Minagawa M., Yamashita H., Matasuoka M., Anpo M., J. Catal. 198 (2001) 1

Zhou S., Ray A. K., Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003), 6020

Zubkov T., Stahl D., Thompson T. L., Panayotov D., Diwald O., Yates J. T., J. Phys. Chem. B, 109 (2005), 15454

**Chapitre II-Elaboration des films
minces de TiO_2 supportés sur
verres**

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique (BOI, 1998 ; DAR, 1998), l'électronique (WOF, 2002) ou les biomatériaux (ZHA, 1999). Elle présente, en outre l'avantage d'utiliser une chimie douce, de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques (BRI, 1990). Le principe de base du procédé sol-gel ne se résume pas à son abréviation « solution-gélification » : une solution contenant des précurseurs se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Ce chapitre est dans un premier temps consacré à la présentation des réactions physico-chimiques menant à la formation du gel et du matériau désiré.

Nous présentons ensuite les techniques d'élaboration de couches minces par le procédé sol-gel utilisé dans ce travail. L'objectif est d'élaborer de manière reproductible des films de TiO₂ et de définir les paramètres expérimentaux permettant leur obtention. Ces films doivent être transparents, poreux, adhérents, de faible épaisseur et homogènes. Nous mettrons l'accent sur l'influence de l'humidité et de la nature du support sur la morphologie et les propriétés optiques des films sol-gel de TiO₂ déposés par dip-coating.

II.1 Principes physico-chimiques du procédé sol-gel

La solution de départ est constituée d'un précurseur qui impose la nature du matériau souhaité, d'un solvant (en général un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Les propriétés du gel dépendent fortement du soin porté à la formulation du sol. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur.

II.1.1 Les précurseurs

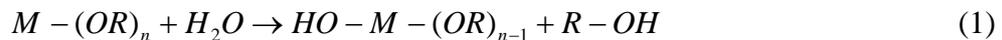
Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale M(OR)_n où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (-C_nH_{2n+1}). Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés (BRA, 1978 ; MEH, 1988), c'est pourquoi il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

II.1.2 Mécanismes réactionnels (BRA, 1958)

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions principales à savoir : l'hydrolyse et la condensation.

II.1.2.1 L'hydrolyse

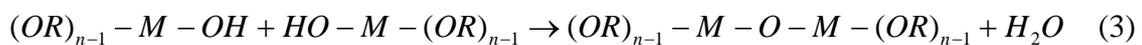
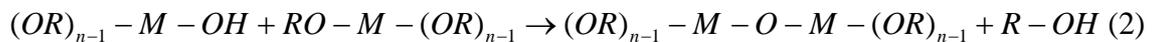
Pour que les alkoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit amorcer le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH selon la réaction :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH par un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et de libération d'une molécule d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

II.1.2.2 La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, sans augmenter sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est appelée la transition sol-gel.

II.1.3 La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation pour former des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (de façon pratique c'est la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. À partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Si l'on suit l'évolution de la viscosité de la solution en fonction du temps, elle se traduit alors par

la divergence de la viscosité de la solution et d'une augmentation de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) (BAH, 1992). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb en fonction du temps, sont présentées schématiquement à la figure 17. À la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées (GAC, 1997). Leur élimination se fait par évaporation.

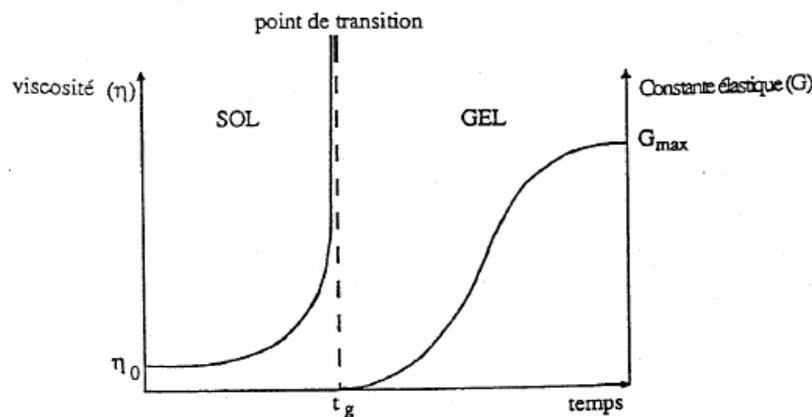


Figure 17 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte (BAH, 1992)

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement. Ainsi, la température ou l'humidité peut, suivant la nature du gel, modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

II.1.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine préalablement ses propriétés. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes. Les cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par la suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

- La température : elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration (SAN, 1988) : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- Le solvant (GAL, 1989) : le sol de départ est généralement une solution alcoolique. Les alkoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est nécessaire de les mélanger avec l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions.
- Le pH du sol (choix du catalyseur) (POP, 1986 ; LIV, 1988) : étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H₃O⁺ et OH⁻ n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H₃O⁺, attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes -OR par -OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH⁻, attiré par le métal M électronegatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation (figure 18).

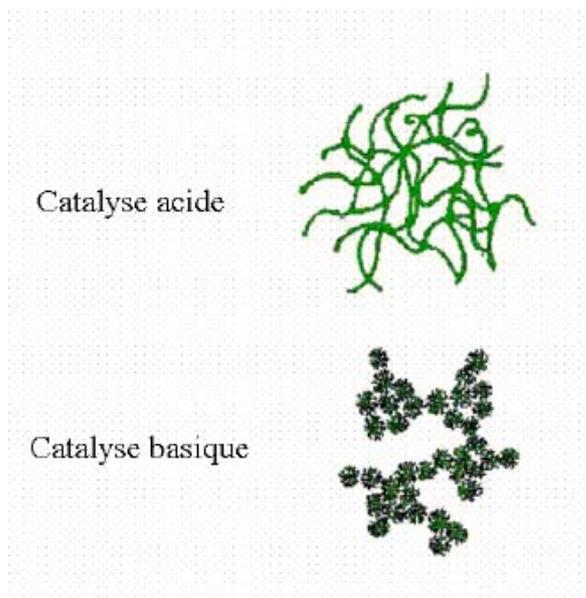


Figure 18 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II.1.5 Influence du séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces (comme c'est le cas de cette étude) ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériaux sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'un phénomène de contraction qui doit se produire de façon très homogène et très lente dans le matériau. Dans le cas où ces contractions sont rapides, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

– Les xérogels : ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

– Les aérogels : pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus, la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.

II.1.6 Conclusion

L'ensemble des étapes de l'élaboration d'un matériau par le procédé sol-gel est résumé sur la figure 19. Le procédé sol-gel est très attractif et permet le passage d'une solution contenant le précurseur « nommé Sol » vers un état solide par des réactions consécutives de polymérisation à basse température. C'est une technique prometteuse qui a déjà fait ses preuves aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau industriel.

Cette technique offre des avantages tels que :

- Mise en forme simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer des matériaux sous des formes variées, films minces, matériaux massifs, fibres et poudres,
- La préparation de films minces peut s'effectuer sur une large gamme de substrats dont la géométrie est variable,
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,
- Un apport énergétique minimal,
- Un faible coût,
- Une grande pureté et une très bonne homogénéité du matériau.

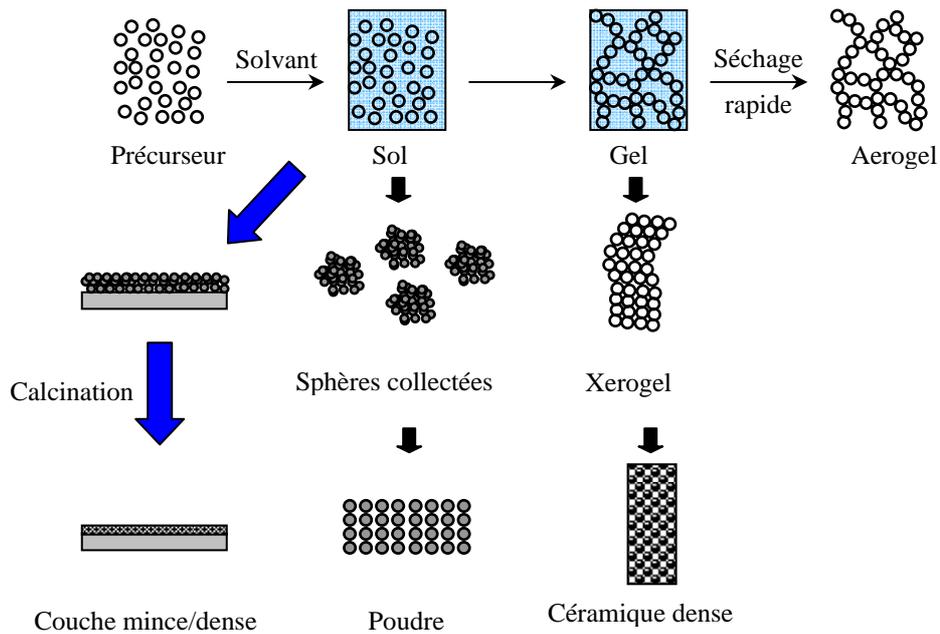


Figure 19 : Schémas sommaires des étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel (BRI, 1990)

L'objectif est d'élaborer synthétiser, par le biais de cette méthode, des films minces de TiO₂ transparents, incolores, de faible épaisseur, poreux, adhérents et homogènes. Pour ce faire, la formulation du sol (proportions et composants), les conditions de dépôt et le séchage font partie des paramètres à prendre en considération.

II.2 Formulation et dépôt de couches mince par chimie douce

II.2.1 Formulation du sol

Dans le cas des films obtenus par voie sol-gel, la formulation utilisée pour la synthèse du sol doit lui assurer une stabilité maximale en fonction du temps. En effet, en absence de précaution particulière, les alkoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces transparentes. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétraisopropyl de titane (TIPT) est un des précurseurs les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂ (CHR, 1998 ; HAT, 1999 ; WU, 2006). La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et/ou l'introduction de catalyseurs.

Ajout d'additifs chimiques : ils permettent de modifier la coordination du titane. Dans les alkoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition et/ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alkoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits et/ou de la stabilité de ces additifs chimiques.

Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent :

- Les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, la diéthanolamine (KAT, 1995) ou encore l'acide acétique sont de très bons stabilisateurs pour TIPT (LIV, 1989). Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy i -PrO sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification.
- Les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétylacétone (acac) est un bon agent de stabilisation du

TIPT. La formation du précurseur $Ti(iPrO)_3(acac)$ s'effectue en présence de cet agent complexant (SAN, 1988). La réaction est représentée sur la figure 20.

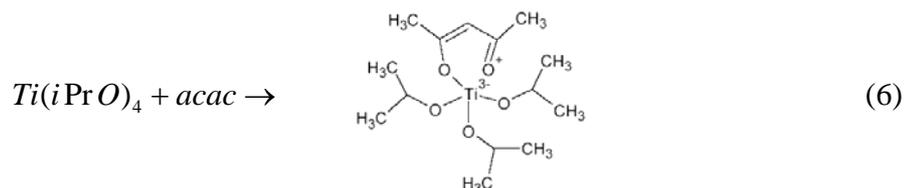


Figure 20 : Structure du complexe $Ti(iPrO)_3(acac)$ d'après Sanchez *et al.* (SAN, 1988)

Introduction de catalyseurs acides : l'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace pour le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de protoner les groupes alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition. Toutefois, il apparaît que les solutions fortement acides (pH de l'ordre de 1) ont une réactivité faible. En effet, la répulsion électrostatique entre espèces chimiques chargées positivement minimise leur probabilité d'interaction et retarde la réaction de polycondensation (KAL, 1992). La condensation prend place essentiellement après évaporation du solvant lors de la concentration des espèces diluées.

D'autre part, la concentration du précurseur contenu dans le sol détermine la vitesse de la réaction de polycondensation. À faible concentration en précurseur, la probabilité que les oligomères de TiO₂ réagissent entre eux est considérablement diminuée. La composition du sol entraîne des modifications au niveau de la morphologie et de la taille des pores créés pendant l'opération du dépôt des couches minces. La voie sol-gel offre des possibilités avantageuses pour la synthèse de films transparents, adhérents et poreux. Des films microporeux ont été obtenus par l'addition du polyéthylène glycol qui joue le rôle de tensio-actif pour faciliter la séparation de phase entre le sol contenant les oligomères de TiO₂ et le solvant (KAJ, 1998a). De ce fait, la concentration en eau, celle de l'alkoxyde et la nature du solvant influencent considérablement la vitesse de condensation de l'oligomère de TiO₂ ce qui conduit à la création de macropores (KAJ, 1998b).

D'autres paramètres induisent des modifications structurales au niveau des couches minces déposées. La vitesse de dépôt des films est l'un des paramètres clés de la méthode dip-coating. L'explication demeure imprécise, mais une hypothèse est soulevée autour de la variation de la vitesse du séchage du solvant. Les conditions dans lesquelles les films sont déposés, à savoir la vitesse du tirage, qui en l'augmentant rend les films de TiO₂ plus épais

(dans le cas du dip-coating) (KAJ, 1998a & 1998b) et la quantité d'eau présente dans l'air « l'humidité relative » modifient considérablement la morphologie des films obtenus, leur adhérence et leur transparence (KAJ, 1998c).

Ainsi, ces paramètres déterminent les propriétés physico-chimiques et structurales des couches minces, et par conséquent sur leur performance photocatalytique (GUI, 2002). Parmi les propriétés structurales importantes des couches minces, on compte en particulier la taille des cristallites constituant le film.

De nombreuses publications ont été dévolues à l'étude de l'effet de leur taille aussi bien en suspension (ZHA, 1998) ou sous forme de films nanostructurés (ALM, 2002 ; CHA, 2003) pendant une réaction photocatalytique, dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques ou photocatalytiques du dioxyde de titane. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une taille d'ordre nanométrique minimise le risque de recombinaison de charges produites lors de l'excitation de TiO₂. Zhang *et al.* (ZHA, 1998) ont étudié l'influence de la taille des particules de TiO₂ anatase pour la dégradation de CHCl₃. Ils ont montré que la cinétique la plus rapide est obtenue pour des particules de taille de 11 nm. Des études similaires ont abouti à des tailles optimales de 7 nm pour la photooxydation C₂H₃Cl₃ (MAI, 2000) et le 2-propanol (CHA, 2003). Dans chacun des cas, la taille des particules apparaît comme un compromis idéal entre la surface développée et la vitesse de recombinaison des charges produites. Par ailleurs, il a été constaté que la vitesse de dégradation de l'acide formique et du phénol augmente quand la taille des particules augmente de 15 nm (ITO, 1999) à 26 nm (POR, 1999).

Lorsque la taille des cristallites de TiO₂ est inférieure à 10 nm, des effets quantiques sont observés. Ceci se traduit par une augmentation du gap donnant lieu à une séparation des charges plus efficaces. Ainsi, Anpo *et al.* (ANP, 1987) mentionnent qu'une augmentation de l'activité photocatalytique lors de l'hydrogénation de CH₃CCH et H₂O a lieu, et l'attribuent à l'effet quantique des nanoparticules de TiO₂ (d = 5,5 nm). Choi *et al.* (CHO, 1994) obtiennent, aussi, des résultats similaires pour la photooxydation de CHCl₃ et la photoréduction de CCl₄ par TiO₂ de taille quantique (entre 2 et 4 nm).

La diminution de la taille de particules de TiO₂ réduit le taux de recombinaison des charges photogénérées. Ces derniers sont aussitôt transférés vers la surface pour donner lieu à des réactions photocatalytiques. Cependant, l'efficacité photocatalytique n'augmente pas systématiquement en réduisant la taille des particules de TiO₂ (ITO, 1999). L'ensemble de ces résultats tend à montrer que l'activité photocatalytique est optimale pour des tailles de

cristallites autour de 10 nm. Toutefois, réduire la taille d'une particule de TiO₂ diminue la présence de défauts à la surface du catalyseur et de ce fait augmente la probabilité de recombinaison des charges produites après activation. Lorsque l'on diminue la taille des particules de semi-conducteurs à des tailles de l'ordre de quelques nanomètres, des effets liés au confinement spatial des porteurs de charges apparaissent. Ces effets quantiques se font lorsque la taille de la particule devient plus petite que le rayon de Bohr du premier état de l'exciton ou de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie. On nomme ces particules des « points quantiques (Quantum Dots) » (HAG, 1995). Les effets liés au confinement des porteurs ont été observés sur les particules de CdS qui se manifestent par un décalage vers le bleu des spectres d'émission et d'absorption (SPA, 1987 ; VOG, 1994). Ceci s'explique par une discrétisation des niveaux des bandes d'énergie et une augmentation avec la taille de l'énergie de bande interdite.

La variation de la taille des particules de TiO₂ affecte ses propriétés électriques. Huber *et al.* (HUB, 2004 & 2005) ont montré que la réduction de la taille des particules de TiO₂ augmente la création de vacances d'oxygène et de ce fait la conductivité électrique des films de TiO₂.

II.2.2 Dépôt de couches minces

Dans ce travail deux techniques de dépôt ont été utilisées à savoir :

- Le dip-coating
- Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dip-coating est une méthode de chimie douce très adaptée au dépôt de couche mince selon le procédé sol-gel. La technique PVD a été abordée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de « Dépôt physique » du LSGS³ de l'école des mines de Nancy, pour tester l'efficacité de certaines couches minces en tant que barrière de diffusion d'ions métalliques pendant le traitement thermique des films de TiO₂ supportés sur verre sodocalcique. Cette étude sera présentée en détail dans le chapitre IV.

Dans ce qui suit, nous décrirons en détail la technique de dip-coating et nous donnerons le principe de base de la technique de PVD.

³ Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'école des mines de Nancy

II.2.2.1 Dip-coating

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et 1 μm . Cette caractéristique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillée par la suite. Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord les techniques de dépôt utilisées dans ce travail. Nous verrons que les propriétés des couches minces déposées sont conditionnées par l'humidité relative présente dans l'air. Enfin, les effets liés aux deux étapes du traitement thermique : séchage et recuit seront également traités.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur reproductible. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. La figure 21 montre les différentes étapes du dip-coating. Cette première étape (trempage) a peu d'influence sur le processus. La deuxième étape : l'extraction, se fait à vitesse constante. Durant cette étape la solution est drainée et le solvant s'évapore sur la partie émergée. Ces deux phénomènes perdurent lorsque l'échantillon est tiré de la solution. Nous discuterons plus en détail dans ce qui suit des phénomènes physiques entrant en jeu lors du retrait du substrat.

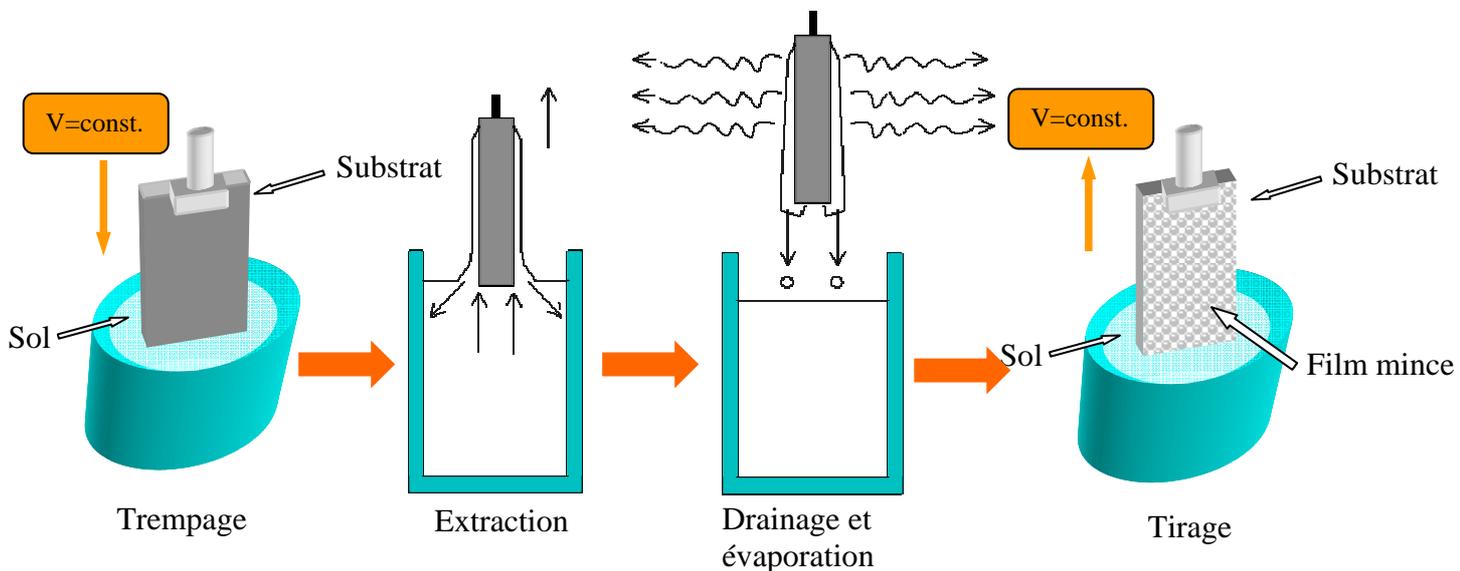


Figure 21 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant

La physique du procédé de « dip-coating » a été largement étudiée par Brinker *et al.* (BRI, 1988 & 1994). La figure 22 schématise le mécanisme de dépôt du sol sur le substrat. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

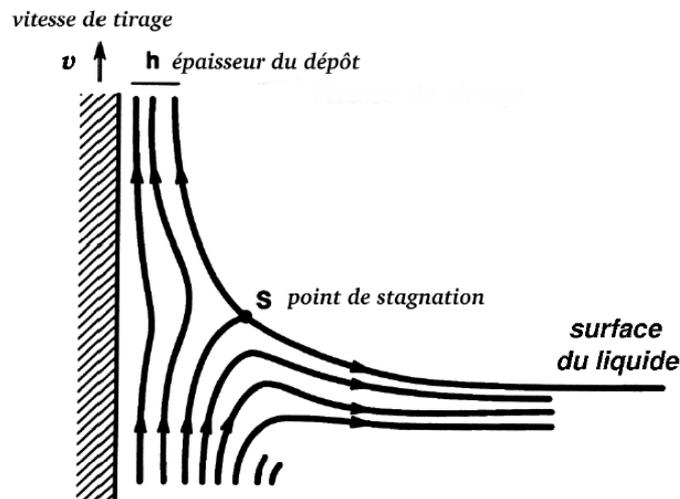


Figure 22 : Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating » (BRI, 1990)

L'épaisseur du dépôt par ce procédé dépend de six paramètres : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle et le gradient de tension de surface.

Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et v_0 la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est estimée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (7)$$

où ρ est la densité, g la constante de gravité et c une constante égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens (BOR, 1987).

Lorsque la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation (7) est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{LV} , on obtient alors (SPI, 1974):

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (8)$$

Cependant, les équations (7) et (8) utilisées pour remonter à l'épaisseur des films ne prennent pas en compte des paramètres particuliers tels que l'adhésion du substrat ou l'évaporation du solvant durant le processus qui se révèle être non négligeable.

Un dispositif de « dip-coating », dont le schéma est présenté dans la figure 23, a été conçu par M. Alain KOCH (ingénieur d'étude au département chimie de l'IUT de Moselle-Est). Ce dispositif se divise en deux parties :

- Une potence d'un moteur permettant la translation verticale du substrat.
- Une chambre environnementale dans laquelle est disposé le récipient contenant le sol.

L'échantillon est suspendu par un fil vertical qui s'enroule autour d'une partie dont l'axe est relié à un moteur pas à pas. Ce dernier est commandé par un variateur permettant de contrôler sa vitesse. La gamme de vitesse accessible est de 0,5-11,5 cm.min⁻¹. Le récipient contenant le sol est situé dans une boîte environnementale en verre.

La chambre environnementale est reliée à un diluteur, MODELE DGM, équipé de débitmètres, de régulateur de pression et d'un bulleur qui permet de contrôler l'humidité relative (HR) de la chambre par l'introduction de gaz. L'humidité relative (HR) est mesurée *in situ* par un thermohygromètre P 330 DOSTMANN.

L'HR à l'intérieur de la chambre peut être variée dans trois gammes :

- Inférieur à 10 % (HR < 10 %)
- Entre 35 et 50 % (35 < HR < 50 %)
- Supérieur à 70 % (HR > 70 %)

L'HR inférieure à 10 % (HR < 10 %) est obtenue par élimination de l'humidité présente dans la chambre en l'introduisant grâce au module de dilution de l'air filtré par un sécheur de type « JUN-AIR ». Le débit de l'air est régulé à son minimum afin de ne pas influencer la vitesse d'évaporation du solvant.

Dans le cas où les dépôts sont effectués sous atmosphère très humide, l'air introduit à travers le module de dilution est cette fois humidifié dans un bulleur dont la température est contrôlée. La température de l'eau contenue dans le bulleur est fixée à 25 °C pour que le taux d'humidité mesuré dans la chambre puisse atteindre une valeur supérieure à 70 %.

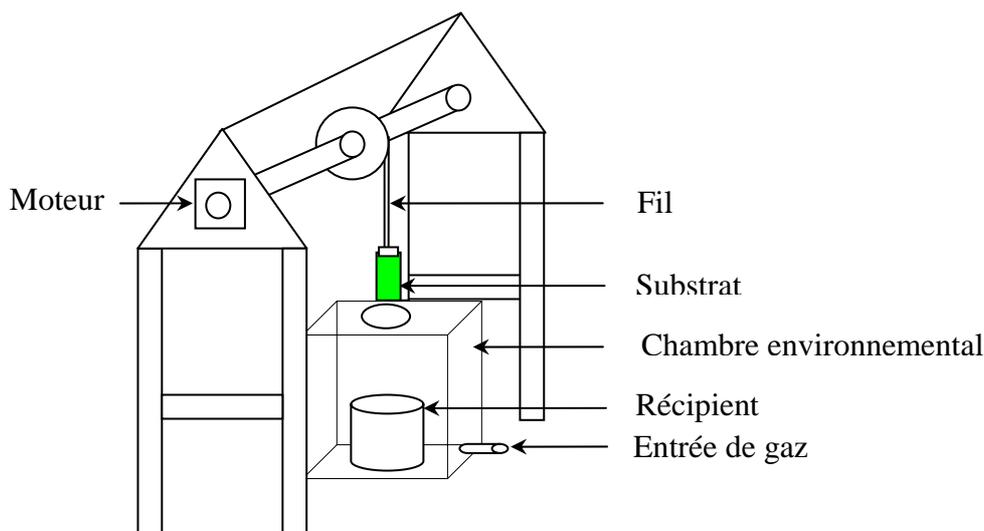


Figure 23 : Dispositif expérimental de « Dip-coating » fabriqué au laboratoire

Pour le dépôt, l'échantillon est plongé dans le sol à vitesse constante. Une fois le substrat immergé, il est remonté après quelques secondes à la même vitesse. En ajustant la vitesse de remontée du substrat et le nombre de cycles, il est possible d'élaborer des couches minces reproductibles d'épaisseur contrôlée. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et la stabilité du dispositif, car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant l'opération. La plus légère perturbation pendant cette étape donne lieu à des stries horizontales sur le film. Des tests préliminaires ont montré que les films présentant les meilleures qualités visuelles étaient obtenus avec une vitesse de remontée de 11 cm.min^{-1} .

II.2.3 Le séchage et le traitement thermique

Après l'étape du dépôt et de la formation du gel, le film est séché et recuit sous air à 450°C durant deux heures (figure 24). Le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Le traitement thermique permet la cristallisation et la densification de la couche par élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température ($> 300^\circ\text{C}$).

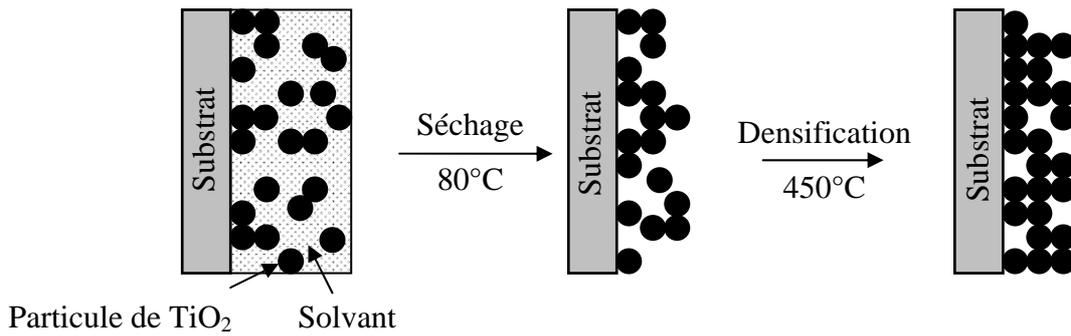


Figure 24 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Il correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires " P " induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores (SPI, 1974) comme l'illustre la figure 25, où le module des forces capillaires est donné par la relation :

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (12)$$

où θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores. Lorsque la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques nanomètres voir des dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa (OTH, 1994), même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

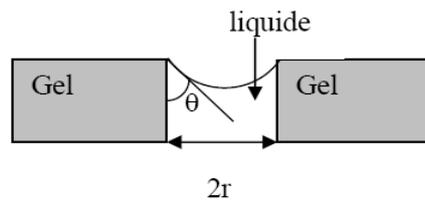


Figure 25 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

II.2.3.1 Le traitement thermique à haute température des couches minces

Cette phase est primordiale pour la formation du matériau désiré. Le recuit a trois fonctions principales (KLE, 1998) :

- l'élimination des espèces organiques issues de la solution de départ,
- la densification du matériau
- l'obtention de la phase cristalline densifiée.

Les groupements organiques de types Alkyles (-OR-) toujours présents dans le film après le séchage (BUR, 1999) sont alors éliminés après traitement thermique dans le cas de TiO₂. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 600°C pour obtenir la cristallisation de TiO₂ sous sa forme anatase et éviter la formation de rutile.

Le recuit donne lieu à une dilatation différentielle entre le substrat (verre) et le film et mène souvent à des contraintes mécaniques dans le film.

II.2.4 Dépôt physique en phase vapeur ou Pulvérisation cathodique type magnétron

La pulvérisation cathodique classique consiste à pulvériser un matériau cible (contenant l'élément à déposer) polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement et placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. Sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (Argon, le plus souvent). Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat.

La pulvérisation cathodique type magnétron (figure 26) constitue une évolution de la pulvérisation classique. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique est créé par des aimants aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons autour de la cathode et d'accroître le taux d'ionisation du gaz.

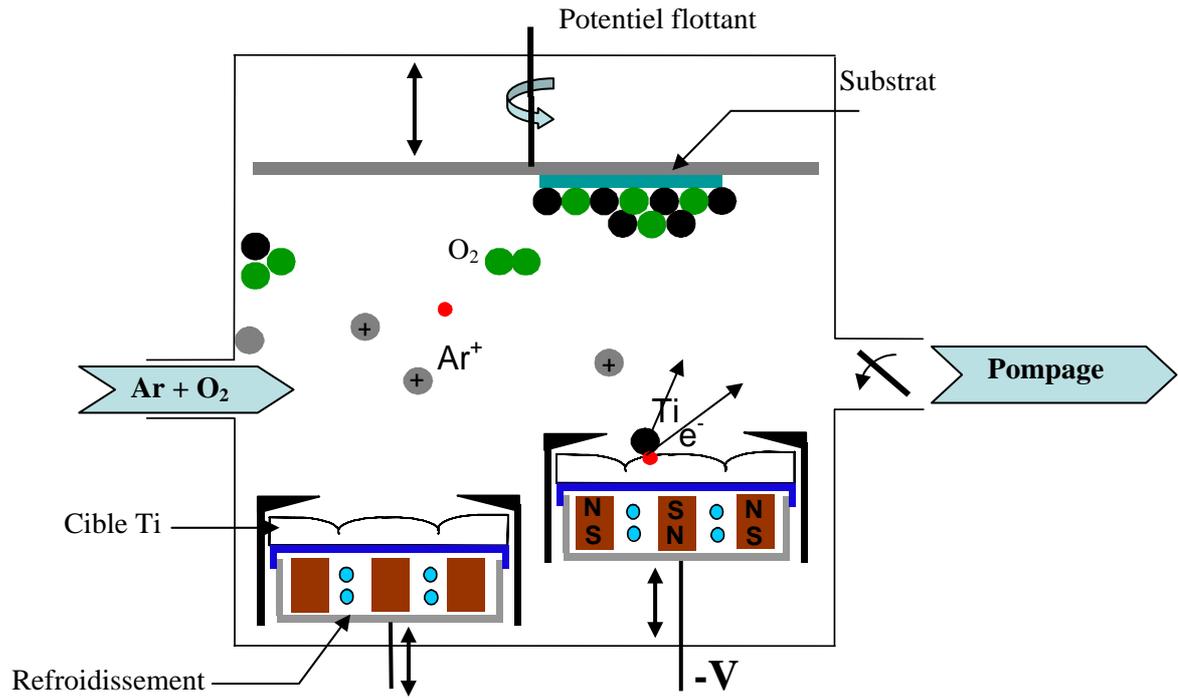


Figure 26 : Dispositif de pulvérisation cathodique type magnétron (dépôt de film TiO_2)

II.3 Élaboration et caractérisation des films de TiO₂ supportés sur verre

II.3.1 Élaboration des films de TiO₂

Au cours de ce travail, différentes formulations ont été testées. Nous avons fait varier la concentration en précurseur et testé différents catalyseurs (HCl, HNO₃, l'acide acétique). Cependant, nous nous limiterons à décrire les étapes d'élaboration du sol qui, dans nos conditions expérimentales, se sont révélées idéales pour obtenir un sol transparent et stable pendant plusieurs semaines. Les produits utilisés lors de la synthèse du sol de TiO₂ sont d'origine commerciale et n'ont fait l'objet d'aucune purification ou traitement préalable à leur utilisation. Le sol utilisé est élaboré sous atmosphère inerte (argon) à température ambiante selon le protocole schématisé dans la figure 27 avec des proportions molaires TTIP:H₂O:EtOH de 1 : 1 : 50.

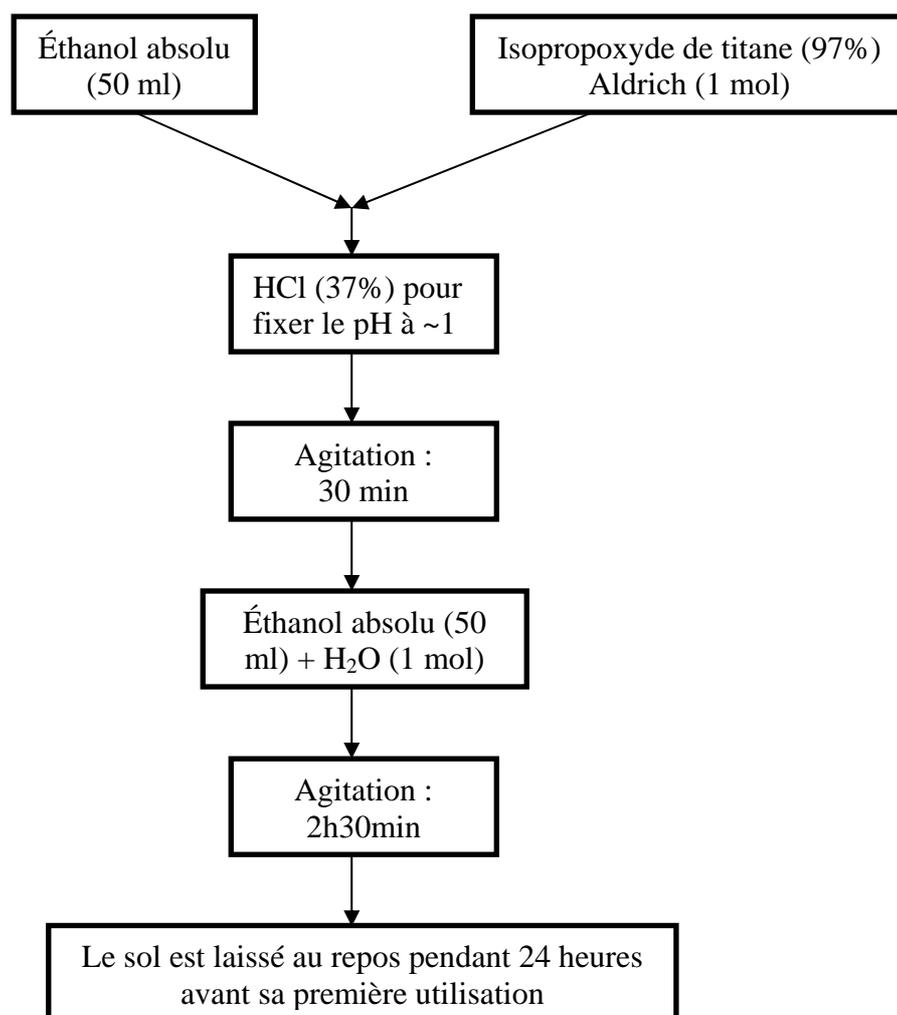


Figure 27 : Étapes du protocole d'élaboration du sol

Le sol obtenu est translucide, stable pendant des semaines voire des mois. Il est scellé sous argon puis stocké après chaque utilisation à une température de 5 °C.

Les conditions de préparation d'un sol stable ont été respectées au détriment de sa viscosité qui s'est révélée très faible. Par conséquent, pour obtenir un film d'épaisseur de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, il était nécessaire d'effectuer plusieurs cycles de dépôt alternés d'un séchage à 70 °C pendant 5 min afin d'évaporer les solvants les plus volatils. Un séchage final des films à 80 °C est effectué pendant une nuit afin d'éliminer la quasi-totalité du solvant avant l'opération du recuit. Les films obtenus sont recuits à 450 °C durant 2 heures sous air avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Selon Nam *et al.* (NAM, 2004) cette température assure la cristallisation des films TiO₂/VSC. Elle permet également d'éliminer les composés organiques et de limiter les contraintes de dilatation thermique qui induiraient des craquelures au niveau des films principalement lors de l'utilisation de verre sodocalcique dont le coefficient de dilatation est relativement élevé.

Des films d'épaisseurs différentes ont été élaborés par dip-coating en faisant varier le nombre de cycles de dépôt-séchage à savoir 12, 24, 36 et 48. Le protocole de dépôt de film à épaisseur variable est schématisé à la figure 28.

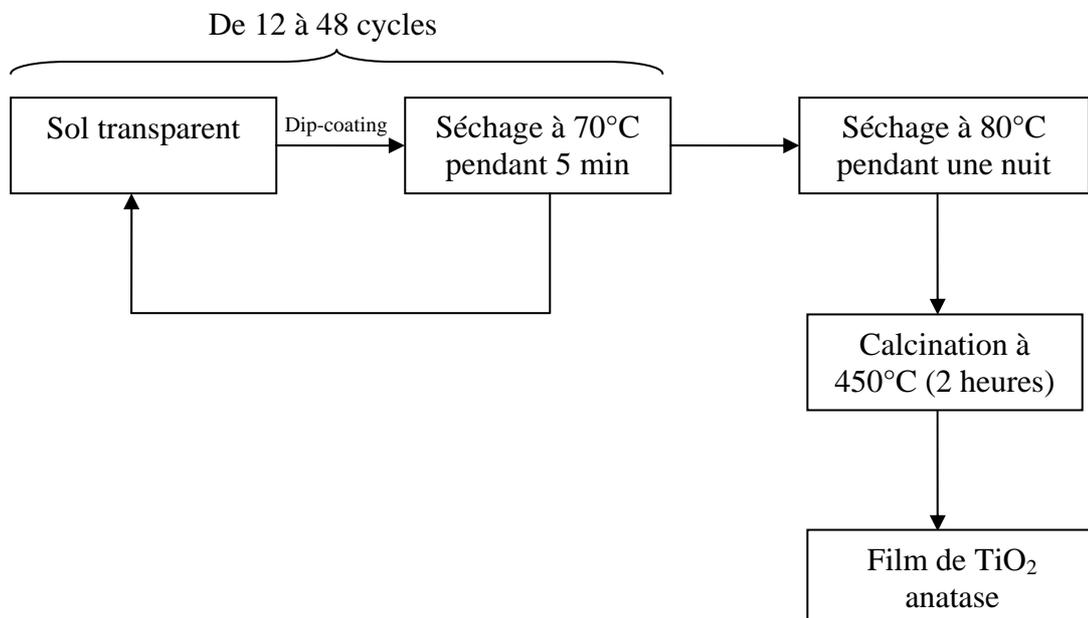


Figure 28 : Protocole de dépôt de films de TiO₂

II.3.2 Influence de certains paramètres sur la qualité des films de TiO₂

La réalisation de couches minces par le « Sol-Gel/Dip-coating » demande une maîtrise de nombreux paramètres. Ces paramètres intervenant au niveau de la cinétique de la réaction sol-gel détermineront la morphologie des films. Dans nos conditions expérimentales, le rapport molaire H₂O/TTIP est inférieur à 2. Ceci implique que la vitesse d'hydrolyse et de polycondensation est limitée par l'adsorption de l'eau présente dans l'atmosphère ambiante (KAJ, 1998b). Si on se réfère aux travaux de Kajihara *et al.* (KAJ, 1998c), l'humidité relative de l'air n'a aucune influence sur la vitesse d'évaporation de l'éthanol. De ce fait, indépendamment de la formulation du sol, l'humidité relative de l'air ambiant et la nature du substrat sont susceptibles de modifier la morphologie des films de TiO₂.

II.3.2.1 L'humidité relative

Nous nous proposons d'étudier dans ce qui suit, l'influence de l'humidité sur l'aspect visuel du film. Pour déterminer comment ce paramètre climatique influe sur la qualité, la morphologie, la porosité et l'homogénéité des films. Trois gammes d'humidité relative ont été testées lors de l'étape de dépôt (HR < 10%, 35 < HR < 50%, HR > 70%). Les films ont été déposés selon la procédure décrite précédemment. Pour chaque film, 36 cycles de dépôt-séchage à 70°C ont été effectués. Les substrats utilisés sont en verre sodocalcique (VSC). Ils ont été préalablement dégraissés, lavés à l'éthanol sous ultrasons, puis rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ils ont été séchés pendant quelques minutes sous air à 80 °C avant leur utilisation.

La figure 29 montre les photographies des films de TiO₂/VSC préparés à différents taux d'humidité. L'inspection visuelle des films obtenus dans les trois domaines d'humidité montre qu'au-delà de 70% le film obtenu devient opaque et hétérogène. Les films obtenus à moyenne et basse humidité sont transparents.

Les photos de microscopie optique (Leica DM4000M) des films obtenus à bas taux d'humidité révèlent des craquelures. A taux d'humidité moyen, les couches minces paraissent lisses et dépourvues de craquelures. Les films déposés sous atmosphère saturée en eau sont opaques.

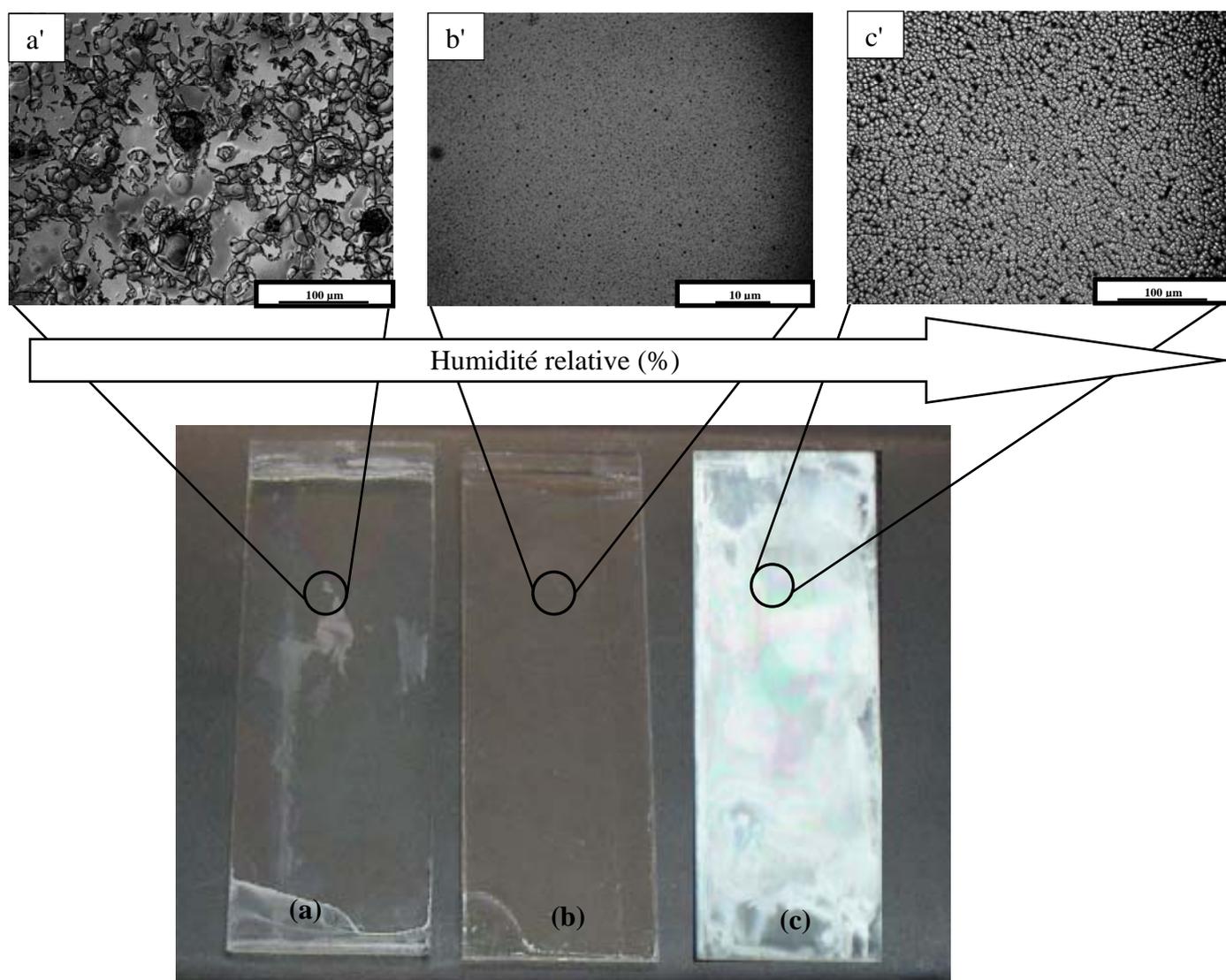


Figure 29 : Photos de l'apparence visuel (a, b, c) et de microscopie optique (a', b', c') des films TiO₂/VSC obtenus par sol-gel à différent taux d'humidité présent dans la chambre, (a, a') < 10% ; (b, b') 35-50% et (c, c') > 70%

L'opacité accrue des films sol-gel à fort taux d'humidité est conforme aux résultats obtenus dans l'étude menée par Bockmeyer *et al.* (BOC, 2007). Les craquelures sont observées avant l'étape de recuit, leur présence n'est donc pas liée à la différence de coefficient de dilatation linéaire entre le film de TiO₂ et le verre sodocalcique ($8.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Durant la procédure de dépôt, l'influence de l'humidité sur la vitesse d'évaporation de l'éthanol est négligeable. Cependant, la vitesse de la polycondensation et la gélification à des conditions atmosphériques variables demeure les étapes clés qui déterminent la morphologie des films de TiO₂ (KAJ, 1998c). Dans un environnement faible en humidité, la vitesse de polycondensation est faible et la vitesse d'écoulement du sol à la surface du substrat est

rapide. Le séchage de la couche déposée s'effectue rapidement d'où une augmentation de la tension à l'intérieur du film se traduisant par des phénomènes de traction d'où l'apparition de craquelures. L'augmentation de l'humidité dans la gamme 35-50 % donne lieu à une augmentation de l'adsorption de l'eau par le xérogel et par conséquent la vitesse de polycondensation devient plus importante. Dans ces conditions, la vitesse d'écoulement du sol sur la surface du substrat est idéale et les craquelures disparaissent. Dans cette gamme d'humidité, le xérogel formé est flexible et ne subit pas de tension pendant l'évaporation du solvant. Pendant le dépôt de films sous atmosphère saturée en eau, l'hydrolyse se produit d'une façon brutale, la vitesse d'écoulement du sol se réduit et la vitesse de polycondensation devient très rapide. Ceci induit des fissurations importantes du film préparé, car le comportement du séchage et la gélification sont différents (CAI, 1997).

II.3.3 Caractérisation des couches minces de TiO₂

Après le recuit, les films de TiO₂ élaborés dans les conditions optimales (T = 22°C et 35 % < HR < 50 %) ont été caractérisés par diffraction à rayon X (DRX), spectroscopie ellipsométrique, et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.3.1 Diffraction à rayon X

Les spectres présentés (figure 30) ont été collectés en incidence rasante à 295K avec une source de Co K α ($\lambda=1,7889$ Å). L'angle d'inclinaison du porte-substrat avec le faisceau est de 0,05°. L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec les fiches JCPDS (N° : 00-021-1272, 00-021-1276 et 00-029-1360). Après recuit à 450°C, les films sont principalement cristallisés sous forme anatase. Le pic vers $\sim 36^\circ$ indique la présence de traces de Brookite pour les trois échantillons.

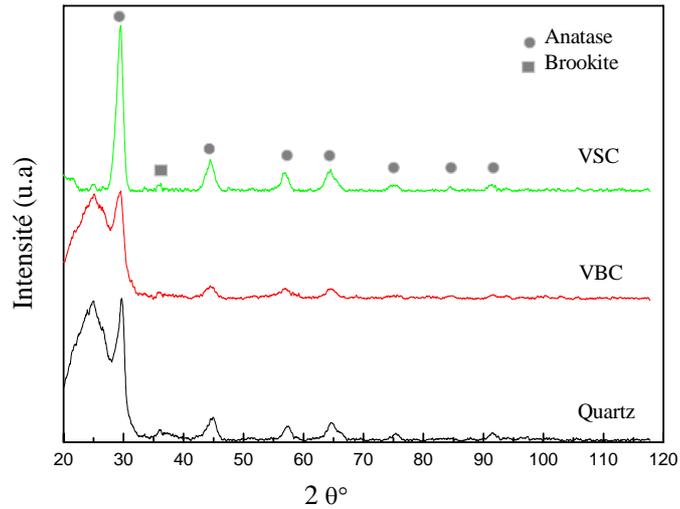


Figure 30 : Spectre DRX de couches minces de TiO₂ déposé sur trois supports différents

II.3.3.2 Microscopie électronique à balayage

La figure 31 présente les clichés MEB de la surface des films TiO₂/VSC, TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz après traitement thermique.

Dans le cas de l'échantillon TiO₂/VSC, les observations en MEB révèlent la présence de fissurations présentant une orientation préférentielle. Celles-ci sont probablement liées à la différence de dilatation thermique du substrat et du film. Ces craquelures pour la plupart se caractérisent par une étoile à trois branches qui forment un angle d'environ 120° entre elles. Les films TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz sont quant à eux dépourvus de fissurations. Ceci est à mettre en liaison avec le faible coefficient de dilatation thermique du substrat à savoir $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ °C pour le VBS et $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ °C pour le Quartz.

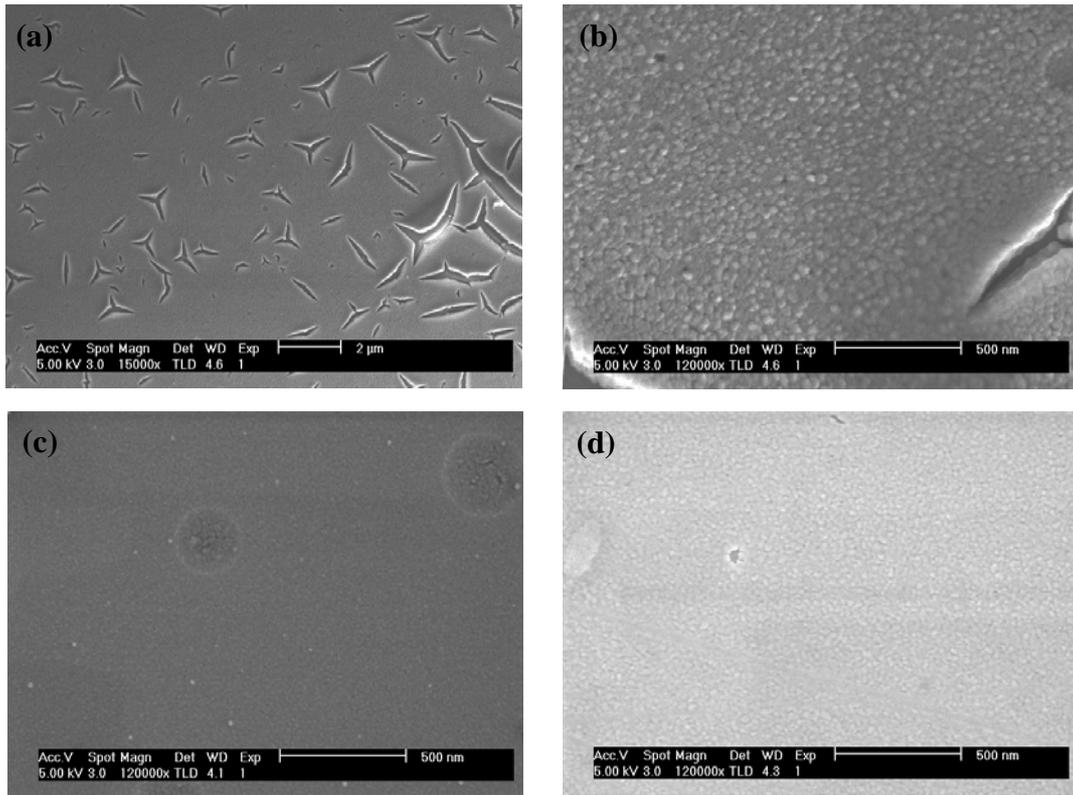


Figure 31 : Images MEB de films (a, b) TiO₂/VSC, (c) TiO₂/VSC et (d) TiO₂/Quartz recuit à 450°C

II.3.3.3 L'ellipsometrie spectroscopique (BRU, 1997)

L'épaisseur des films a été mesurée par ellipsometrie spectroscopique dans une gamme de 400 à 800 nm (Visible) et en angle d'incidence de 72°. Dans ce qui suit, nous rappelons brièvement le principe de la technique.

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière incidente polarisée, après réflexion sur la surface d'un matériau. Le changement d'état de polarisation est caractérisé par le rapport ρ des coefficients de réflexion suivant les polarisations s et p (figure 32).

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta r_p - \delta r_s)} \quad (13)$$

où $(\delta r_p - \delta r_s)$ est la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux ondes. Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres :

- L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe, $\rho = \left| \frac{r_s}{r_p} \right| = \tan \psi$
- L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation, $\delta r_p - \delta r_s = \Delta$.

Δ et Ψ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est donc une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence.

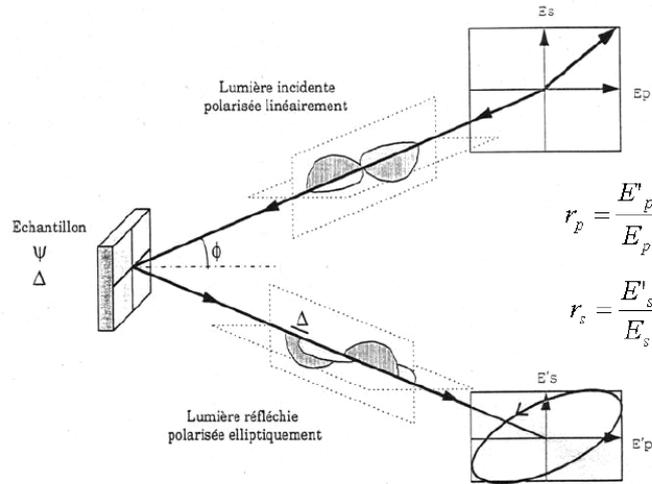


Figure 32 : Principe de l'ellipsométrie

L'analyse des données expérimentales a été effectuée dans la gamme 400-800 nm. L'indice de réfraction de TiO₂ et de SiO₂ est décrit par une loi de dispersion de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (14)$$

Les paramètres de la modélisation pris en considération sont l'épaisseur du film TiO₂, l'épaisseur de la couche de TiO₂ poreuse, et les paramètres de la loi de Cauchy A, B et C.

Pour tenir compte de la porosité du film de TiO₂, un modèle (figure 33) en deux couches a été choisi (WAN, 2002).

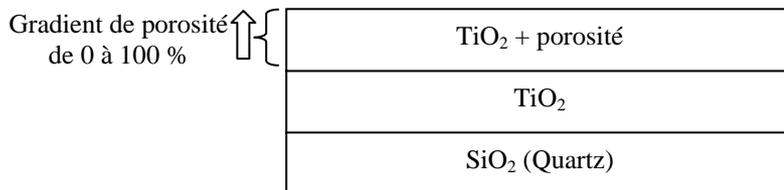


Figure 33 : Modèle en deux couches

- une première couche de TiO₂ anatase avec une fraction de porosité variant linéairement de 100 % à la surface jusqu'à 0 % en profondeur. L'évolution de l'indice a été calculée à l'aide de l'approximation des milieux effectifs.
- une deuxième couche de TiO₂ anatase dense (sans porosité).

Le modèle a été appliqué à l'échantillon TiO₂/Quartz préparé avec 36 cycles.

Le résultat de la modélisation est présenté en trait gras continu sur la figure 34 et le tableau 2 présente les paramètres de modélisation ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 2 : Paramètres utilisés pour la modélisation

A	B	C	TiO ₂ dense	TiO ₂ poreux
2.2266630	5.1938380	4.5600610	89.144	275.259
±0.0464045	±0.7045197	±0.9894218	±19.379 (A°)	±18.751 (A°)

Les données expérimentales se superposent avec celle du modèle confirmant ainsi la validité du modèle choisi. Les indices optiques sont cohérents avec ceux mesurés sur des échantillons similaires de la littérature (WAN, 2002). Lorsqu'on effectue 36 cycles de trempage-séchage, l'épaisseur du film de TiO₂ est d'environ 40 nm. Il est composé d'une épaisseur d'environ 10 nm de TiO₂ dense et une couche de 30 nm de TiO₂ poreux.

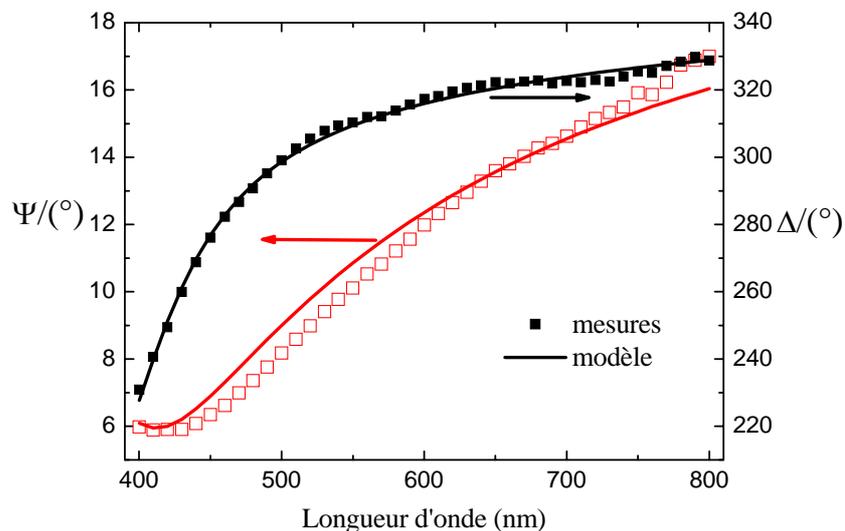


Figure 34 : Modélisation des données expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique pour un film TiO₂/Quartz ($n_{cycles}=36$)

La figure 35 montre les résultats expérimentaux obtenus pour des films TiO₂/VSC pour des cycles trempage-séchage croissants (12, 24, 36 et 48). Les paramètres Δ et Ψ mesurés sont décalés vers des valeurs supérieures quand le nombre de cycles de dip-coating effectué est

plus important. Ceci indique que l'épaisseur des films TiO_2/VSC augmente avec le nombre de cycles de dépôt-séchage. La présence de craquelures n'a pas permis la modélisation des résultats expérimentaux.

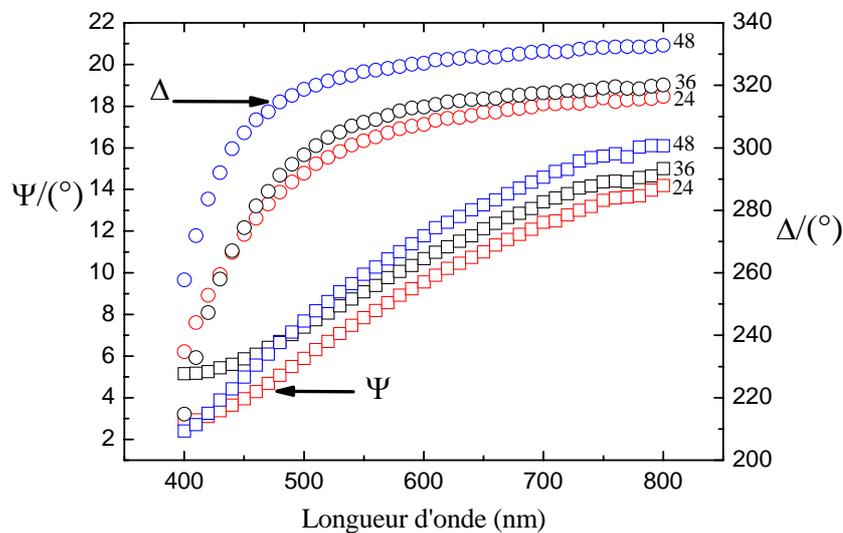


Figure 35 : Données expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique basé sur le modèle décrit dans la figure 17 pour des films TiO_2/VSC préparé avec un nombre de cycles de dip-coating croissant (24, 36, 48)

II.4 Conclusion

La formulation du sol décrit dans ce chapitre nous a permis, via une catalyse acide, de travailler dans des conditions d'hydrolyse maîtrisée. Le sol est transparent et stable pendant plusieurs semaines. La méthode de dip-coating choisie s'est révélée être efficace pour l'obtention de couches minces de TiO₂.

Les résultats montrent que l'humidité relative de l'atmosphère pendant le procédé du dip-coating modifie la vitesse de gélification du xérogel et de ce fait la morphologie des films de TiO₂. Les conditions optimales d'humidité pour l'obtention de films de très bonne qualité ont été déterminées. D'autre part, la nature du substrat n'a aucune influence visible sur la morphologie des films, mais après le traitement thermique des films supportés sur du verre sodocalcique, les clichés MEB révèlent l'existence de fissurations qui sont dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film de TiO₂ et le support.

Les conditions pour obtenir un film de TiO₂ anatase de référence transparent, incolore, poreux, homogène et d'épaisseur 40 nm environ sont :

- Un sol transparent et stable préparé sous atmosphère inerte (Argon) dont les proportions molaires des composants TIPT : H₂O : EtOH sont 1 : 1 : 50.
- Une atmosphère d'humidité relative comprise dans la gamme 35-50%.
- Un nombre de cycles de trempage-séchage à 70°C de 36.
- Un traitement thermique sous air à 450°C pendant 2 heures.

II.5 Références

- Almquist C. B., Biswas P., *J. Catal.*, 212 (2002), 145
- Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4305
- Bahtat M., « Caractérisation structurale et propriétés de couches minces de TiO₂ obtenues par le procédé sol-gel », thèse de doctorat, Lyon 1 (1992)
- Bradley D. C., Mehrotra R. C., Gaur D. P., « Metal alkoxides », Academic press, London (1978)
- Bradley D. C., *Nature*, 182 (1958), 1211
- Brinker C. J., Scherer G. W., «Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing», Academic press, San Diego (1990)
- Brinker C. J., Hurd A. J., Ward Machenzie K. J., « Fundamentals of Sol-gel thin films formation », Wiley, New York (1988)
- Brinker C. J., Hurd A. J., *J. Phys. III France* 4, (1994), 1231
- Brinker C. J., Hurd A. J., C Frye G., Shunkand P. R., Ashley C. S., *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991), 862
- Brinker J., Scherer G.W., «Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing», Academic Press, 1990.
- Bockmeyer M., Löbmann P., *Thin Solid Films*, 515 (2007), 5212
- Boilot J. P., Chaput F., Malier L., Brun A., Lévy Y., Galaup J.P., *Images de la Physique*, (1998), p. 44
- Bornside D.E., Macosko C.W., Scriven L.E., *J. Imaging Technol.*, 13 (1987), 122
- Burgos M., Langlet M., *J. Sol-Gel Scien. Tech.*, 16 (1999), 267
- Bruynooghe S., « Etude de l'élaboration par voie sol-gel de structures guidantes SiO₂.Si pour des applications en optique intègre » thèse de doctorat, Grenoble (1997)
- Caincross R., Chen S., Schunk P., Brinker C., Hurd A., *Ceram. Trans.*, 69 (1997), 153
- Chae S. Y., Park M. K., Lee S. K., Kim T. Y., Kim S. K., Lee W. I., *Chem. Mater.*, 15 (2003), 3326
- Choi W., Termin A., Hoffman M. R., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 13669
- Chrysicopoulou P., Davazoglou D., Trapalis C., Kordas G., *Thin Solid Film*, 323 (1998), 188
- Darracq B., Chaput F., Lahlil K., Boilot J. P., Levy Y., Alain V., Ventelon L., Blanchard-Desce M., *Optical Materials*, 9 (1998), 265
- Gacoin T., Malier L., Boilot J. P., *J. Mater. Chem.* 7, (1997), 859
- Gallagher D., Ring T.A., *Chimia*, 43 (1989), 298

- Guillard C., Beaugiraud B., Dutriez C., Herrmann J. M., Jaffrezic-Renault N., Lacroix M.,
Appl. Catal. B, Environ., 39 (2002), 331
- Hagfeld A., Grätzel M., Chem. Rev., 95 (1995), 49
- Hattori A., Shimoda K., Tada H., Ito S., Langmuir, 15 (1999), 5422
- Huber B., Gnaser H., Ziegler C., Surf. Sci., 419 (2004), 566
- Huber B., Brodyanski A., Scheib M., Orendoz A., Ziegler C., Gnaser H., Thin Solid Film, 472
(2005), 114
- Ito S., Inoue S., Kawada H., Hara M., Iwasaki M., Tada H., J. Colloid Interface Sci., 216
(1999), 59
- Klein L. C., Noyes «Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and
specialty shapes», Publication, New Jersey (1998)
- Katto H., Koga Y., J. Electrochem. Soc., 118/B76 (1971), 1619
- Kato K., Tsuzuki A., Torii Y., Taoda H., Kato T., Butsugan Y., J. Mater. Sci., 30, 837 (1995)
- Kato K., Tsuzuki A., Torii Y., Taoda H., Kato T., Butsugan Y., J. Mater. Sci., 30 (1995), 837
- Kallala M., Jullien R., Cabane B., J. Phys. II France, 2 (1992), 1
- Kajihara K. (a), Nakanishi K., Tanaka K., Hirao K., Soga N., J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998),
2670
- K. Kajihara (b), T. Yao, J. Sol-Gel Sci. Techn., 12 (1998), 193
- Kajihara K. (c), Yao T., J. Sol-Gel Sci. Techn., 12 (1998), 185
- Livage J., Henry M., Sanchez C., Prog. Solids St. Chem., 18 (1988), 259
- Livage J., Sanchez C., Henry M., Doeuff S., Solid State Ionics, 32-33, (1989), 633
- Maira A. J., Yeung K. L., Lee C. Y., Yue P. L., Chan C. K., J. Catalysis, 192 (2000), 185
- Mehrotra R. C., J. of Non-Cristalline Solids, 100 (1988), 1
- Nam H. J., Amemiya T., Murabayashi M., Itoh K., J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 8254
- Othmani A., « Nanocristaux de CdS confinés dans un Xérogel de silice », thèse de doctorat,
Lyon 1 (1994)
- Pope E. J. A., Machenzie J. D., J. of Non-Cristalline Solids, 87 (1986), 185
- Porter J. F., Li Y. G., Chan K. C. K., J. Mater. Sci., 34 (1999) 1523
- Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., J. of Non-Cristalline Solids 100 (1988), 65
- Sanchez C., Babonneau F., Doeuff S., Leautic A., « Ultrastructure Processing of Advanced
Ceramics », Eds J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1988
- Spanhel L., Weller H., Henglein A., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987), 6632
- Spiers R. P., Subbaraman C. V., Wilkinson W. L., Ch. Eng. Scien. 29, (1974), 389

Vogel R., Hoyer P., Weller H., J. Phys. Chem., 98 (1994), 3183

Wu C. H., Huang K. S., Chern J. M., Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006), 2040

Zhang J., Li B., Wang Z., Cheng G., Dong S., Analytica Chimica Acta, 388 (1999), 71

Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. Y., J. Phys. Chem. B, 102 (1998), 10871

Wang Z., Helmersson U., Käll P., Thin solid film, 405 (2002), 50

Chapitre III-Photoréacteur et test photocatalytique

La surface des films minces de TiO₂ sous forme anatase devient hautement hydrophile lorsqu'elle est soumise à une irradiation UV. Combiné aux propriétés photocatalytiques, ce phénomène est à la base du développement de verres autonettoyants (SAK, 2003).

L'activité photocatalytique des films de TiO₂ dépend de plusieurs facteurs liés aux propriétés chimiques et structurales du matériau ainsi qu'à d'autres facteurs tels que l'épaisseur du film, sa rugosité et la taille des cristallites. Ces propriétés dépendent de la technique de dépôt, de la nature du support et de l'histoire thermique *in situ* et *ex-situ* de la couche mince.

Dans la majorité des cas, les méthodes proposées pour évaluer l'activité photocatalytique des surfaces autonettoyantes visent à reproduire des conditions climatiques et des contaminants susceptibles de se déposer sur les vitres. Cependant, les conditions climatiques ainsi que la nature des polluants présents dans l'atmosphère varient fortement d'une région à une autre. Les polluants majoritairement utilisés pour évaluer l'activité photocatalytique des verres autonettoyants simulent les salissures auxquelles ces derniers sont exposés. L'acide stéarique (MIL, 2002, 2006a ; REM, 2000 ; SAW, 1997 ; MIN, 2000) et l'acide palmitique (ROM, 1999a) ont été utilisés comme modèle de pollution retrouvé sur les vitres suite à un contact avec les doigts de la main. Le Fluoranthène (ROM, 1999b) et les suies (LEE, 2002 ; MIL, 2006b) ont été utilisés puisqu'ils sont représentatifs des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) de l'activité industrielle et du transport.

D'autre part, certains auteurs ont évalué l'activité photocatalytique des verres autonettoyants en suivant la cinétique de dégradation de film de colorant recouvrant la surface de TiO₂. Citons à titre d'exemple, la rhodamine (KEM, 2004), le bleu de méthylène (MIY, 2002a ; MIY, 2002b) et la résazurine (MIL, 2006c). Le choix de ces colorants n'est pas toujours justifié. Pendant l'irradiation, la rhodamine adsorbée à la surface de TiO₂ peut injecter des électrons dans la bande de conduction du photocatalyseur. La contribution de la photosensibilisation pendant la dégradation photocatalytique de ce colorant n'étant pas déterminée, l'évaluation de l'activité photocatalytique des films de TiO₂ suite à la dégradation de la rhodamine ne peut être objectivement définie. Quant au test basé sur la dégradation du bleu de méthylène, il est relativement lent. Après réduction, le bleu de méthylène se trouve sous la forme Leuco. Cette forme s'oxyde en présence d'oxygène et le colorant retrouve son état initial, rendant de ce fait l'utilisation de ce test limitée en présence d'oxygène (MIL, 2007). Le test de la résazurine développé par Mills semble rapide et prometteur (MIL, 2006c). Ce test est basé sur l'application d'une couche issue d'une formulation contenant du glycérol,

de l'hydroxyéthyl cellulose et la résazurine sur la surface de film de TiO_2 . Après irradiation, les trous photogénérés réagissent avec le glycérol et l'oxyde, créant de ce fait des radicaux ROH^\bullet . Ces derniers sont susceptibles de réagir avec le colorant et le réduire. Mills *et al.* (MIL, 2006c) estiment que la réduction de la résazurine est induite principalement par les radicaux OH^\bullet . Cependant, la vitesse de dégradation de ce colorant dépend de son adsorption à la surface du catalyseur, de son oxydation directe avec les trous (h^+), de la cinétique d'oxydation du glycérol et de la formation des radicaux ROH^\bullet en plus de la formation de radicaux OH^\bullet .

Tous ces tests, décrits dans le chapitre I paragraphe I.7, sont dans la plupart des cas, coûteux, relativement difficiles à mettre en œuvre, souvent lents et nécessitent une connaissance de matériels sophistiqués. Le test qui doit être mis au point devra être :

- Rapide
- Reproductible (peu d'intervention humaine)
- Adaptable à une chaîne de production (contrôle de la qualité)
- Répétable
- Sensible
- Économique

Dans ce chapitre, nous décrivons la mise au point d'un réacteur permettant d'évaluer l'activité photocatalytique de films de TiO_2 . Ce réacteur est basé sur le suivi par spectroscopie UV-visible de la cinétique de dégradation d'un colorant « Orange II ». Les facteurs influençant sa cinétique de dégradation ont fait l'objet d'une étude systématique afin de définir les conditions optimales du test photocatalytique. Ceux-ci ont été réalisés dans un premier temps sur des films de TiO_2/VSC élaborés selon le procédé de référence décrit dans le chapitre II. Par la suite, nous avons volontairement empoisonné des films de TiO_2 au sodium à différents taux de dopage afin de tester des échantillons d'activité photocatalytique différente. Les résultats obtenus ont été comparés à un test bien décrit dans la littérature : le test de dégradation de l'acide stéarique. Ceci afin de mettre en évidence une corrélation entre les résultats obtenus par les deux méthodes.

III.1 Évaluation de l'activité photocatalytique des films photoactifs

III.1.1 La cellule de mesure

L'ensemble de la cellule du réacteur⁴ est réalisé en PEEK (Polyetheretherketones). Ce matériau possède des propriétés mécaniques exceptionnelles qui rendent son usinage facile et ainsi qu'une bonne résistance chimique en milieu alcalin ou acide. Cependant, ce matériau se dégrade sous irradiations UV (GIA, 2000). C'est la raison pour laquelle la partie exposée au rayonnement du photoreacteur est protégée par un adhésif. La cellule permet d'accueillir des échantillons de la taille standard des lames de microscopie optique à savoir 76 mm x 26 mm x 1.1 mm. Elle est composée de deux fenêtres qui s'emboîtent de part et d'autre d'un cadre central. Entre chaque fenêtre et le cadre central sont déposés une lame de microscope en quartz et l'autre l'échantillon à analyser. L'étanchéité est assurée par des joints plats déposés entre la lame et la surface du cadre central. L'ensemble est maintenu par quatre vis de type M6. Deux orifices munis de tubes de verre de diamètre : 4 mm sont centrés sur les tranches du cadre. Ces tubes en verres permettent d'accueillir les tubes de circulation de la solution.

Le photoreacteur donne la possibilité d'illumination de l'échantillon selon deux configurations (figure 36):

- Selon l'interface Catalyseur/Solution (C/S), si le film de TiO_2 est disposé sur le cadre supérieur (Catalyseur tourné vers le bas)
- Selon l'interface Solution/Catalyseur (S/C), si l'échantillon est disposé sur le cadre inférieur (catalyseur tourné vers le haut)

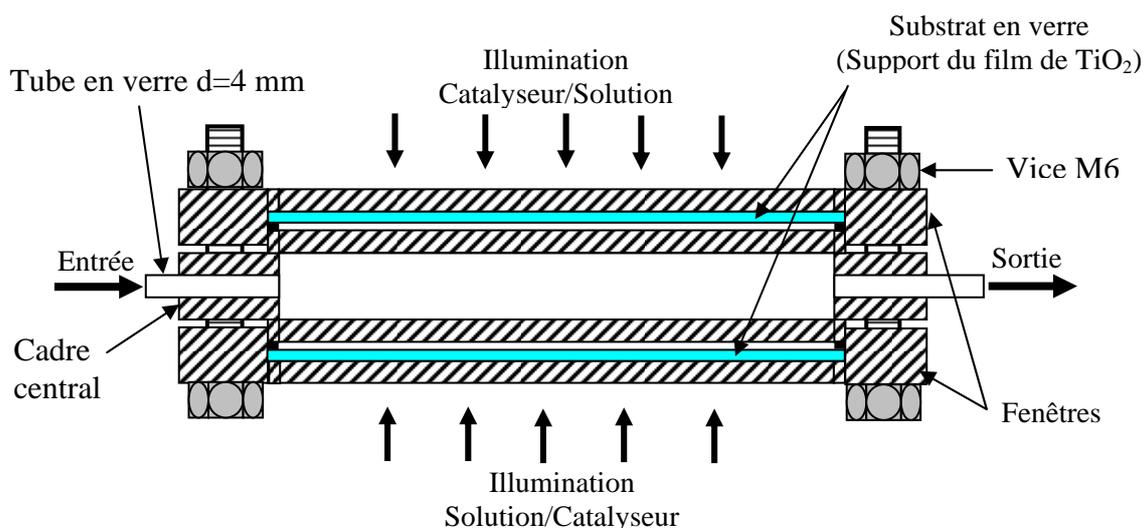


Figure 36: Schéma représentant une coupe transversale du photoreacteur

⁴ Les différents composants de la cellule du réacteur sont présentés dans l'annexe 8

III.1.2 Le dispositif de caractérisation photocatalytique

La figure 37 représente le dispositif expérimental utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique des films de TiO₂. La solution de colorant circule en boucle fermée entre le film de TiO₂ exposé à la lumière d'un simulateur solaire (ATLAS Suntest CPS+) selon une incidence normale au film et une cellule à circulation en quartz placée dans un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu PC1201).

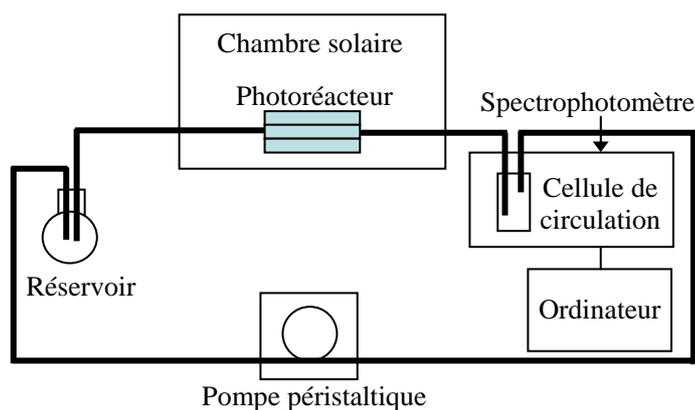


Figure 37 : Schéma du dispositif expérimental

Le simulateur solaire est équipé d'une lampe à Xénon dont la distribution spectrale (la figure 38) est très semblable à celle de la lumière solaire naturelle dans les régions UV-visible du spectre et contient une partie dans l'infrarouge (IR). La partie IR du rayonnement est éliminée grâce à un filtre en quartz avec un revêtement IR à réflexion sélective afin de limiter le chauffage de l'échantillon et de la solution. Le simulateur est équipé d'un système de régulation de la température permettant de travailler à température constante. L'éclairement est mesuré par un radiomètre HD 9021 DELTA OHM. Ce dernier est muni de plusieurs têtes permettant des mesures dans le visible, le domaine des UV_a et le domaine des UV_b. Les mesures peuvent être effectuées dans le domaine spectral 400-900 nm. L'éclairement reçu par l'échantillon représente pour les UV_a=25,1 W.m⁻² et pour les UV_b=1,6 W.m⁻². Le rayonnement UV_b représente une faible part du rayonnement UV émis par la lampe et le rayonnement UV_c est négligeable.

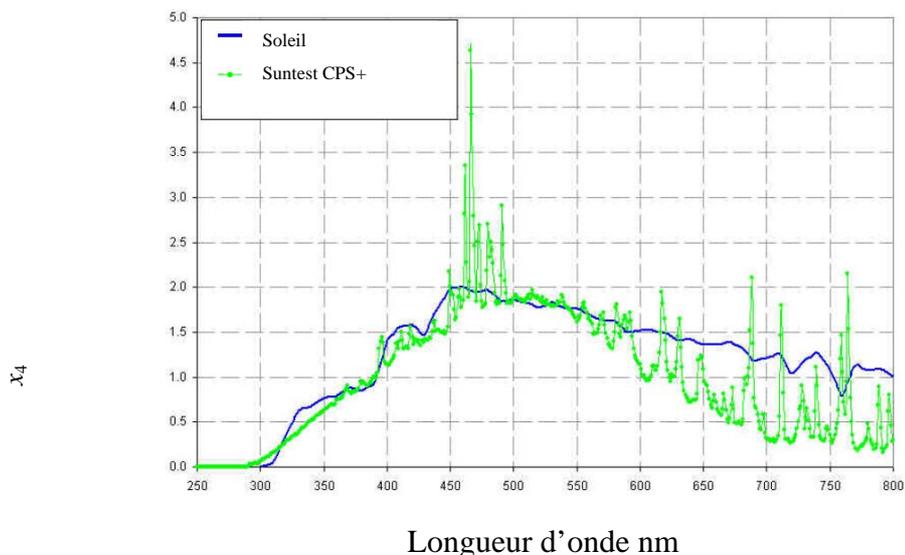


Figure 38 : Comparaison entre le spectre distribution spectral d'émission du soleil et la lampe à Xénon du simulateur (Atlas Suntest CPS+)

Le photoréacteur disposé dans la chambre solaire repose sur une membrane noire absorbante afin d'éviter les réflexions parasites sur l'échantillon. La cinétique de dégradation du colorant est suivie par spectrophotométrie UV-Visible ($\lambda=484$ nm). La solution, d'un volume total de 60 ml, est mise en circulation par une pompe péristaltique (ISMATEC) équipée de tuyaux en polychlorure de vinyle de 3,4 mm de diamètre interne qui viennent s'insérer sur les tubes de verre du photoréacteur.

III.1.3 Choix du polluant modèle : L'Orange II

L'Orange II fait partie de la classe des colorants azoïques largement utilisés dans le monde du textile. Sa structure moléculaire et son spectre UV-visible sont présentés dans la figure 39(a) et 39(b) respectivement. Le spectre d'absorption de l'OII présente deux bandes dans le visible. La première à 484 nm correspond à la forme hydrazine et la seconde à 430 nm correspondant à la forme azoïque du colorant (BAU, 2001). Ces deux formes se trouvent en équilibre en solution et résultent du tautomérisme intermoléculaire de la liaison d'hydrogène entre l'oxygène du groupement naphthol et le β -hydrogène du groupement azoïque (FEN, 2000). D'autres bandes sont observées dans l'ultraviolet à 228 et 310 nm. Ces bandes correspondent aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïque et du naphthalène de l'OII (FEN, 2000).

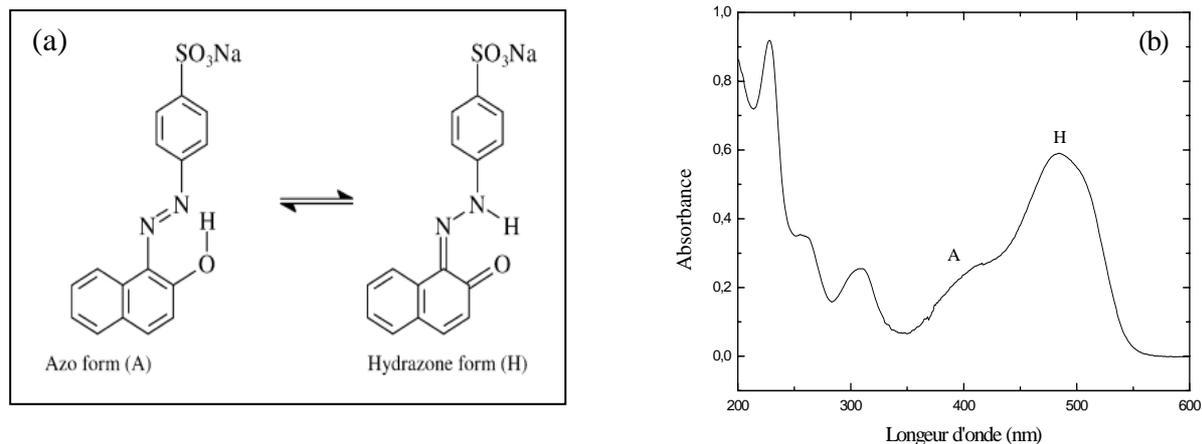


Figure 39 : (a) Formule chimique des formes de l'OII présentes en solution, (b) Spectre d'absorbance de l'Orange II dans le domaine de l'UV-Visible

III.1.3.1 Critère de choix de l'Orange II

Notre choix s'est porté sur ce polluant pour les raisons suivantes :

- Il est tout d'abord non biodégradable, l'OII résiste aux attaques bactériennes en milieux aqueux (BAN, 1998)
- Il est soluble dans l'eau
- Il ne se dégrade pas par photolyse. Afin de vérifier la stabilité de ce colorant, un test de photolyse a été réalisé. Ce colorant a été mis en circulation à un débit de 33 ml.min⁻¹ dans le photoréacteur en absence de photocatalyseur et la cellule a été exposée pendant deux heures à un éclairage en UV_a de 25 W.m⁻². L'évolution de l'absorbance de la bande à 484 nm est représentée sur la figure 40. La variation observée $\Delta A = \pm 0.003$ est inférieure à la tolérance du spectrophotomètre qui est de $\Delta A = \pm 0.005$ (donnée pour une longueur d'onde de 548 nm). Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse pendant toute la durée du test.

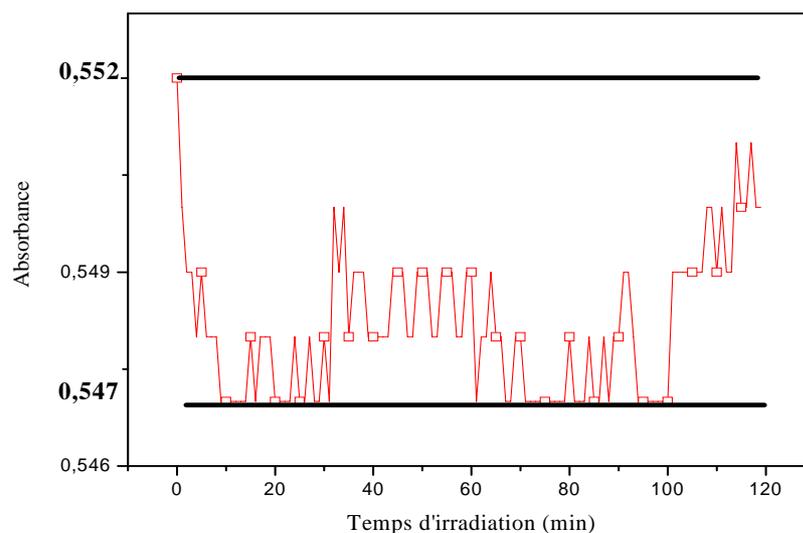


Figure 40 : Test de photolyse de l'Orange II

- Il ne s'adsorbe pas, à pH naturel, sur TiO_2 . À pH naturel (pH=9) et dans la gamme de concentration utilisée dans ces expériences (10 mg.l^{-1}), la fraction de colorant adsorbée à la surface de TiO_2 n'est pas significative. Bourikas *et al.* (BOU, 2005) ont montré que pour une solution colloïdale de $\text{TiO}_2\text{P25}$ à 750 mg.l^{-1} et trois concentrations d'OII (50 mg.l^{-1} , 100 mg.l^{-1} et 300 mg.l^{-1}), l'adsorption devient négligeable à partir de pH=7 (figure 41)

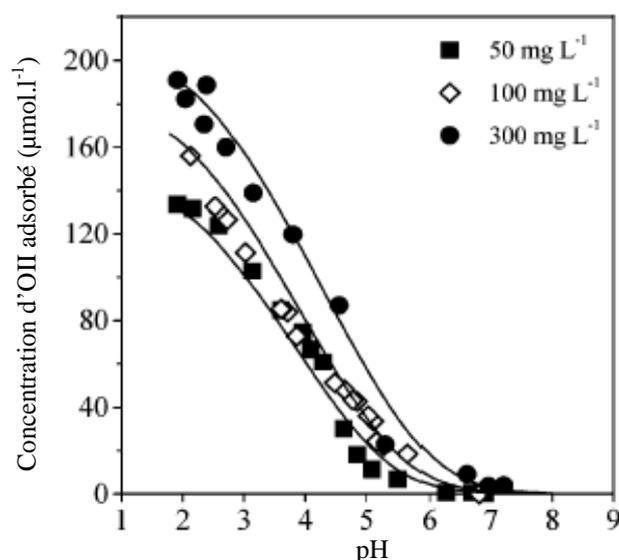


Figure 41 : Adsorption de l'OII à la surface de TiO_2 en fonction du pH à température ambiante pour trois concentrations initiales en Orange II (50 mg.l^{-1} , 100 mg.l^{-1} et 300 mg.l^{-1} ; $\text{TiO}_2=750 \text{ mg.l}^{-1}$) (BOU., 2005)

III.1.3.2 Adsorption de l'Orange II

L'adsorption de l'OII à la surface de TiO₂ est un paramètre très important. La vitesse de dégradation des colorants organiques en solution sous irradiation UV et en présence de TiO₂ suit généralement la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H) pour des faibles concentrations. La cinétique de dégradation des polluants dépend en grande partie de leurs aptitudes à s'adsorber à la surface du catalyseur. Le processus de dégradation dans le cas des colorants met en jeu des réactions d'oxydation et/ou de réduction par photocatalyse et des réactions d'oxydation par photosensibilisation. Les deux mécanismes sont décrits dans le premier chapitre (cf. chapitre I, paragraphe I.1.2 et I.2). Si le colorant s'adsorbe à la surface du catalyseur, sa dégradation sous illumination UV-Visible se produit suite à des réactions d'oxydation ou de réduction photocatalytique selon différents processus :

- Le colorant réagit directement avec les trous ou les électrons pour donner des produits de dégradation
- Le colorant est oxydé de manière indirecte par l'intermédiaire des radicaux OH[•] ou HO₂[•]

ou suite à des réactions d'oxydation par photosensibilisation (STY, 2004 ; GAL, 2001 ; VIN, 1996) :

- Sous irradiation visible la molécule d'OII adsorbée à la surface du TiO₂ absorbe la lumière visible pour produire deux états d'excitations possibles : singulet ou triplet. Vinodgopal *et al* (VIN, 1994) ont montré que l'état singulet est probablement le plus réactif :



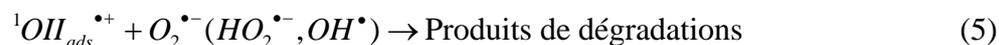
Le potentiel d'oxydation de l'état excité (-1,24 V/ENH) (VIN, 1994) est inférieur au potentiel d'oxydation de la bande de conduction (BC) de TiO₂ (-0,5 V/ENH). Par conséquent, il est possible d'un point de vue thermodynamique qu'un électron puisse être transféré de la molécule d'OII sous sa forme excitée vers la BC de TiO₂. ${}^1OII^*_{ads}$ est par la suite convertie en radical cationique selon la réaction :



L'électron injecté peut être par la suite piégé par une molécule d'oxygène (O₂) adsorbée à la surface du catalyseur pour former un radical superoxyde (O₂^{•-}) :



Ce radical donne lieu à la formation de peroxyde d'hydrogène, de radicaux hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) et hydroxyle (OH^{\bullet}) (Wu, 1999). Ces radicaux contribuent à la minéralisation du colorant après irradiation durant plusieurs minutes (SPA, 1987) :



L'efficacité du processus de photosensibilisation dépend en grande partie de l'adsorption du colorant à la surface de TiO_2 (ZHO, 2002). Moon *et al.* (MOO, 2003) ont mis en évidence le lien entre l'adsorption du Rouge acide 44 (AR44) à la surface de TiO_2 et sa vitesse de dégradation sous irradiation dans le visible. Dans leur condition expérimentale ($[TiO_2]=5 \text{ mg.l}^{-1}$, $[AR44]=10 \text{ mg.l}^{-1}$) et en modifiant le pH, ils ont trouvé que l'adsorption du colorant anionique ainsi que sa vitesse de dégradation par photosensibilisation atteint un optimum à $pH=3.5$.

III.1.3.3 Effet du pH

Dans notre expérience, il est important que la cinétique de dégradation ne dépende pas de l'adsorption de l'OII. L'idée maîtresse est de mesurer une activité photocatalytique liée uniquement aux processus de photocatalyse et excluant le mécanisme de photosensibilisation. Cette mesure reflète l'aptitude de la surface de TiO_2 à former les radicaux OH^{\bullet} selon la réaction (6) et HO_2^{\bullet} selon la réaction (7).



Ceci peut se réaliser en effectuant la dégradation photocatalytique dans une gamme de pH pour laquelle l'OII ne s'adsorbe pas.

Nous nous proposons dans ce qui suit, de mettre en évidence l'effet de l'adsorption sur la cinétique de dégradation de l'OII en se basant sur les deux principes suivants :

- La dépendance du taux d'adsorption de l'OII en fonction du pH
- Le lien entre l'adsorption et la photosensibilisation.

Afin d'estimer la contribution de la dégradation de l'OII selon le processus de photosensibilisation, des expériences de photocatalyse ont été réalisées sous illumination UV-Visible et dans le visible à deux pH différents :

- pH=4,5 : valeur à laquelle l'OII s'adsorbe à la surface de TiO_2
- pH=9 : valeur à laquelle l'OII ne s'adsorbe pas à la surface de TiO_2

Le pH acide de la solution a été ajusté en rajoutant une quantité adéquate d'acide nitrique (Fluka, 68-72 %). Un filtre GG400 (Schott) d'une épaisseur de 12 mm a été utilisé pour couper la partie UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$).

L'expérience a été réalisée selon la configuration : Catalyseur/Solution avec les paramètres expérimentaux suivant :

- Concentration initiale de la solution d'OII de 10 mg.l^{-1}
- Un débit de la solution égale à 33 ml.min^{-1}
- Éclairement UV de 25 W.m^{-2} .

La figure 42 représente les constantes apparentes obtenues suite à la dégradation de l'OII à pH=4,5 et 9 sous éclairage UV-Visible et visible.

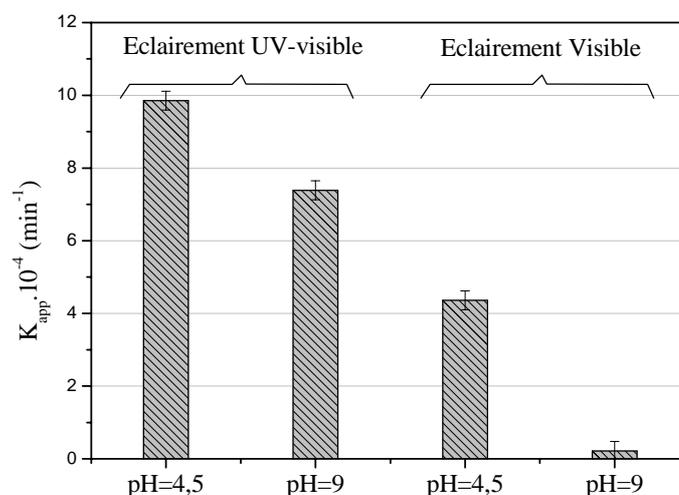


Figure 42 : Effet du pH sur les constantes de vitesse de dégradation de l'OII sous éclairage UV-Visible et visible

Sous illumination UV-Visible, la constante de vitesse de dégradation de l'OII diminue quand le pH de la solution passe de 4,5 à 9 tout en restant du même ordre de grandeur. Le même constat est fait pour les expériences réalisées sous lumière visible. Cependant dans ce dernier cas, la constante de vitesse de dégradation de l'OII est multipliée par un facteur 20 quand le pH de la solution passe de 9 à 4,5.

Puisque l'OII est un colorant anionique, son adsorption qui s'effectue par les sulfonâtes (φ-SO_3^-) est favorisée à faible pH quand la surface du catalyseur est chargée positivement.

Sous illumination UV-Visible et à pH naturel, la dégradation de l'OII s'effectue majoritairement selon le processus photocatalytique mettant en jeu des radicaux OH^\bullet ou HO_2^\bullet (équations (6) et (7)). L'augmentation de la constante de vitesse de dégradation de l'OII à pH acide suggère fortement que le processus photocatalytique par les radicaux OH^\bullet ou HO_2^\bullet n'est plus le seul mécanisme responsable de la dégradation de l'OII. En effet, l'adsorption du colorant à la surface du photocatalyseur autorise sa dégradation selon le mécanisme de photosensibilisation.

Sous illumination dans le visible, l'adsorption de l'OII étant négligeable à pH naturel (pH=9), sa vitesse de dégradation sous éclairage visible par le mécanisme de photosensibilisation est non significative. La constante de vitesse de dégradation du colorant à faible pH (pH=4,5) sous lumière visible augmente de façon considérable et dans ce cas le seul mécanisme de dégradation possible est la photosensibilisation.

À pH naturel, le processus de transfert de charge de la bande de conduction de l'OII vers la bande de conduction de TiO_2 ne peut avoir lieu étant donné que la fraction du colorant adsorbé est négligeable. Ainsi à pH naturel, la dégradation de l'OII est liée à un processus photocatalytique prédominant faisant intervenir les radicaux OH^\bullet ou HO_2^\bullet . La cinétique de dégradation de l'OII devient alors indépendante de l'aptitude de la molécule d'OII à s'adsorber à la surface du photocatalyseur.

III.1.3.4 Mécanismes de dégradation de l'Orange II

Dans nos conditions expérimentales, la photolyse directe de l'OII est négligeable et la dégradation photocatalytique de l'OII est attribuée par conséquent principalement au mécanisme photocatalytique faisant appel aux radicaux (HO_2^\bullet , OH^\bullet et/ou $\text{O}_2^{\bullet-}$). Bandara *et al* (BAN, 1999) ont étudié la photodégradation de l'OII sous illumination visible à pH acide (pH=3) par le procédé d'oxydation avancé mettant en jeu des molécules d'oxygène et H_2O_2 . Les résultats obtenus indiquent que le principal oxydant responsable de la décoloration de la solution de l'OII durant l'étape primaire est l'hydropéroxyde HO_2^\bullet dont l'environnement acide favorise la formation. Ce résultat est confirmé par Stydili *et al* (STY, 2004) qui ont étudié la dégradation de l'OII par photosensibilisation de TiO_2 dans le visible. Vingt-deux produits intermédiaires de dégradations ont été identifiés (figure 43). Des produits de dégradation identiques à ceux trouvés par irradiation UV-Visible ont été rapportés par les

mêmes auteurs (STY, 2003). L'étape d'oxydation primaire conduisant à la coupure de l'OII au niveau de la liaison azoïque ($-N=N-$) entraîne la formation de sulfonate de benzène et de naphtoquinone. Cependant, les premiers produits qui apparaissent en solution sont des dérivés de la naphtoquinone, tels que le coumarin, le 2-naphtole, le 1,2-naphtoquinone et le 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone. D'autres auteurs ont rapporté avoir identifié l'acide benzenosulfonique et le 4-hydroxy-benzenesulfonique durant le processus d'oxydation d'OII par UV/H₂O₂ (GAL, 1999). De plus, des composés aromatiques tels que l'acide phtalique, phtalamide et d'autres acides aliphatiques ont été identifiés comme le montre la figure 43. En 1996, Vinodgopal *et al* (VIN, 1996) avaient déjà identifié quatre produits intermédiaires de dégradation de l'OII à savoir l'acide benzosulfonique, l'acide sulfoanilique, 1,4-naphtoquinone et l'acide phtalique puis en 2001 la quinone et l'acide 4-hydroxybenzene sulfonique ont été mis en évidence par Bauer *et al* (BAU, 2001)

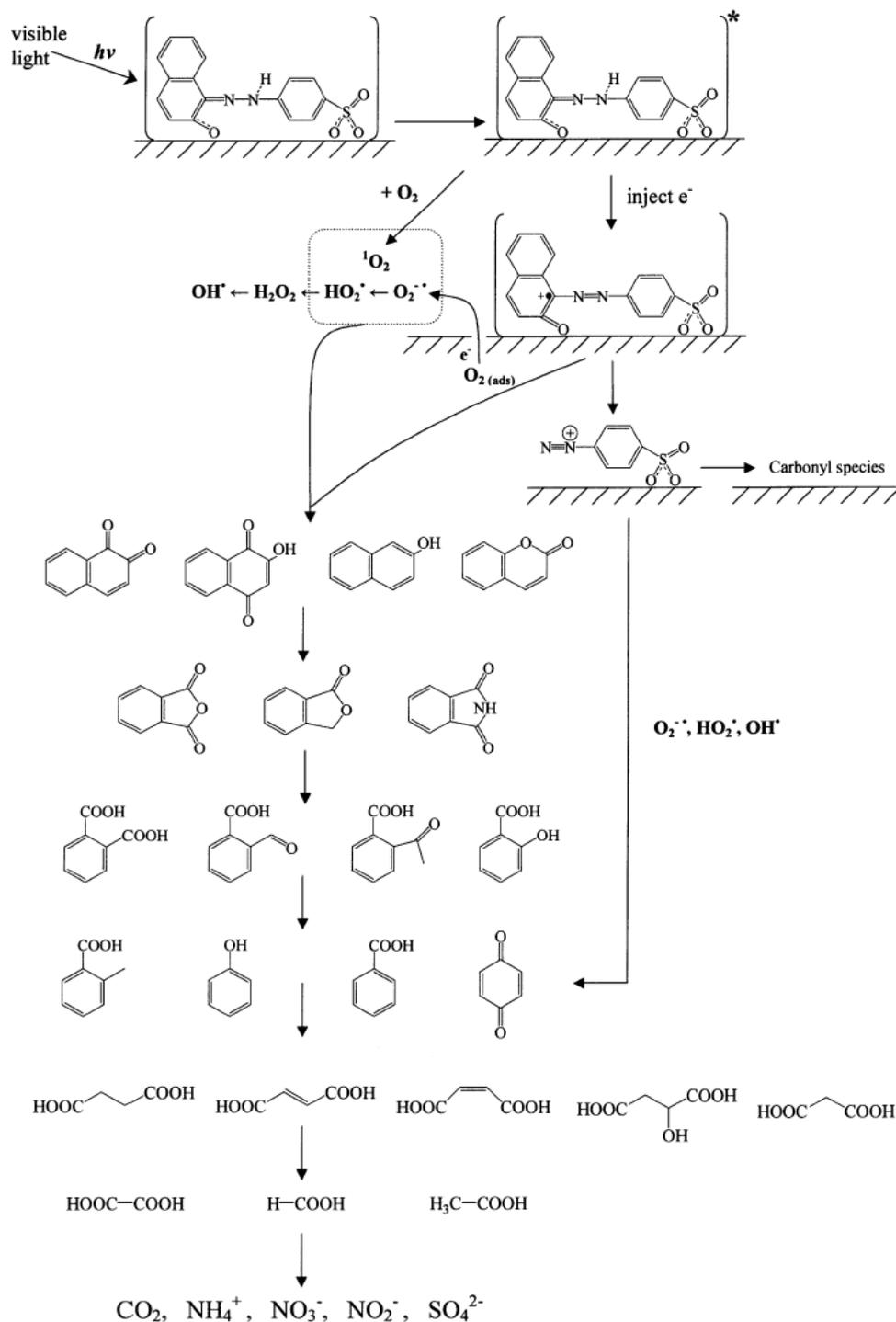


Figure 43 : Mécanisme de dégradation de l'Orange II par photosensibilisation (STY., 2004)

III.2 Étude des paramètres influençant la cinétique de dégradation de l'Orange II dans le réacteur

Toute cette étude a été réalisée sur des films de TiO_2 de références déposés sur du verre sodocalcique (cf. Chp II, paragraphe II.3). Les films ont été illuminés selon la configuration C/S pour éviter l'absorption d'une partie du rayonnement UV par le colorant.

III.2.1 Évolution du spectre UV-Visible de l'Orange II durant l'irradiation

La figure 44 montre l'évolution du spectre d'absorbance UV-Visible de l'OII en fonction du temps et en présence d'un film TiO_2/VSC soumis à un éclairage UV_a de 25 W.m^{-2} . Le débit de la solution a été fixé à 33 ml.min^{-1} . L'irradiation de la solution en présence du catalyseur donne lieu à une diminution des bandes d'absorption dans le domaine du visible. Parallèlement à ceci, une diminution de l'intensité des bandes d'absorption présentes dans le domaine ultraviolet est observée.

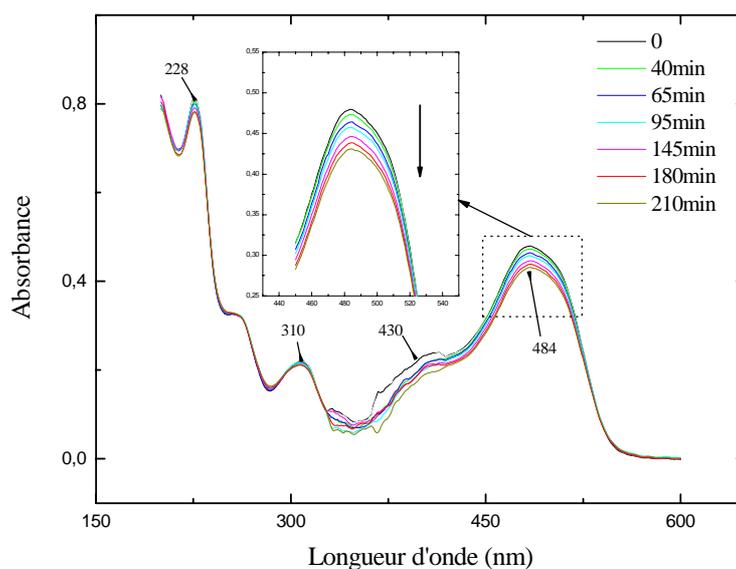


Figure 44 : Évolution du spectre d'absorbance de l'OII en présence d'un film de TiO_2/VSC et sous irradiation UV-Visible, pH 9, $[\text{OII}] = 10 \text{ mg/l}$, $I_{\text{UV}_a} = 25 \text{ W.m}^{-2}$ et $d = 33 \text{ ml.min}^{-1}$

Par ailleurs, l'évolution de l'absorbance normalisée à 484 nm, 430 nm, 310 nm et 228 nm a été tracée en fonction du temps d'irradiation (figure 45). On remarque que l'intensité des pics à 484 et 430 nm responsables de la coloration de l'OII diminue plus rapidement que celle observée pour les pics à 310 et 228 nm. Ceci est cohérent avec la première étape d'oxydation de l'OII en présence de TiO_2 décrite par Stydili *et al* (STY., 2004). L'étape d'oxydation

primaire conduit au clivage de l'OII au niveau de liaison azoïque d'où la rapide diminution des bandes à 484 et 430 nm par rapport aux bandes présentes dans le domaine de l'ultraviolet.

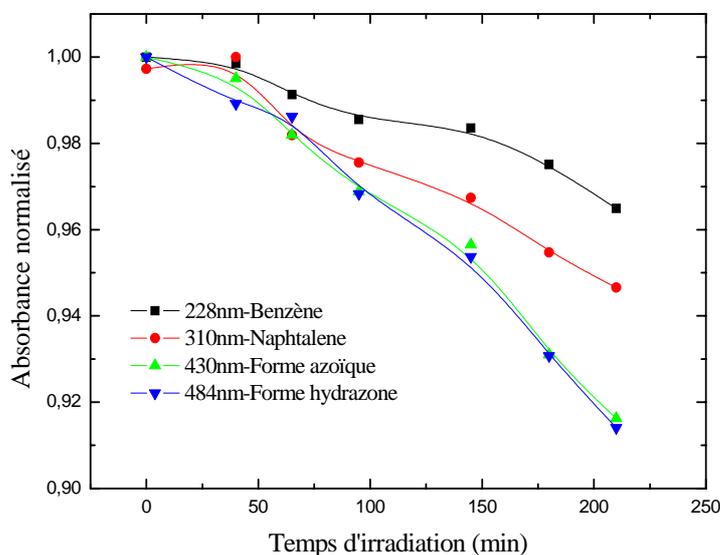


Figure 45 : Spectre d'absorbance normalisé des bandes d'absorption de l'Orange II

III.2.2 Produits de dégradation et répétabilité

Un point important qui conditionne le choix du colorant est la nature des produits de dégradation. Si la molécule d'OII n'adsorbe pas à la surface de TiO_2 , il arrive que certains produits de dégradation dans les conditions de pH de l'expérience s'adsorbent et occupent ainsi des sites rendant la surface du photocatalyseur moins réactive.

Afin de mettre en évidence ce phénomène, nous proposons dans ce qui suit d'effectuer plusieurs tests de dégradation photocatalytique consécutifs avec le même film de TiO_2 . Les paramètres expérimentaux d'un test sont :

- Concentration initiale de la solution d'OII : 10 mg.l^{-1}
- Débit de la solution : 33 ml.min^{-1}
- Éclairement UV_a : 25 W.m^{-2}
- Durée de l'expérience : 2 heures

Plusieurs tests ont été effectués avant de régénérer le catalyseur en le lavant à l'eau distillée sous irradiation UV. Cette opération a pour but de mettre en évidence d'éventuelles adsorptions de produits de dégradation et de ce fait une baisse d'activité liée à l'inhibition de sites actifs. Après chaque test, l'ensemble est vidangé et la solution d'OII est renouvelée.

La figure 46(a) représente l'évolution de la concentration normalisée en fonction du temps d'irradiation de quatre passes et une passe après régénération du catalyseur et la figure 46(b) les constantes apparentes mesurées pour chaque passe. Après le premier test, une perte de 30% de l'efficacité initiale est observée lors de la seconde utilisation du photocatalyseur. Par la suite, l'efficacité photocatalytique du film apparaît constante ($K_{app}=(5,2\pm 0,3)\cdot 10^{-4}$). Après régénération, le film photocatalytique montre un léger gain d'efficacité qui reste tout de même inférieur à celles mesurées au premier test.

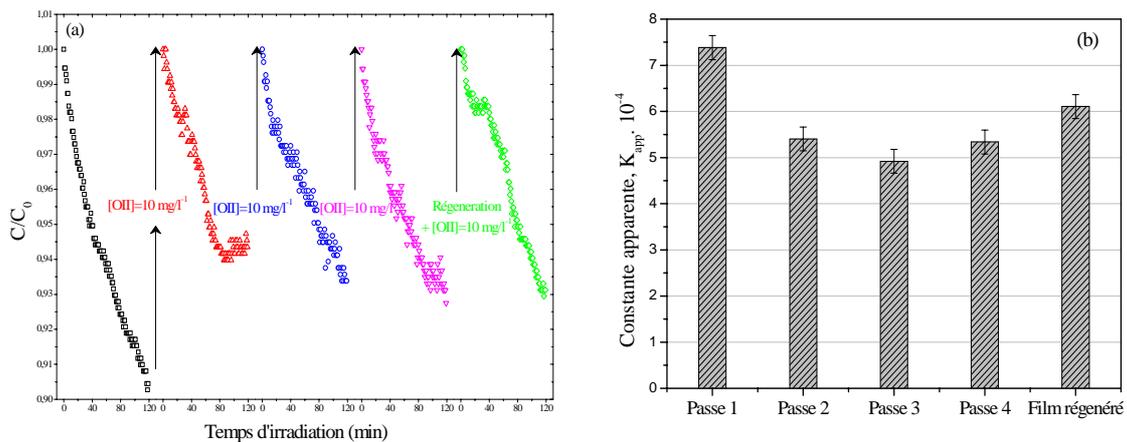


Figure 46 : (a) Evolution de la concentration normalisée en fonction du temps d'irradiation et (b) constantes apparentes de dégradation de l'OII après plusieurs tests

Étant donnée la quantité d'OII dégradée en deux heures, les produits formés sont des composés issus de la première étape de dégradation à savoir : l'acide benzenosulfonique et le 4-hydroxy-benzenesulfonique. Après le premier test, les trois tests suivants ne montrent aucune différence significative. Ceci peut être mis en lien avec l'équilibre adsorption/désorption des produits de dégradation à la surface qui donne lieu à la surface à un nombre de sites accessibles constant.

La régénération du film ne permet pas de retrouver l'efficacité initiale. Ceci suppose que certains composés sont fortement adsorbés et que leur dégradation est lente.

III.2.3 Influence du débit

La figure 47 présente l'évolution de la constante apparente de la réaction de dégradation de l'OII en fonction du débit. L'augmentation du débit donne lieu à une augmentation de la vitesse de dégradation de l'OII. Ceci en raison du fait que le transfert de masse est favorisé (SHI, 2006 ; ZHO, 2003 ; SUB, 2003 ; DIO, 2002). Matthews (MAT, 1987) a constaté que la

vitesse de disparition de plusieurs composés aromatiques dans un réacteur tubulaire où TiO_2 est déposé augmente en fonction du débit. Des résultats identiques ont été reportés lors de la dégradation de l'Éosine B (ZHO, 2003) et l'OII (SUB, 2003). Les auteurs expliquent qu'en augmentant le débit, le transfert de masse augmente de façon significative. L'augmentation du débit donne lieu à une augmentation du nombre de Reynolds qui décroît l'épaisseur de la couche de diffusion et favorise donc le transfert de masse.

Les dimensions des tubes de circulation du colorant ainsi que les limites de la pompe péristaltique n'ont pas permis d'augmenter le débit au-delà de $33 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

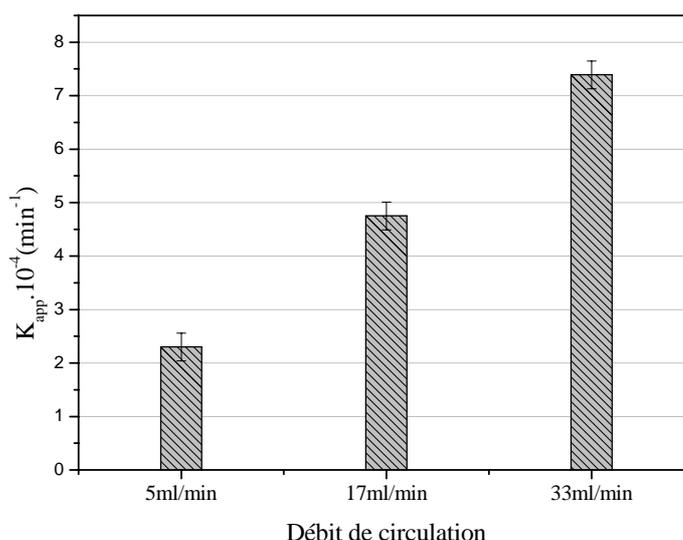


Figure 47 : La variation de la fraction du colorant convertie en fonction du temps d'irradiation avec TiO_2/VSC , $\text{pH}=9$ (naturel), $[\text{OII}]=10 \text{ mg/l}$ et $d=33 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

III.2.4 Concentration initiale en Orange II

La figure 48 montre les constantes de vitesse apparente (K_{app}) pour des concentrations initiales de l'OII qui varie dans une gamme de 10 à $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Les conditions opératoires sont : le débit fixé à $33 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, l'éclairement UV_a de $25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ et la température d'environ 32°C .

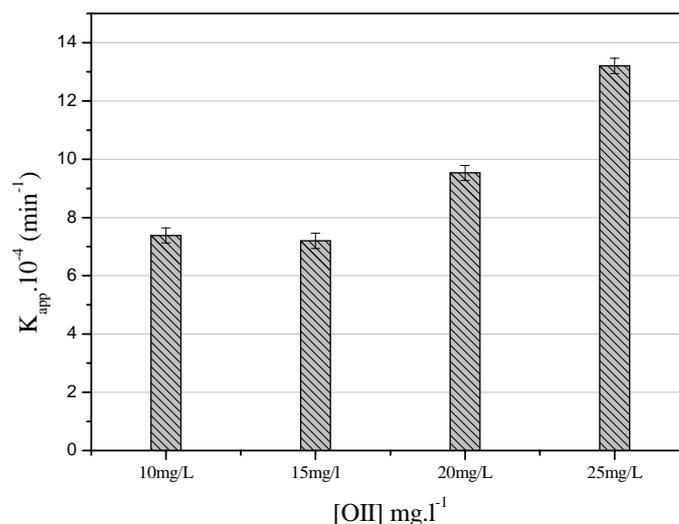


Figure 48 : Effet de la concentration initiale en OII sur la constante apparente de dégradation de l'OII avec $UV_a=25 \text{ W.m}^{-2}$, pH naturel et $d=33 \text{ ml.min}^{-1}$

Comme le montre l'allure des courbes présentées à la figure 49, l'évolution de la concentration d'OII en fonction du temps suit une cinétique d'ordre apparent 1 quelque soit la concentration dans la gamme 10-25 mg.l^{-1} . Nous avons donc modélisé les courbes à partir d'un modèle de pseudo ordre 1.

Nous n'avons pas effectué de mesures à plus faible et plus forte concentration. Dans le premier cas, les courbes obtenues étaient beaucoup trop faibles par rapport au bruit pour modéliser correctement l'évolution. Dans le second cas, les valeurs d'absorbance obtenues étaient hors de la gamme de linéarité de la courbe d'étalonnage.

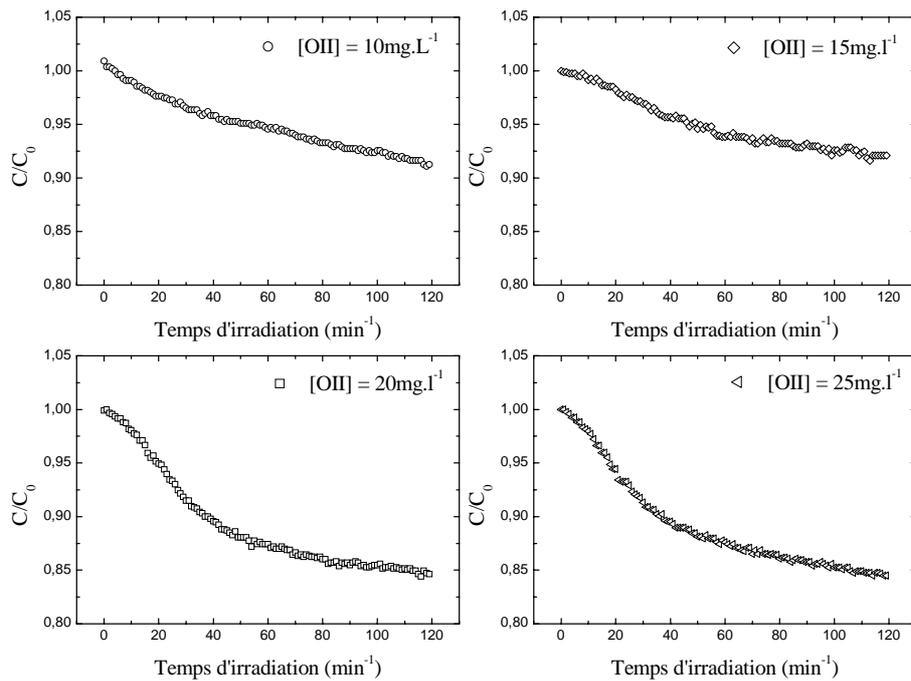


Figure 49 : Courbes de dégradation pour différentes concentrations initiales d'OII

Subramanian *et al.* (SUB, 2003) ont déterminé selon deux approches (méthode différentielle et temps de demi-réaction) l'ordre de la réaction de dégradation d'OII par un film de TiO₂P25, ils ont trouvé que n=0,73. La même valeur de « n » a été déterminée après dégradation du colorant avec TiO₂P25 en suspension (HUN, 2001). Subramanian *et al.* (SUB, 2003) en ont conclu que le mécanisme de dégradation de l'OII est complexe puisque les produits intermédiaires de dégradation du colorant s'adsorbent à la surface du photocatalyseur avant leurs décompositions. Ce résultat a été confirmé par l'étude menée par Stydili *et al.* (STY, 2004).

Rappelons que, la vitesse de dégradation en fonction de la concentration initiale en colorant suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood caractéristique de la catalyse hétérogène (HOF, 1995 ; MIL, 1993) selon la formule :

$$r = \left[\frac{V_T}{V_R} \right] \left[- \frac{dC}{dt} \right] = k_r (KC / (1 + KC)) \quad (9)$$

où k_r est la constante cinétique réelle de la réaction, K la constante d'adsorption à l'équilibre, C la concentration du polluant à l'instant t , V_T le volume totale de la solution et V_R le volume du réacteur. Quand la concentration du polluant est élevée ($KC \gg 1$), l'équation (9) tend vers une cinétique d'ordre 0 et la vitesse totale de la réaction est indépendante du phénomène de transfert de masse (ZHO, 2003).

Pour des faibles concentrations ($KC \ll 1$), la réaction est de pseudo ordre 1 et l'équation (9) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$r = k_r KC = K_{app} C \quad (10)$$

où K_{app} est la constante de vitesse apparente de la réaction, et C la concentration du colorant au sein de la solution. Dans ce cas, la réaction photocatalytique devient fortement dépendante du processus de transfert de matière. Ollis *et al.* (OLL, 1989) ont rapporté que dans un système photocatalytique à l'équilibre, la vitesse de transfert de matière devrait être égale à la vitesse de la réaction :

$$r = K_m k (C_v - C_s) = \frac{k_r KC_s}{1 + KC_s} \quad (11)$$

où C_v et C_s sont les concentrations de la solution au sein du réacteur et à la surface du photocatalyseur (mg.l^{-1}), K_m (m.min^{-1}) la vitesse de transfert de masse et k (m^{-1}) l'aire de la surface spécifique. Puisque ($KC_s \ll 1$), l'équation (11) devient :

$$r = K_m k (C_v - C_s) = K_{app} C_v \quad (12)$$

Nous montrons que la constante apparente K_{app} augmente avec la concentration initiale en colorant. Plusieurs études ont montré que tant que les concentrations initiales sont faibles, le processus de dégradation est essentiellement gouverné par le transfert de masse de la solution vers la surface à travers de la couche limite de diffusion (ZHO, 2003). Au-delà de certaines valeurs de concentration initiale, de nombreux auteurs montrent que la vitesse de dégradation sature (McM, 2004; DIO, 2002). Ceci indique que la réaction n'est plus gouvernée par la vitesse de dégradation des espèces à la surface du catalyseur.

Cependant, Kiriakidou *et al.* (KIR, 1999) ont trouvé que la vitesse de dégradation de l'OII par $\text{TiO}_2\text{P25}$ en suspension est indépendante de la concentration initiale à $\text{pH}=12$ dans la gamme de 25-600 mg.l^{-1} et à $\text{pH}=6$ dans la gamme 25-100 mg.l^{-1} du fait de la saturation des sites actifs. Au-delà de ces gammes de concentrations, ils ont constaté que la vitesse de dégradation de l'OII diminue suite à la forte adsorption par le colorant du rayonnement incident.

III.2.5 Intensité de la lumière émise par la lampe

L'influence de l'éclairement sur la cinétique de dégradation de l'OII a été étudiée. La concentration du polluant et le débit sont fixés à 10 mg.l^{-1} et 33 ml.min^{-1} , respectivement. La figure 50 montre l'évolution de la constante apparente de cinétique de dégradation d'OII en

fonction de l'éclairement. Nous observons que la constante apparente croît en fonction de l'éclairement pour les premières valeurs avant d'atteindre un plateau.

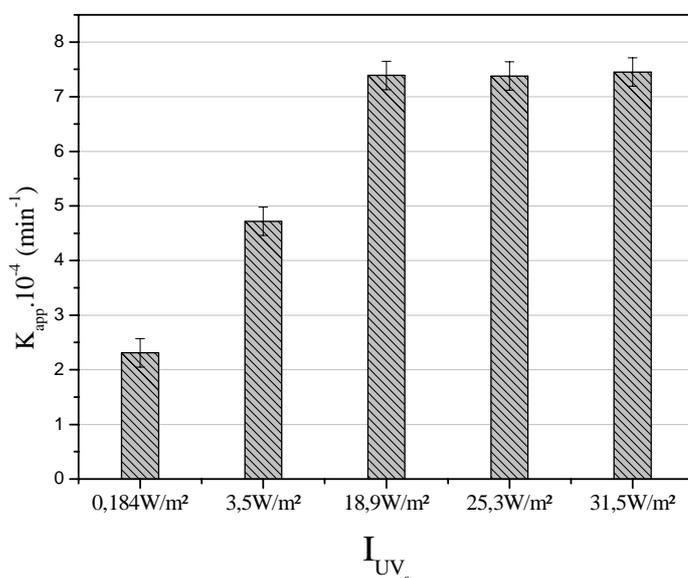


Figure 50 : Évolution de la cinétique de dégradation de l'OII en fonction de l'éclairement de la lampe, avec TiO₂/VSC, pH naturel, [OII]=10 mg/l et d=33 ml.min⁻¹

À faible intensité (0-19 W.m⁻²), le flux de photons absorbé par le catalyseur est insuffisant pour exciter la totalité des cristallites de TiO₂ composant le film photocatalytique. Dans ces conditions, la densité des paires électron/trou photogénérées au niveau de la surface du film de TiO₂ pour la dégradation d'OII croît en fonction de l'éclairement donnant lieu à une augmentation du nombre de radicaux à la surface de TiO₂. Au-delà de 20 W.m⁻², la dégradation de l'OII devient indépendante de l'intensité d'irradiation. Subramanian *et al.* (SUB, 2003) ont obtenu des résultats similaires dans le cas de la dégradation de l'acide orange 7 et Zhou et al. (ZHO, 2003) pour la dégradation de l'Éosine B par un film de TiO₂P25.

III.3 Evaluation des surfaces autonettoyantes : étude comparative entre le test d'OII et d'acide stéarique

L'activité photocatalytique est évaluée pour des films transparents de TiO_2 élaborés selon le protocole décrit dans le chapitre II. Afin d'obtenir des films de TiO_2 présentant des activités photocatalytiques différentes, nous avons déposé ces films sur différents substrats, à savoir le verre sodocalcique (verre ordinaire), le verre borosilicaté (pyrex) et le quartz, dont la composition est donnée dans le tableau 3. Les verres utilisés contiennent des taux variables en sodium qui diffuse dans le film pendant l'étape de recuit. Ceci permet d'obtenir des films présentant des niveaux d'empoisonnement en sodium différents et ainsi des activités photocatalytiques différentes. L'activité photocatalytique de TiO_2 sous sa forme anatase est corrélée au taux de dopage en sodium (PAZ, 1997). Le chapitre IV fera objet d'une étude plus détaillée sur ce phénomène.

L'évolution de la constante apparente de dégradation de l'OII en fonction de la nature du substrat est comparée à celle résultant de la dégradation de l'acide stéarique.

Tableau 3 : Composition des substrats et épaisseurs des films TiO_2

Système	SiO_2 (%)	Na_2O (%)	Épaisseur du film
TiO_2/VSC	73	14	~40nm
TiO_2/VBS	81	4	~40nm
$\text{TiO}_2/\text{Quartz}$	>99,9999	0	~40nm

III.3.1 Résultats expérimentaux et discussions

III.3.3.1 Le test de l'Orange II

Les cinétiques de dégradation de l'OII pour les films de TiO_2 déposés sur différents substrats sont présentées à la figure 51. Les films montrent des activités photocatalytiques différentes suivant la nature du support. Le film de TiO_2 déposé sur quartz (sans sodium) présente la meilleure activité photocatalytique. Le film de TiO_2 déposé sur VBS (4% en sodium) présente une activité photocatalytique proche, mais significativement plus faible que celle obtenue pour le quartz. Le troisième film se distingue nettement de ces deux derniers par une activité photocatalytique beaucoup plus faible.

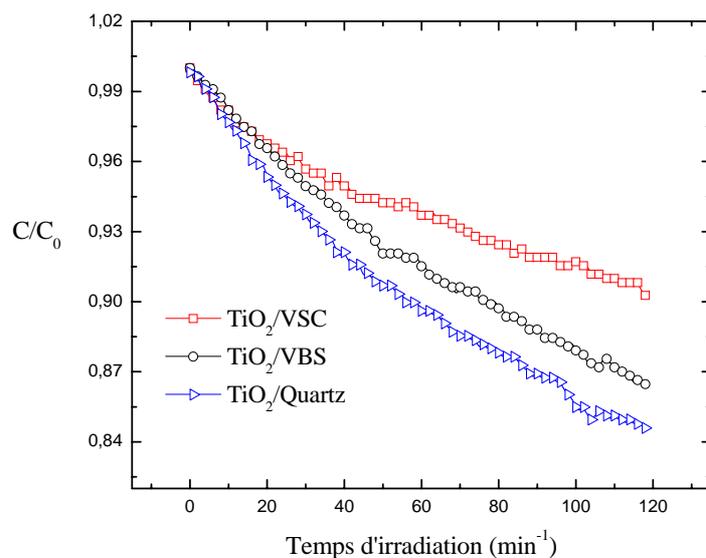


Figure 51 : Dégradation de l'OII sous irradiation UV-Visible par une série de films de TiO₂ : (□) TiO₂/VSC, (○) TiO₂/VBS, (▷) TiO₂/Quartz

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 les constantes apparentes résultant d'une modélisation des courbes de dégradation par une cinétique de pseudo ordre 1 :

Tableau 4 : Constantes apparentes de dégradation de l'OII

Système	TiO ₂ /VSC	TiO ₂ /VBS	TiO ₂ /Quartz
$K_{app}(OII).10^{-4} (min^{-1})$	7.4	11.9	13.5

Une analyse plus fine des résultats obtenus montre que le film TiO₂/Quartz est deux fois plus actif que le film TiO₂/VSC et que le film TiO₂/VBS présente une activité photocatalytique environ 10 % plus faible que le film TiO₂/Quartz.

Les résultats du test sont donc bien corrélés à l'activité photocatalytique des échantillons.

III.3.3.2 Le test d'acide stéarique

Le test d'acide stéarique a été largement détaillé dans la partie bibliographique de ce manuscrit (cf. Chp I, paragraphe I.7.2). Les films d'acide stéarique ont été déposés selon le protocole décrit par Mills *et al.* (MIL, 2003). Brièvement, le film d'acide stéarique est appliqué à la surface des couches minces de TiO₂ par dip-coating à partir d'une solution alcoolique d'acide stéarique (AS) de concentration de 0,02 mmol.dm⁻³. Les films ont été illuminés selon la configuration S/C à un éclairement UV_a de 25 W.m⁻². La vitesse de conversion de l'AS a été étudiée en fonction du temps. Elle a été quantifiée en intégrant les

pics correspondants aux élongations des liaisons C–H entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} obtenus par IR-TF.

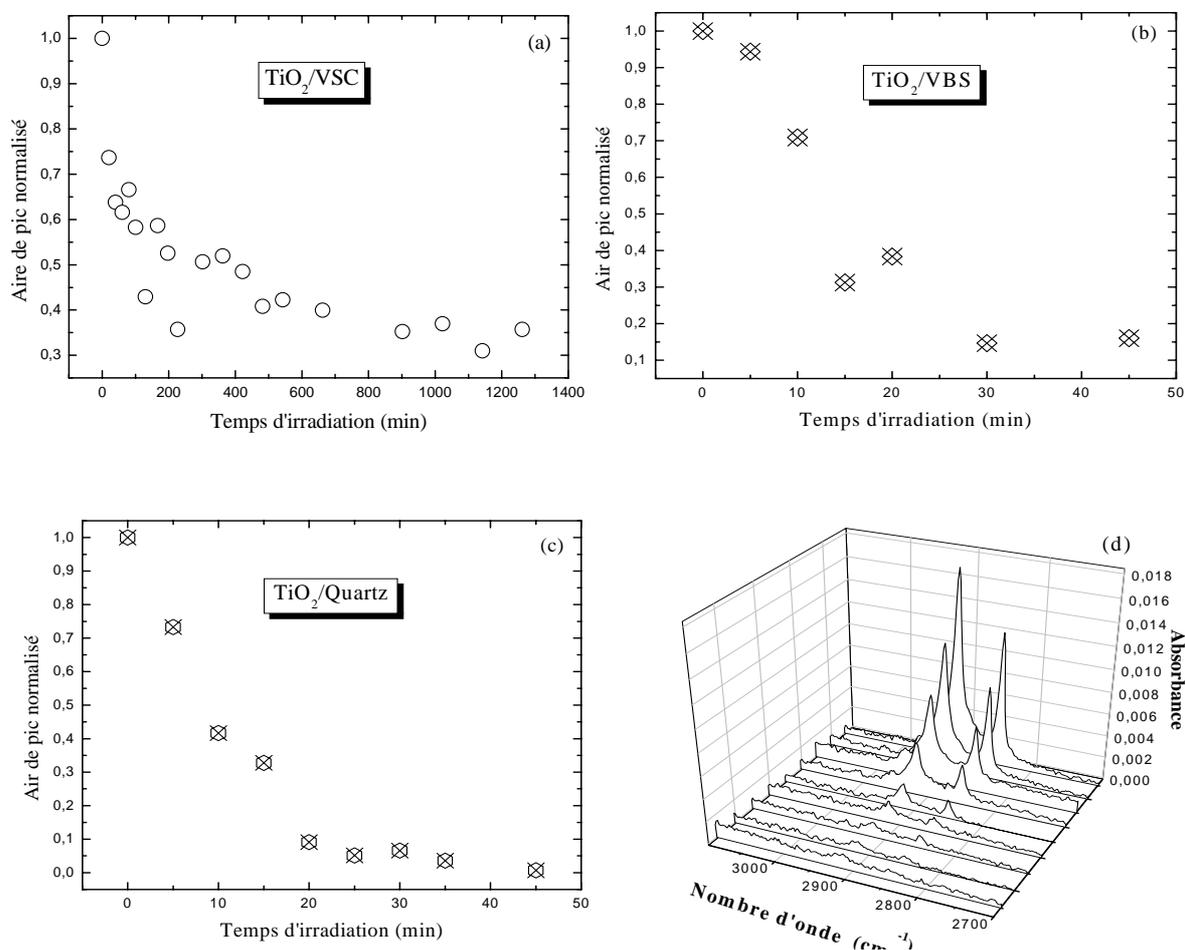


Figure 52 : Évolution de l'air normalisé des pics de l'acide stéarique en fonction du temps d'illumination pour (a) TiO₂/VSC, (b) TiO₂/VBS, (c) TiO₂/Quartz et (d) du spectre d'absorbance IR-TF de la dégradation de l'AS pour TiO₂/Quartz

La figure 52 présente l'évolution des airs normalisés des pics C–H en fonction du temps pour les films de TiO₂ déposés sur différents substrats. Selon Mills *et al.* (MIL, 2003) et Paz *et al.* (PAZ, 1997) la cinétique de dégradation de l'AS suit un ordre zéro. Ceci a été observé pour des films d'AS déposés par spin-coating sur des couches minces de TiO₂ préparées par sol-gel ou à partir d'une solution colloïdale de TiO₂P25. L'ordre d'une réaction photocatalytique dépend fortement de la concentration en polluant, l'épaisseur du film et de la méthode d'élaboration du dépôt. Dans notre étude la cinétique de dégradation de l'AS apparaît comme un pseudo ordre 1. Les résultats sont cohérents avec l'étude menée par Suwunyama *et al* (SAW, 1997 et 1999) consistant à étudier la dégradation d'un film d'AS déposé selon la méthode Langmuir-Blodgett (L–B) sur un film polycristallin d'anatase. Les auteurs suggèrent

que la cinétique de dégradation de l'AS dépend de l'excitation aléatoire des sites de surface d'AS et au phénomène de désorganisation de couche L-B au cours de la réaction photocatalytique (cf. chp I, paragraphe I.7.2). Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation de l'AS varie d'un film à un autre (figure 52). La vitesse de disparition de l'AS est beaucoup plus faible pour TiO₂/VSC. Pour ce dernier, la couche d'AS ne disparaît pas complètement même après 11 heures d'irradiation. Le comportement des films déposés sur VBS et quartz se distingue nettement de ce dernier. Une dégradation quasi totale de l'AS est observée, et ceci, pour un temps d'irradiation de moins d'une heure. Le tableau 5 rassemble les constantes cinétiques apparentes obtenues pour les trois échantillons pour le test de l'OII et de l'AS.

Tableau 5 : Constantes cinétiques apparentes des tests d'Orange II et d'acide stéarique

Systèmes	$K_{app}(OII) \cdot 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$K_{app}(AS) \cdot 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
TiO ₂ /VSC	7,4	6
TiO ₂ /VBS	11,9	473
TiO ₂ /Quartz	13,5	1080

La constante cinétique apparente de dégradation de l'AS pour TiO₂/VSC est d'un ordre de grandeur plus faible que pour TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz. Le classement des systèmes selon leur efficacité photocatalytique pour la conversion de l'AS est similaire à celui obtenu pour le test de l'Orange II.

Ces résultats montrent qu'il existe une corrélation entre le test de l'Orange II et de l'acide stéarique. Pour les échantillons présentant une faible activité photocatalytique (TiO₂/VSC), les constantes cinétiques sont du même ordre de grandeur. $K_{app}(OII)$ montre une dépendance logarithmique en fonction de $K_{app}(AS)$. Mills et al. (MIL, 2007) ont trouvé une très bonne corrélation entre le test de la résaruzine et celui de l'acide stéarique pour des films de TiO₂ déposés par CVD (Dépôt chimique en phase vapeur) et dont seule l'épaisseur diffère. La très faible valeur de K_{app} de dégradation de l'AS observée pour l'échantillon TiO₂/VSC peut avoir plusieurs origines.

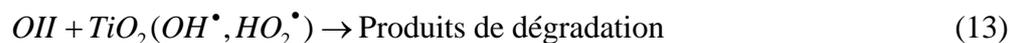
Une des raisons peut être liée à la différence de morphologie de surface. Les études MEB ont montré que le film TiO₂/VSC présente une morphologie distincte de celle de TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz. Une autre raison possible à invoquer est la différence fondamentale entre les

deux procédés. L'un consiste à étudier la dégradation d'un film solide à la surface d'un film tandis que l'autre est basé sur la dégradation d'un polluant en milieu liquide.

Les cinétiques de dégradation photocatalytique de ces deux polluants suivent une loi de type Langmuir-Hinshelwood. Durant la dégradation de l'OII, une compétition se produit entre l'eau et l'oxygène pour l'occupation des sites de surface du photocatalyseur (Mills *et al.*, 2006). Au contraire, l'oxygène est beaucoup plus disponible pendant la dégradation de l'AS et son adsorption à la surface de TiO_2 s'effectue plus rapidement (MIL, 2006). Comparé au test de l'AS, notre test est donc beaucoup moins sensible.

III.4 Conclusion

Le test d'OII est développé en s'appuyant sur un dispositif qui contient un photoréacteur dimensionné pour des lames de « microscope ». Nous avons montré que le choix de l'OII a été judicieux puisque sa dégradation s'effectue selon une réaction photocatalytique prépondérante mettant en jeux les radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet selon la réaction :



Ceci permet d'évaluer objectivement l'efficacité photocatalytique des films TiO_2 indépendamment de l'adsorption du colorant à la surface. Le photoréacteur a été utilisé pour étudier les paramètres influençant la cinétique de dégradation de l'OII. Cette étude a permis de définir les conditions optimales de fonctionnement du photoréacteur pour évaluer l'activité photocatalytique de verres autonettoyants. Celles-ci sont résumées dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Conditions expérimentales du test photocatalytique

Configuration	Concentration	Débit	pH	I_{Uva}
C/S	10mg.l^{-1}	33 ml.min^{-1}	pH naturel	25 W.m^{-2}

Nous avons montré que la répétabilité du test est appréciable, la durée de l'analyse fixée à deux heures était suffisante pour comparer différents produits et la reproductibilité des résultats obtenus est assurée en limitant au maximum l'intervention humaine durant l'analyse.

L'évaluation de l'activité photocatalytique des films de TiO_2 déposés sur des substrats différents par le test d'OII s'est avérée corrélée au test de l'acide stéarique. Notre test s'est avéré cependant moins sensible que ce dernier.

Le test d'OII nous a permis de mettre en évidence un phénomène limitant les performances des verres autonettoyants : l'empoisonnement au sodium durant le traitement thermique. L'objectif du chapitre suivant est d'appréhender les mécanismes conduisant à la baisse de l'activité des films de TiO_2 du fait de la diffusion des ions Na^+ .

III.5 References

- Bandara J., Herrera F. G., Kiwi J. T., Pulgarin C. O., *J. Chem. Research*, (1998), 234
- Bandara J., Kiwi J., *New J. Chem.*, 23 (1999), 717
- Bauer C., Jacque P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 140 (2001), 87
- Bouchy M., Zahraa O., *Int. J. Photoen.* 5 (2003), 191
- Boulanger P., Tayeau F., Mandel P., Biserte G., "Biochimie Médicale I", Masson, Paris, 1962, p. 534
- Bourikas K., Stylidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E., *Langmuir*, 21 (2005), 9222
- Dionysiou D. D., Suidan M. T., Baudin I., Laîné J. M., *Appl. Catal. B: Envir.*, 38 (2002), 1
- Feng W., Nansheng D., Helin H., *Chemosphère*, 41 (2000), 1233
- Galindo C., Jacques P., Kalt A., *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4 (1999), 400
- Galiano C., Jacque P., Kalt A., *Chemosphère*, 45 (2001), 997
- Giancaterina S., Rossi A., Rivaton A., Gardette J. L., *Polymer Degradation and stability*, 68 (2000), 133
- Hoffmann M. R., *Chem. Rev.*, 95 (1995), 69
- Hung C., Chiang, P., Yuan, C., Chou, C. *Water Sci. Technol.*, 43 (2001), 313
- Kemmitt T., Al-Salim N. I., Waterland M., Kennedy V. J., Markwitz A., *Curr. Appl. Phys.*, 4 (2004), 189
- Kiriakidou F., Kondarides D. I., Verykios X. E., *Catalysis Today*, 54 (1999), 119
- Lee M. C., Choi W., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 11818
- Matthews R. W., *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 3328
- McMurray T.A., Byrne J. A., Dunlop P. S. M., Winkelman J. G. M., Eggins B. R., McAdams E. T., *Appl. Catal. A: General*, 262 (2004), 105
- Mills A., Davies R. H., Worsley D., *Chem. Soc. Rev.*, 22 (1993), 417
- Mills A., Wang J., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 127 (1999), 123
- Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I. P., O'Neill S.A., *J. Photochem., A Chem.*, 160 (2003), 213
- Mills A., Lee S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152 (2002), 233
- Mills A. (a), Wang J., *J. Photochem. Photobio. A: chem.*, 182 (2006) 181
- Mills A. (b), Wang J., Crow M., *Chemosphere*, 64 (2006), 1032
- Mills A. (c), Wang J., M. McGrady, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 18324
- Mills A., McGrady M., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 2007, in press

- Minabe T., Tryk D. A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A., J. Photochem. Photobiol. A: chem., 137 (2000), 53
- Miyauchi M. (a), Nakajima A., Waranabe T., Hashimoto K., Chem. Mater., 14 (2002), 4714
- Miyauchi M. (b), Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., Chem. Mater. 14 (2002), 2812
- Moon J., Yun C. Y., Chung K. W., Catal. Today, 87 (2003), 77
- Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., in: N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), Photocatalysis-Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1989, p. 603
- Paz Y., Heller A., J. Mater. Res., 12 (1997), 2759
- Remillard J. T., McBride J. R., Nietering K. E., Drews A. R., Zhang X., J. Phys. Chem. B, 104 (2000), 4440
- Romeras V. (a), Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C., New J. Chem., 23 (1999), 365
- Romeras V. (b), Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C., Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999), 3878
- Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., J. Phys. Chem., 107 (2003), 1028
- Sawunyama P., Jian L., Fujishima A., Hashimoto K., J. Phys. Chem., B 101 (1997), 11000
- Sawunyama P., Fujishima A., Hashimoto K., Langmuir, 15 (1999), 3551
- Shiraishi F., Nagano M., Wang S., J. Chem. Technol. Biotechnol., 81 (2006), 1039
- Stydili M., Kondarides D. I., Verykios X. E., Appl. Catal., B 40 (2003), 271
- Stydili M., Kondarides D. I., Verykios X. E., Appl. Catal., B 47 (2004), 189
- Subramania V., Kamat P. V., Wolf E. E., Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003), 2131
- Spanhel L.S., Weller H., Henglein A., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987), 6632
- Vinodgopal K., Wynkoop D., Kamat P., Environ. Sci. Technol., 30 (1996), 1660
- Vinodgopal K., Kamat P.V., J. Photoche. Photobiol. A : Chem., 83 (1994), 141
- Vinodgopal K., Wynkoop D., Environ. Sci. Technol., 30 (1996), 1660
- Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Serpone N., J. Phy. Chem. B, 103 (1999), 1379
- Zhou Z., Qian S., Yao S., Zhang Z., Radiat. Phys. Chem., 65 (2002) 241
- Zhou S., Ray A. K., Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003), 6020

**Chapitre IV-Effet du substrat sur
les propriétés physico-chimique de
couches minces de TiO₂**

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la nature du support sur les propriétés physiques et photocatalytiques des films de TiO₂. Par la suite, une couche mince de SiN_x sera intercalée entre le film de TiO₂ préparé par sol-gel et le substrat (verre sodocalcique). La fonction du film SiN_x est de bloquer la diffusion des ions sodium du support vers la couche mince de TiO₂ lors de l'étape de calcination. Nous étudierons également l'effet de l'épaisseur de cette barrière de diffusion sur l'activité photocatalytique de films de TiO₂.

D'autre part, les propriétés d'hydrophilie photoinduite des films de TiO₂ déposées par le procédé sol-gel seront donc évaluées en mesurant l'évolution de l'angle de contact d'une microgoutte déposée à la surface en fonction du temps d'éclairement. Le mécanisme de ce phénomène sera discuté et mis en parallèle avec les propriétés photocatalytiques.

IV.1 Partie expérimentale

IV.1.1 Dépôt de couches de SiN_x

Les couches de SiN_x sont déposées selon le protocole décrit par Aubry et al. (AUB, 2007). Brièvement, la technique de dépôt utilise un système de pulvérisation composé d'une chambre à vide 100-1 Alcatel SCM 600, équipée de trois cibles magnétrons de 200 mm et un porte-substrat monté sur un axe de rotation mobile disposé parallèlement aux cibles. Le réacteur est relié à un groupe de pompage turbo moléculaire permettant d'atteindre un niveau de vide de 10⁻⁴ Pa. La cible conductrice de Bore dopée au Silicium est utilisée pour le dépôt des couches de SiN_x. La pulvérisation de la cible est effectuée en présence de gaz réactif « Azote » pour la formation de la barrière nitrure.

IV.1.2 Dispositif expérimental de mesure d'angle de mouillage

La figure 53 représente le dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'angle de la tangente du profil d'une microgoutte d'eau avec la surface d'un film de TiO₂. La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par une caméra SONY AVC-D5/D7CE reliée à un PC via un adaptateur CMA-D2/D2CE. Le logiciel PEGASE permet de numériser la photo de la goutte et par la suite de déterminer l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. L'échantillon déposé sur un support n'est pas isolé et les mesures de l'angle de contact sont effectuées sous atmosphère ambiante à une température comprise entre 21-24.5°C et une humidité relative de l'air allant de 46 à 54 %.

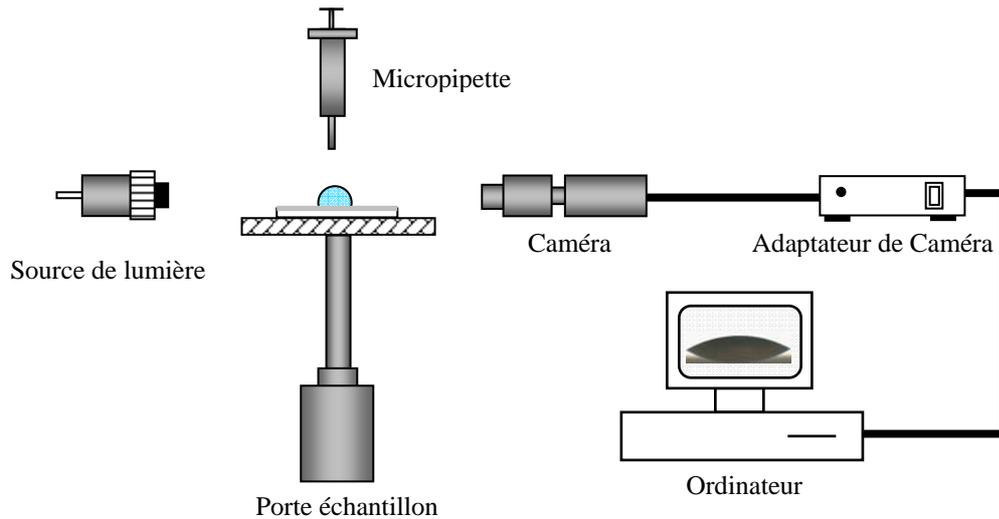


Figure 53 : Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact

IV.2 Résultats et discussions

IV.2.1 Influence du substrat sur les propriétés des films de TiO₂

Les films de TiO₂ ont été préparés selon la méthode sol-gel (cf. Chp II, paragraphe II.3.1) sur différents substrats en verre (VSC, VBS et Quartz). Afin d'obtenir la cristallisation de TiO₂ sous la forme anatase (photoactive), un traitement thermique à 450°C est nécessaire. Durant ce traitement thermique, le sodium diffuse depuis le support (VSC et VBS) vers le film de TiO₂ (SCH, 1969). Nous avons donc étudié dans un premier temps l'influence de la nature du substrat sur la morphologie et la taille des cristallites.

IV.2.1.1 Effet du substrat sur les propriétés physiques

IV.2.1.1.1 La taille des cristallites

Le tableau 7 présente la composition des supports utilisés, l'épaisseur des films de TiO₂ et la taille des cristallites. La concentration en oxyde de sodium (14 %) est particulièrement élevée pour le verre sodocalcique alors que pour le verre borosilicaté elle n'est que de 4%. Les films présentent une épaisseur équivalente.

La taille des cristallites des films TiO₂ préparés par sol-gel a été estimée à partir des spectres de diffractions à rayon X reporté dans le chapitre II grâce à la formule de Scherrer :

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

avec $D_{(hkl)}$ la taille des cristallites pour un pic donné, K le facteur de forme (égale à 1 dans le cas de particule de TiO₂ de forme sphérique (UVA, 2007)), β la largeur à mi-hauteur du pic considéré, λ la longueur d'onde des rayons X et θ l'angle de diffraction.

Tableau 7 : Caractéristique des films de TiO₂ et des substrats

Systeme	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	Épaisseur du film	Taille des cristallites
TiO ₂ /VSC	73	14	~40 nm	9,9 nm
TiO ₂ /VBS	81	4	~40 nm	8,4 nm
TiO ₂ /Quartz	100	0	~40 nm	9,4 nm

La taille des cristallites de TiO₂ est un paramètre important en photocatalyse. De nombreuses publications ont mis en évidence l'effet de la taille des cristallites de TiO₂ aussi bien en suspension (ZHA, 1998) que sous forme de films nanostructurés (ALM, 2002 ; CHA, 2003) sur les réactions photocatalytiques. Wang et al. (C. C. WAN, 1997) ont montré que l'activité photocatalytique de particules de TiO₂ augmente pour la dégradation du Chloroforme quand la taille des particules passe de 21 nm à 11 nm et ils ont estimé que la taille optimale était d'environ 10 nm. Ils ont observé une baisse de l'activité du photocatalyseur quand la taille des cristallites était réduite à 6 nm. D'autres travaux montrent que pour la photooxydation de C₂H₃Cl₃ (MAI, 2000) et du 2-propanol (CHA, 2003), la taille idéale est de 7 nm. Zhang et al. (ZHA, 1998) ont suggéré que pour de grandes particules de TiO₂, la vitesse de transfert de charge à la surface est faible et que la recombinaison des charges est le processus dominant. La taille des cristallites de TiO₂ apparaît comme un compromis entre la surface spécifique et la vitesse de recombinaison des charges produites après illumination.

La taille des cristallites de TiO₂ est calculée d'après les largeurs à mi-hauteur extraites des spectres de diffraction X sur les pics (101). Celles-ci sont 1,18°, 1,41° et 1,25° pour le TiO₂/VSC, TiO₂/VBC et TiO₂/Quartz, respectivement. L'écart type mesuré sur les valeurs obtenues est de 0,82 nm. Étant donnée l'incertitude sur la mesure des largeurs à mi-hauteur des pics, nous pouvons raisonnablement penser que la taille des cristallites n'est pas influencée par la nature du substrat. Autrement dit, le taux de sodium diffusé dans le film de TiO₂ n'est pas suffisant pour induire des variations de taille des cristallites.

IV.2.1.2 Effet du substrat sur l'efficacité photocatalytique de TiO₂

IV.2.1.2.1 Éclairement reçu par les différents films de TiO₂

Étant donné que nous illuminons le film de TiO₂ au travers du substrat (configuration S/C), il est important de connaître la part du flux incident absorbé par le substrat. La densité de flux transmise par les substrats en verre a été mesurée et les résultats sont reportés sur le tableau 8.

Tableau 8: L'éclairement des UV_a et UV_b reçus à travers les différents substrats

Substrat	I _{UVa} (400-315 nm)	I _{UVb} (315-280 nm)
Quartz	25 W.m ⁻²	1,6 W.m ⁻²
VBS	25 W.m ⁻²	1,2 W.m ⁻²
VSC	23,3 W.m ⁻²	0,52 W.m ⁻²

La densité de flux d'UV_a transmise est de 25 W.m⁻² et celle d'UV_b est de 1,6 W.m⁻². À travers le quartz et le verre borosilicaté, l'éclairement reçu par le film de TiO₂ est équivalent (I_{UVa}(VBS) ≈ I_{UVa}(Quartz) et I_{UVb}(VBS) ≈ I_{UVb}(Quartz)). Le flux transmis à travers le VSC est inférieur à celui des autres verres. Le rayonnement UV_b émis par la lampe à Xénon étant faible, nous pouvons raisonnablement admettre que leur contribution est faible devant celle des UV_a.

Dans le chapitre précédent (cf. chp III, paragraphe III.2.5), nous avons montré que l'activité photocatalytique de couches minces de TiO₂ atteint un plateau pour des éclairagements supérieurs à 20 W.m⁻². L'éclairement mesuré à travers les différents substrats étant supérieur à 20 W.m⁻², le choix de la configuration d'illumination "Catalyseur/Solution" n'a pas de conséquence sur le flux reçu par le film de TiO₂ quelque soit le substrat utilisé.

IV.2.1.2.2 Influence sur la cinétique de dégradation photocatalytique

La figure 54 présente les constantes de vitesses apparentes, K_{app}, de dégradation de l'OII par les films de TiO₂ déposés sur les substrats de verres de nature différente. Le film de TiO₂ déposé sur un substrat riche en sodium (TiO₂/VSC) montre une efficacité photocatalytique pour la dégradation de l'OII deux fois plus faible que celui déposé sur un substrat sans sodium (TiO₂/Quartz). Le film de TiO₂ déposé sur du verre borosilicaté (4 % en sodium) montre une activité légèrement plus faible que celle de TiO₂/Quartz. Ces résultats montrent donc une corrélation entre le pourcentage du sodium dans la composition du substrat et l'activité

photocatalytique des films de TiO₂. Lorsque le pourcentage de sodium dans le substrat augmente, l'activité photocatalytique de TiO₂ diminue.

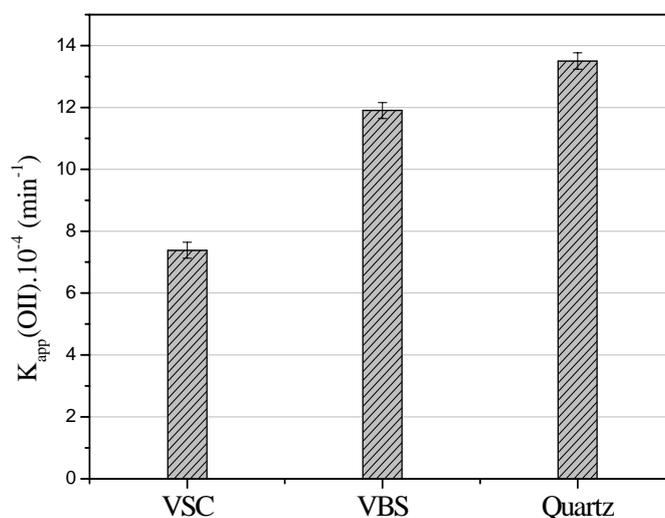


Figure 54 : Efficacité photocatalytique des films TiO₂ sur différents supports

Il est évident que la quantité des ions Na⁺ présente dans le film est d'autant plus importante que le substrat est riche en sodium. La présence de sodium favorise la formation de TiO₂ sous forme Brookite, et peut mener à la formation de titanate de sodium beaucoup moins actif que l'anatase (PAZ, 1997 ; KUZ, 2005). Tada *et al.* (TAD, 1997) reportent que l'activité photocatalytique de films de TiO₂ préparés par sol-gel est plus faible dans le cas où le support utilisé est le verre sodocalcique que lorsque les films sont déposés sur du quartz. Ils attribuent cette différence à la diffusion des ions Na⁺ qui agissent comme des centres de recombinaison des charges photogénérées ce qui inhibe la diffusion des charges à la surface des films.

Ainsi, la composition chimique du substrat est donc un paramètre déterminant dans l'efficacité photocatalytique des films de TiO₂. La taille des cristallites de TiO₂ n'a pas été modifiée suite à la diffusion des ions Na⁺. De plus, les spectres de diffraction X (cf. Chp II, paragraphe II.3.3.1) ont révélé que la nature du substrat n'a pas d'incidence sur la phase formée, et que la présence de titanates de sodium n'a pas été détectée. Ces résultats suggèrent que les ions Na⁺ jouent le rôle de centre de recombinaison de charges (e⁻/h⁺) produites durant l'irradiation.

IV.2.2 Effet d'une barrière de diffusion sur les propriétés de films de TiO₂

Afin de confirmer l'hypothèse de la diffusion des ions Na⁺ du substrat vers le film de TiO₂, nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier l'influence d'une barrière de diffusion sur les propriétés structurales et photocatalytique de films de TiO₂.

Pour cela, un film de TiO₂ est déposé selon la méthode sol-gel optimisée (cf. Chp II, paragraphe II.3.1) sur des substrats en verre sodocalcique préalablement recouverts par un film dense de SiN_x. Les couches denses de SiN_x d'épaisseur croissante ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron (AUB, 2007). Dans un premier temps, la caractérisation de la structure cristalline des films de TiO₂ est effectuée par diffraction X et leur morphologie examinée par MEB. L'influence de l'épaisseur de la barrière de diffusion sur la taille des cristallites et la morphologie des films de TiO₂ sont discutées. Enfin, l'activité photocatalytique du système TiO₂/SiN_x/VSC a été évaluée en fonction de l'épaisseur de la barrière de diffusion.

IV.2.2.1 Effet sur les propriétés physiques de TiO₂

IV.2.2.1.1 Morphologie de la surface des films

La figure 55 montre des clichés MEB de la surface des films TiO₂ déposés sur des films de SiN_x d'épaisseurs variables. Les clichés ne permettent pas de déceler une différence au niveau de la morphologie des films. Nous considérerons que les surfaces des différents films de TiO₂ sont équivalentes.

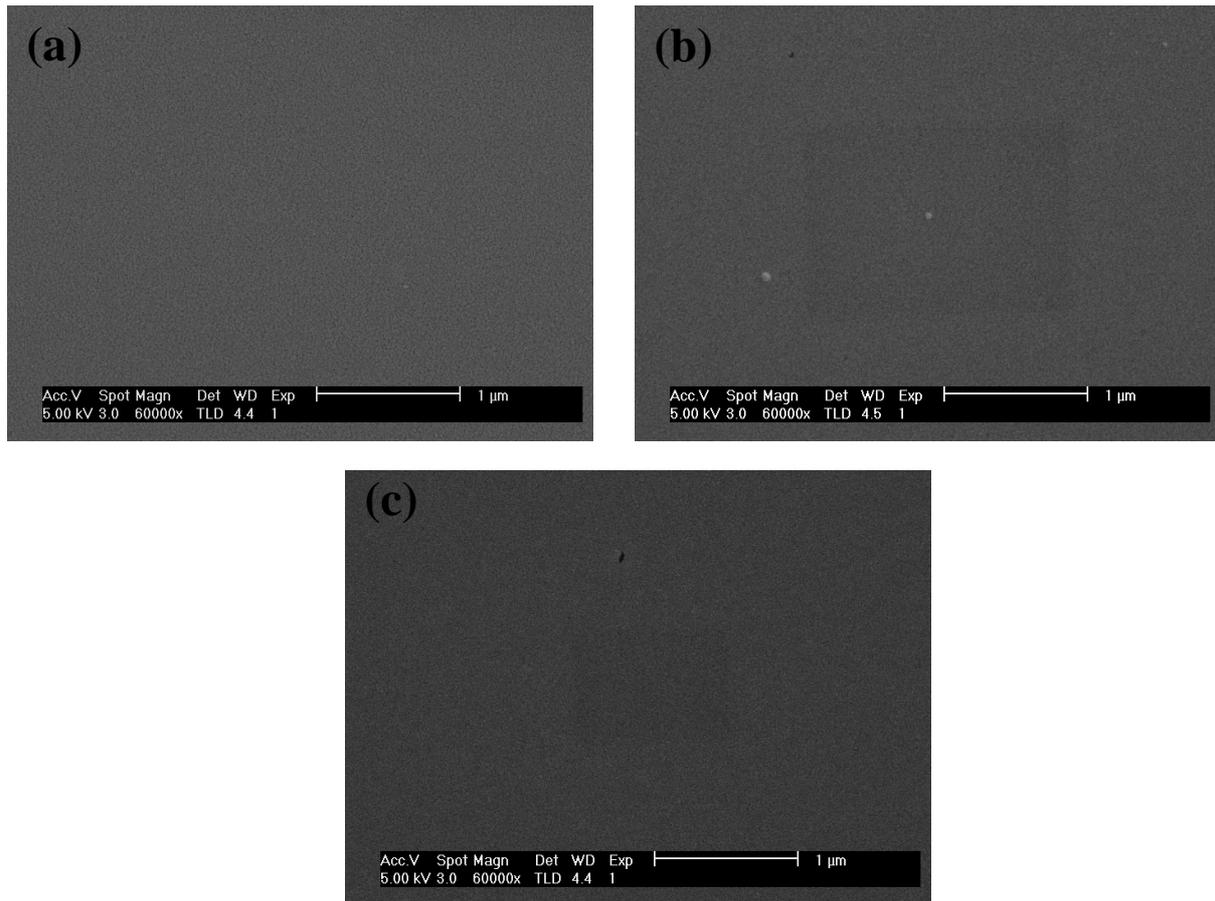


Figure 55 : Photos MEB de films de TiO₂ déposés sur des barrières de diffusion d'épaisseur (a) 25 nm, (b) 75 nm et (c) 150 nm

IV.2.2.1.2 Tailles des cristallites

Les spectres DRX des films de TiO₂ déposés sur du verre sodocalcique préalablement recouvert par différentes épaisseurs de SiN_x (amorphe) après traitement thermique à 450°C sont présentés à la figure 56(a). Les spectres de diffraction X permettent de mettre en évidence la présence de la phase anatase. Aucune autre phase n'est observée. Les pics de diffraction de silicium proviennent d'une couche de silicium cristallin appliquée à la surface des échantillons. Les films de SiN_x sont amorphes après le traitement thermique.

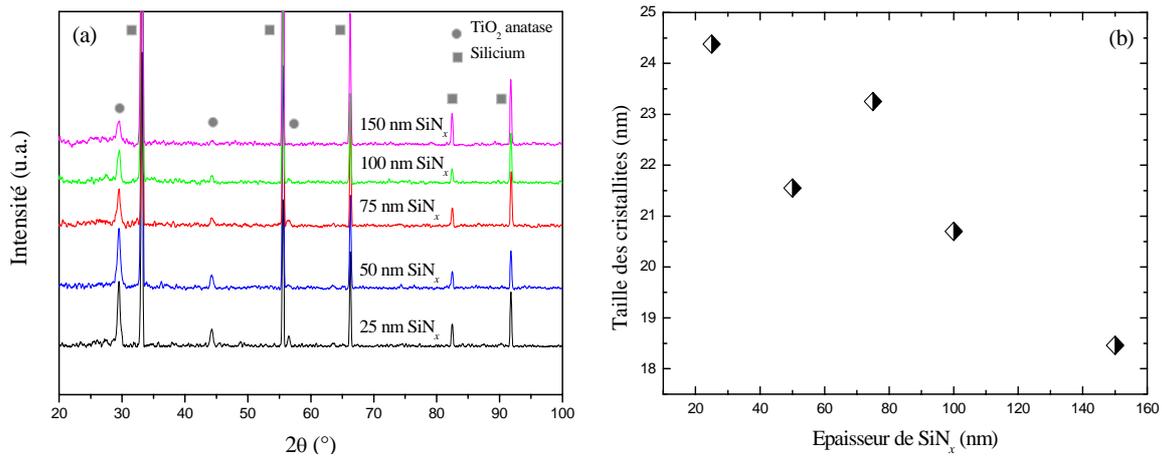


Figure 56 : (a) spectres DRX des films TiO₂ déposés sur différentes épaisseurs de SiN_x et (b) évolution de la taille des cristallites de TiO₂ en fonction de l'épaisseur de la barrière de diffusion

La figure 56(b) présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur de la barrière de diffusion. La taille des cristallites de TiO₂ diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la barrière de diffusion. Ces résultats suggèrent que la couche de SiN_x influence la croissance des grains de TiO₂.

Nous avons également noté que la taille des cristallites est en moyenne deux fois plus élevée pour celle observée pour les films déposés sur les verres nus. L'évolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur peut s'expliquer principalement par la diminution de la quantité des ions Na⁺ atteignant le film de TiO₂. En effet, Nam *et al.* (NAM., 2004) ont montré que la température nécessaire à la cristallisation de TiO₂ augmente avec la concentration en sodium. Ils ont observé que la taille des cristallites de TiO₂ croît avec la concentration en sodium dans les films. Ils expliquent cela par le fait que le sodium modifie la formation des germes nécessaires à la croissance des cristallites.

IV.2.2.2 Effet sur les propriétés photocatalytiques

La figure 57 présente l'évolution de la constante cinétique apparente, K_{app} , et la taille des cristallites de TiO₂ en fonction de l'épaisseur de la barrière SiN_x. L'augmentation de l'épaisseur de la barrière de diffusion donne lieu à une augmentation de l'activité photocatalytique de film TiO₂.

Contrairement à ce qui a été observé pour les films de TiO₂ sur substrat nu, les résultats indiquent que le sodium n'est pas directement responsable de la baisse de l'activité photocatalytique. Il agit sur la formation des germes et de ce fait sur la croissance cristalline

lors du traitement thermique. Plusieurs auteurs (ZHA, 1995 ; WAN, 1999 ; ALM, 2002 ; CHA, 2003,) ont montré que le processus photocatalytique est très sensible à la taille des cristallites. Nos résultats confirment les observations déjà effectuées par Zhang (ZHA, 1995) et Wang (WAN, 1999). La taille des cristallites tend vers une taille optimale qui donne lieu à une meilleure activité photocatalytique. À 150 nm, la constante de vitesse apparente est voisine de celle mesurée pour le système TiO₂/Quartz.

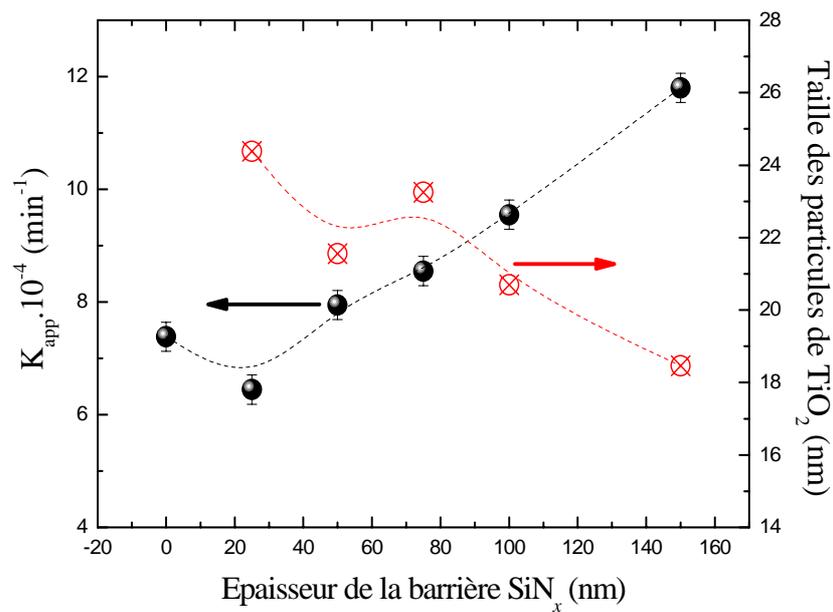


Figure 57 : Évolution de la constante apparente, K_{app} , de dégradation de l'OII en fonction de l'épaisseur de SiN_x après traitement thermique à 450°C

IV.2.3 Super-hydrophilie photoinduite des films de TiO₂

Dans ce qui suit, le caractère super-hydrophile des films sol-gel TiO₂/VSC, TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz a été étudié en mesurant l'angle de contact en fonction du temps d'illumination UV. L'influence de la nature du substrat sur la cinétique de variation de l'angle de contact est discutée. L'origine de l'hydrophilie photoinduite est appréhendée en étudiant l'évolution de l'angle de contact mesuré sur les surfaces des films préalablement contaminés par une fine couche d'AS.

IV.2.3.1 Mesures d'angle de contact sur différents films de TiO₂

La figure 58 montre l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface de TiO₂ en fonction du temps d'irradiation UV. Chaque valeur de l'angle de contact est le résultat d'une moyenne de cinq mesures effectuées sur des gouttes déposées en différents endroits de la zone illuminée du film. L'illumination est effectuée par une lampe UV placée au dessus du film de TiO₂ dont l'éclairement est fixé à 13,5 W/m². Les valeurs initiales de l'angle de contact pour les systèmes TiO₂/VSC, TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz sont respectivement 37.6°±1°, 31.6°±1° et 37.4°±1°.

L'angle de contact diminue dans les trois cas en fonction du temps d'irradiation. Cependant, la vitesse d'évolution de l'angle de contact se révèle être différente pour les trois systèmes. Elle est d'autant plus rapide que le support est pauvre en sodium.

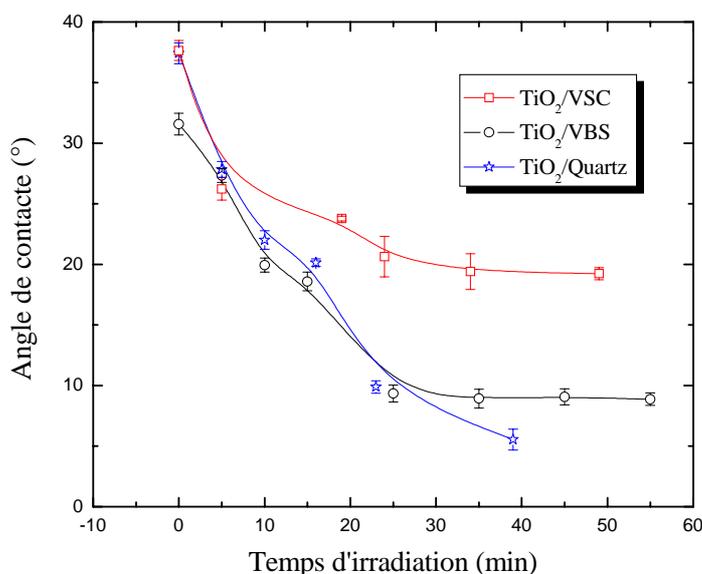


Figure 58 : Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'irradiation UV

Ces résultats suggèrent qu'il existe un lien entre la diffusion du sodium dans le film et la vitesse de conversion hydrophile de sa surface. La limitation de la vitesse de conversion hydrophile due à la diffusion du sodium peut se justifier pour chacun des deux mécanismes décrits dans le chapitre I. D'une part, si les ions Na⁺ jouent le rôle de centre de recombinaison, la reconstruction de groupements hydroxyles de la surface attribuée aux trous (h⁺) photogénérés pendant l'illumination UV devient limitée. La concentration de trous piégés par les atomes d'oxygène est donc réduite entraînant une diminution du nombre de liaisons Ti-O dissociés responsables de la création de vacances d'oxygène. Ceci aurait pour conséquence de diminuer le nombre de vacances d'oxygène créées et de ce fait la vitesse de conversion de la surface vers un état hydrophile.

Pour les mêmes raisons que précédemment, la diffusion des ions Na⁺ réduit la formation des radicaux oxydants diminuant ainsi l'activité photocatalytique de TiO₂. Les ions sodium jouent alors un rôle majeur dans le processus de photodégradation de la couche carbonée de surface à l'origine de l'évolution de l'angle de contact.

IV.2.3.2 Super-hydrophilie photoinduite des films de TiO₂ contaminés

Afin de mieux mettre en évidence le rôle des ions Na⁺ dans le mécanisme de super-hydrophilie UV-Visible photoinduite, nous avons étudié l'évolution de l'angle de contact sous illumination sur des films TiO₂/VSC, TiO₂/VBS et TiO₂/Quartz délibérément recouverts par une fine couche d'acide stéarique. Ces systèmes sont préalablement lavés sous ultrasons avec de l'eau bidistillée et de l'éthanol absolu et puis séché à 100°C. Les films d'acide stéarique sont déposés par dip-coating à partir d'une solution alcoolique d'acide stéarique d'une concentration de 0.02 mmol/l. La disparition de l'acide stéarique est suivie en intégrant l'aire des pics d'absorption dans le domaine 2700-3000 cm⁻¹.

La figure 59 représente l'évolution de l'angle de contact et de l'aire des pics d'acide stéarique en fonction du temps d'irradiation pour les différents films de TiO₂. Pour tous ces échantillons, la valeur initiale de l'aire est de 0,35 cm⁻¹. Les résultats montrent que la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique s'accompagne d'une diminution de l'angle de contact en fonction du temps d'illumination. Les figures montrent également une corrélation entre la vitesse de conversion hydrophile de la surface des films des différents systèmes et la vitesse de disparition du film d'acide stéarique. Pour les films déposés sur le VBS et le Quartz, la cinétique de dégradation et l'angle de contact diminuent progressivement pour atteindre une valeur inférieure à 10° au bout de 30 min d'irradiation. Le système

TiO₂/VSC se distingue nettement des autres. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la cinétique de dégradation de l'AS est beaucoup plus lente que celle observée pour les substrats de VBS et de Quartz. Ces résultats sont cohérents avec la seconde hypothèse du mécanisme de super-hydrophilie photoinduite selon laquelle ce dernier est la conséquence de la dégradation photocatalytique d'une couche carbonée adsorbée à la surface des films de TiO₂. La nature du substrat utilisé influence aussi bien la cinétique de dégradation de l'acide stéarique que la vitesse d'évolution de l'angle de contact. L'empoisonnement de TiO₂ par les ions Na⁺ modifie donc l'activité photocatalytique du film et par conséquent la vitesse de conversion hydrophile du film.

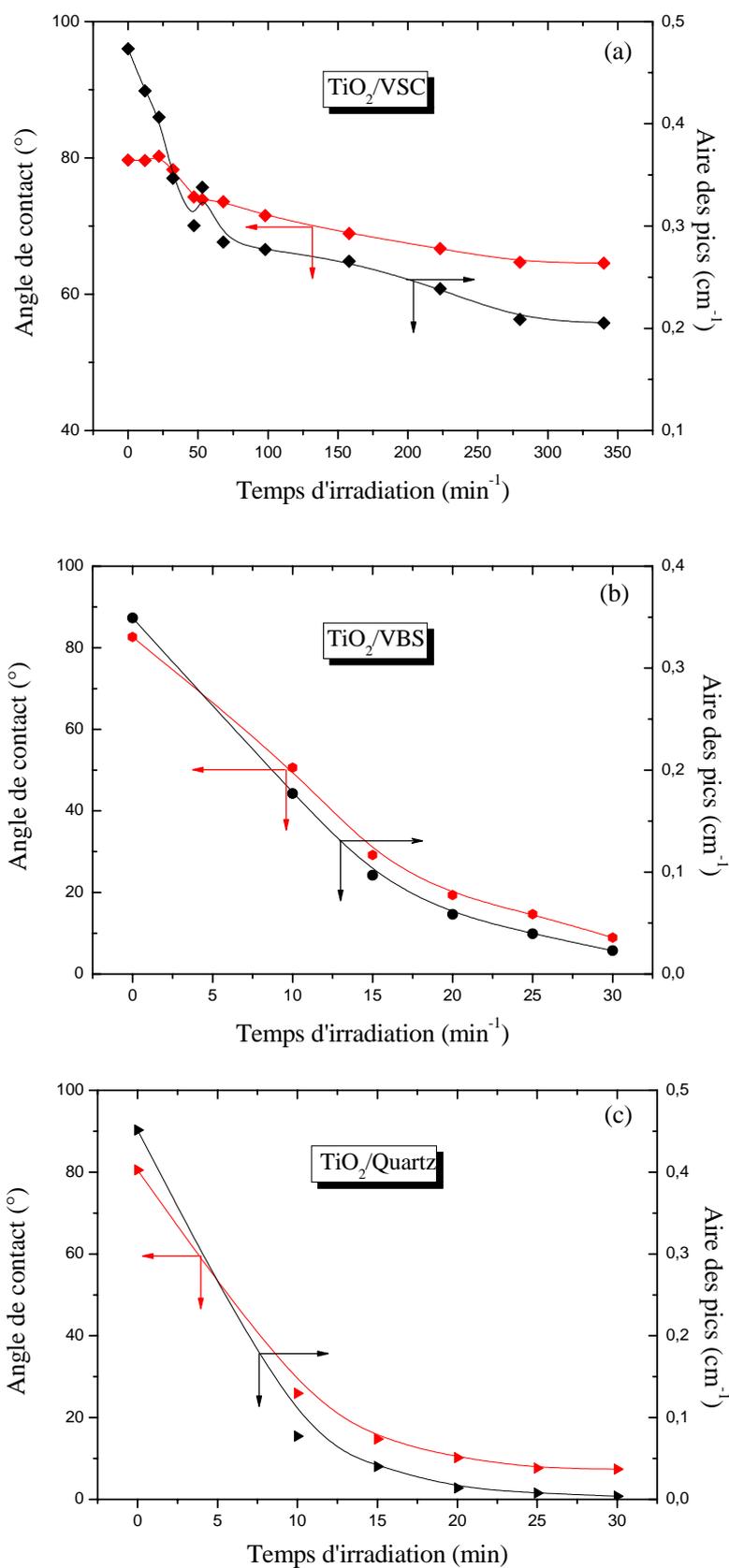


Figure 59 : Angle de contact et aire des pics IR de l'AS en fonction du temps d'irradiation pour (a) TiO₂/VSC (b) TiO₂/VBS et (c) TiO₂/Quartz

Contrairement aux résultats obtenus par Zubkov *et al.* (ZUB, 2005), la disparition du film hydrophobe de l'acide stéarique sous irradiation UV-Visible ne conduit en aucun cas à l'apparition d'un plateau avant une chute brutale de l'angle de contact contrairement aux résultats obtenus par Zubkov *et al.* (ZUB, 2005). Nos conditions expérimentales sont différentes, ces auteurs ont suivi l'évolution de l'angle de contact *in situ* en temps réel sur une surface de TiO₂ rutile (110) plane préalablement contaminée par une monocouche de n-hexane alors que dans notre cas l'évolution de l'angle de contact a été effectuée de manière *ex situ* sur une surface de films de TiO₂ poreux avec une couche d'acide stéarique de l'ordre de 20 nm. Cependant, si Zubkov *et al.* indiquent que le mouillage de la surface de TiO₂ (110) dépend de la dégradation du film de n-hexane présent autour de la microgoutte d'eau, il reste à expliquer l'évolution observée sur nos films.

Afin de mettre en évidence l'effet de la porosité sur la cinétique de dégradation de l'acide stéarique, nous avons effectué le suivi de dégradation de l'AS et la conversion hydrophile de films de TiO₂/VBS contaminés par des couches d'AS de différentes épaisseurs. Ces couches ont été préparées à partir de solutions de concentrations croissantes à savoir 0,02, 0,026 et 0,04 mmol.l⁻¹. Plus la concentration est élevée, plus la couche est épaisse (VIC, 2003). Les résultats sont présentés à la figure 60. Lorsque l'épaisseur de l'AS augmente, le temps nécessaire à la dégradation totale de la couche et la conversion hydrophile est évidemment plus long. Ainsi, l'allure des courbes change lorsque l'épaisseur augmente.

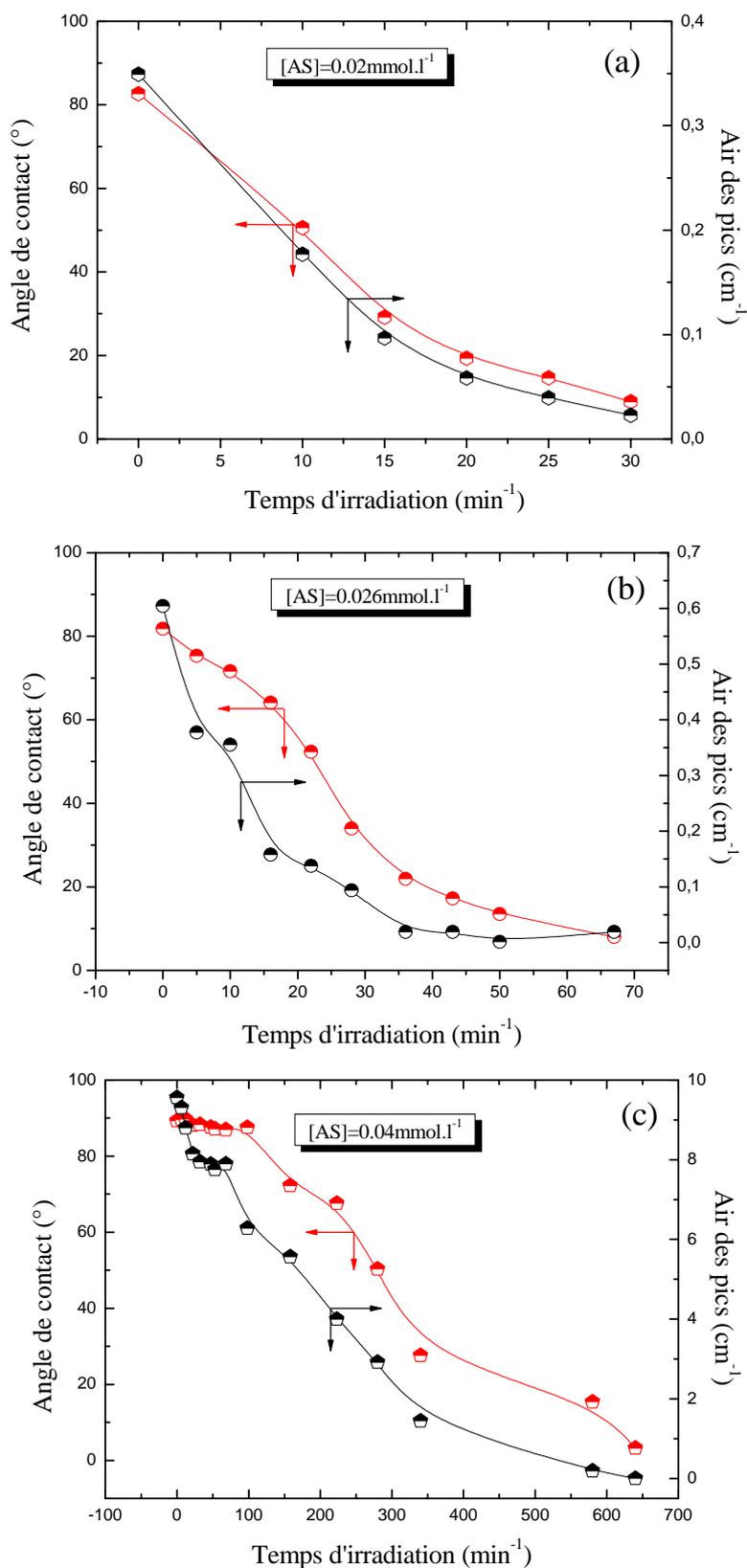


Figure 60 : Évolution de l'angle de contact à différent degré de contamination de la surface du système TiO₂/VBS, (a) [AS]=0.02 mol.l⁻¹, (b) [AS]=0.026 mol.l⁻¹ et (c) [AS]=0.04 mol.l⁻¹

En effet, comparé au film d'AS stéarique de plus faible épaisseur (figure 61(a)), le film d'AS d'épaisseur plus élevée montre l'apparition d'un palier qui précède une décroissance exponentielle. Ceci signifie que pendant toute la durée du palier, la goutte est en contact avec l'AS (hydrophobe). L'évolution après le palier peut s'expliquer par l'apparition d'îlots de TiO₂ qui contribuent à donner un caractère hydrophile à la surface. Ceci est lié à la morphologie de la surface des films de TiO₂, comme l'ont montré les clichés MEB et la spectroscopie ellipsométrique. Celle-ci présente une alternance de pics et de vallées.

Nous pouvons supposer que la vitesse de dégradation de l'AS sur les pics est différente de celles des vallées. Le sommet des pics est en effet plus exposé au rayonnement que les vallées qui font l'objet de phénomènes d'ombrage. Autrement dit, lorsque l'épaisseur du film d'AS est faible, les pics sont immédiatement découverts tandis qu'à plus forte épaisseur d'AS ces derniers n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps.

Le mécanisme proposé est présenté à la figure 61. La monocouche d'acide stéarique recouvre la totalité du film de TiO₂. Pour une faible épaisseur d'acide stéarique, la dégradation de la monocouche au cours du temps laisse apparaître plus rapidement les sommets des pics du film de TiO₂. La goutte d'eau rentre en contact avec la surface de TiO₂ et donne lieu à une diminution de l'angle de contact. La dégradation exponentielle des molécules d'acide stéarique contenues dans les pores entraîne une augmentation de la surface propre en contact avec la microgoutte. Par conséquent, l'angle de contact continu a diminué jusqu'à ce que la surface du film devienne entièrement hydrophile. Quand l'épaisseur d'acide stéarique est plus importante, l'apparition des îlots prend plus de temps d'où l'apparition d'un palier.

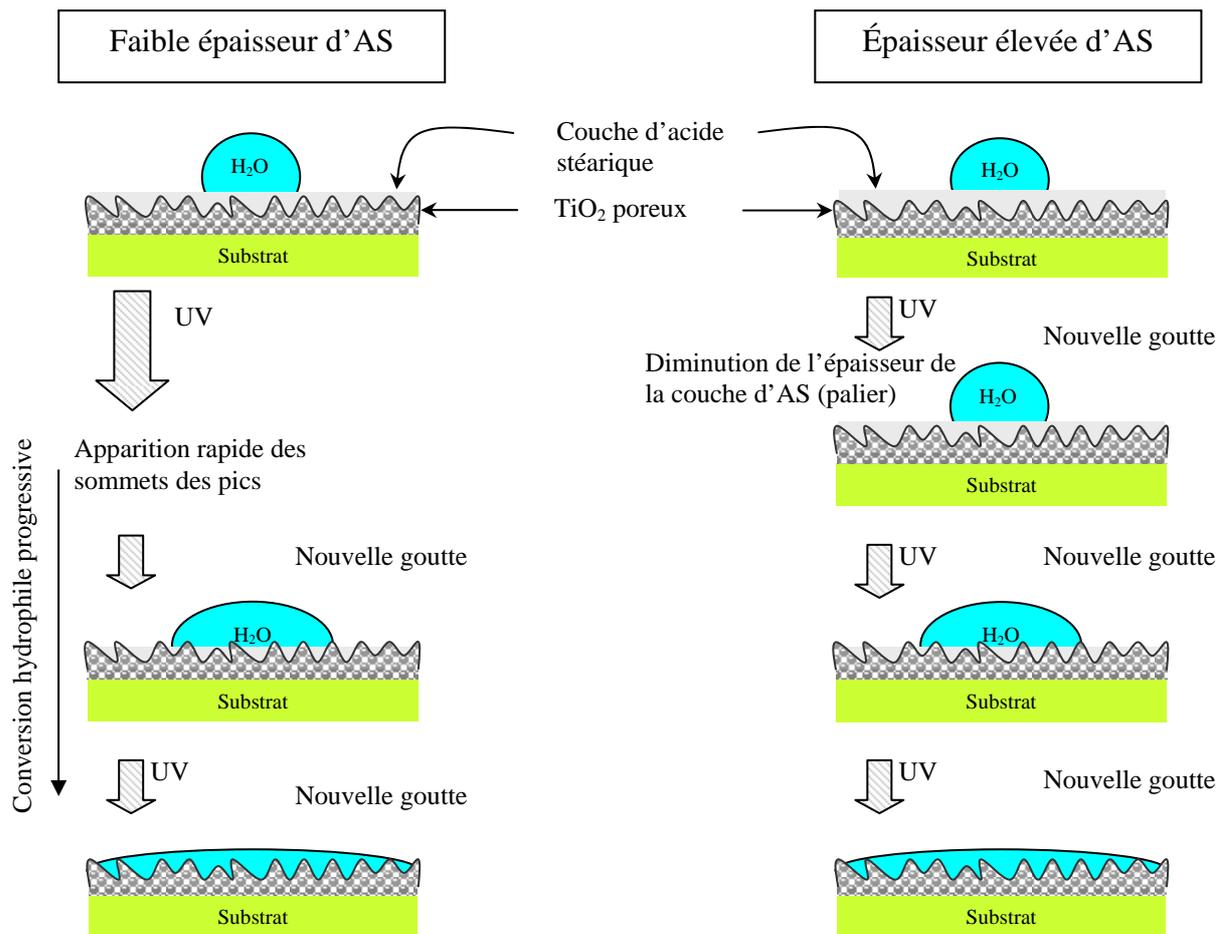


Figure 61 : Proposition de mécanisme de conversion hydrophile des films sol-gel de TiO₂ contaminés par différentes épaisseurs de l'AS

IV.4 Conclusion

Nous venons de montrer que l'activité photocatalytique des films de TiO₂ préparés par sol-gel dépend fortement de la nature du substrat. L'activité photocatalytique est modifiée de manière directe et indirecte par la diffusion du sodium. Lorsque TiO₂ est déposé sur les substrats nus contenant différents teneurs en sodium, la taille des particules est constante. Cependant, l'activité photocatalytique diminue en fonction de la concentration en ions Na⁺ dans le substrat. Ceci suppose que ces ions alcalins jouent le rôle de centre de recombinaison.

D'autre part, lorsque les films sol-gel sont déposés sur du verre sodocalcique recouvert par une couche de SiN_x servant de barrière de diffusion, la taille des cristallites est deux fois plus grande que sur les verres nus. Ceci suppose que cette dernière joue un rôle dans la croissance des cristallites de TiO₂. Nous avons montré également que plus l'épaisseur de la couche de SiN_x est élevée, plus la taille des cristallites diminue et plus l'efficacité photocatalytique augmente.

Par la suite, nous avons mis en évidence un lien entre la dégradation photocatalytique et la conversion hydrophile du film de TiO₂ et montré que ces deux phénomènes dépendent de la diffusion du sodium.

Enfin, nous avons émis une hypothèse sur le mécanisme de conversion hydrophile pour une surface de TiO₂ poreuse.

IV.5 Référence

- Almquist C. B., Biswas P., *J. Catal.*, 212 (2002), 145
- Aubry E., Ghazzal M. N., Demange V., Chaoui N., Robert D., Billard A., *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007), 7706
- Chae S. Y., Park M. K., Lee S. K., Kim T. Y., Kim S. K., Lee W. I., *Chem. Mater.*, 15 (2003), 3326
- Kuznetsova I. N., Blaskov V., Stambolova I., Znaidi L., Kanaev A., *Mater. Lett.*, 59 (2005), 3820
- Maira A. J., Yeung K. L., Lee C. Y., Yue P. L., Chan C. K., *J. Catalysis*, 192 (2000), 185
- Mills A., crow M., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 6009
- Nam H. J., Amemiya T., Murabayashi M., Itoh K., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 8254
- Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A., *J. Mater. Res.*, 10 (1995), 2842
- Paz Y., Heller A., *J. Mater. Res.*, 12(1997), 2759
- Schroeder H., *Phys. Thin Films*, 5 (1969), 87
- Tada H., Tanaka H., *Langmuir*, 13 (1997), 360
- Uvarov V., Popov I., *Matériau Charact.*, 58 (2007), 883
- Vicente J.P, Gacoin T., Barboux P., Boilot J. P., Rondet M., Gueneau L., *Inter. J. Photoenerg.*, 5 (2003), 95
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., T; Watanabe, *Nature*, 388 (1997), 431
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T, *Adv. Mater.* 10 (1998), 135
- Wang R., Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 2188
- Wang C. C., Zhang Z., Ying J. Y., *Nanostruc. Mater.*, 9 (1997), 583
- Zhang J., Li B., Wang Z., Cheng G., Dong S., *Analytica Chimica Acta*, 388 (1999), 71
- Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. Y., *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 10871
- Zubkov T., Stahl D., Thompson T. L., Panayotov D., Diwald O., Yates J. T., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 15454

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de concevoir un système analytique permettant d'évaluer les propriétés autonettoyantes de films de dioxyde de titane (propriétés photocatalytique).

Dans un premier temps, il nous a fallu mettre au point des méthodes de préparation fiables et reproductibles de films minces de TiO_2 déposés sur différents verres pour tester notre système. C'est la méthode sol-gel moyennant un dispositif de dip-coating conçu au sein de notre laboratoire qui s'est révélée être la plus efficace pour le dépôt de TiO_2 sous forme de couches minces. Trois substrats (en verre) ont été utilisés comme supports : verre sodocalcique (ordinaire), verre borosilicaté (pyrex) et quartz. La formulation du sol mise au point dans le chapitre II, nous a permis de travailler dans des conditions d'hydrolyse maîtrisée conduisant à un sol transparent et stable pendant plusieurs semaines. Les résultats ont montré l'importance de l'humidité relative de l'atmosphère pendant le procédé du dip-coating car elle peut modifier la vitesse de gélification du xérogel et de ce fait la morphologie des films de TiO_2 . La nature du substrat n'a aucune influence visible sur la morphologie des films, cependant les clichés MEB des films supportés sur verre sodocalcique après traitement thermique, révèlent l'existence de fissurations très probablement dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film de TiO_2 et le support. Finalement nous avons déterminé les conditions de préparation de films de TiO_2 anatase de référence reproductibles, transparents, incolores, poreux et homogènes :

- Un sol transparent et stable préparé sous atmosphère inerte (Argon) dont les proportions molaires des composants TIPT/ H_2O /EtOH sont respectivement de 1/1/50.
- Le film est déposé par dip-coating dans une atmosphère d'humidité relative comprise entre 35-50%.
- Un traitement thermique sous air à 450°C pendant 2 heures.

La seconde partie de la thèse avait pour but de concevoir et de construire un montage expérimental pour évaluer l'activité photocatalytique des verres autonettoyants. Le principe de la mesure est de suivre *in situ* la cinétique de décoloration d'une solution aqueuse d'un colorant azoïque : l'orange II, par spectroscopie UV-vis sous irradiation. Ce dispositif a été dimensionné de manière à mesurer l'activité d'échantillons de la taille d'une plaque de verre de type lame de microscope. Notre photoréacteur propose deux configurations d'éclairage selon l'emplacement de l'échantillon. Lorsqu'on irradie au travers du support en verre puis du film de TiO_2 , cela permet de s'affranchir de la réduction du flux lumineux causé par l'absorption d'une partie des photons par la solution de colorant. Ainsi, grâce à ce dispositif,

nous avons montré que la dégradation de l'Orange II (OII) ne dépendait pas de son adsorption à la surface de TiO_2 , mais s'effectuait selon une réaction photocatalytique prédominante mettant en jeu les radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet . Ensuite nous avons mesuré l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation de l'OII tels que la concentration initiale en OII, l'éclairement, le débit et le pH.

Nous avons comparé notre test dit « test à OII » au test à l'acide stéarique qui est fréquemment utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique des verres autonettoyants. Des corrélations ont été mises en évidence, ainsi les performances des matériaux évoluent dans le même sens quelque soit le test. Nous avons montré que « notre » test était suffisamment répétable, reproductible et économique.

Pour la dernière partie de notre travail, nous avons utilisé « notre photoréacteur » pour étudier l'influence du substrat, et principalement la composition en sodium du support en verre, sur les propriétés photocatalytiques de couches minces de TiO_2 préparé par sol-gel. Ainsi la diffusion des ions sodium au cours du traitement thermique modifie l'activité photocatalytique de manière directe en jouant le rôle de centre de recombinaison des charges photogénérées ce qui explique la différence d'activité entre le verre sodocalcique, le pyrex et le quartz. Pour limiter ce problème, nous avons recouvert le support par une couche en SiN_x qui va jouer le rôle de barrière de diffusion du sodium. Nous avons montré que la taille des cristallites de TiO_2 évoluait avec l'épaisseur de la cette couche de SiN_x . Ceci nous a amené à supposer que l'interface $\text{SiN}_x/\text{TiO}_2$ joue un rôle important dans la cristallisation des particules de TiO_2 et qu'à faible épaisseur la barrière de diffusion est perméable aux ions sodium qui modifient ainsi la taille des cristallites. Il faut donc trouver un compromis entre l'épaisseur, la taille des particules et l'efficacité photocatalytique.

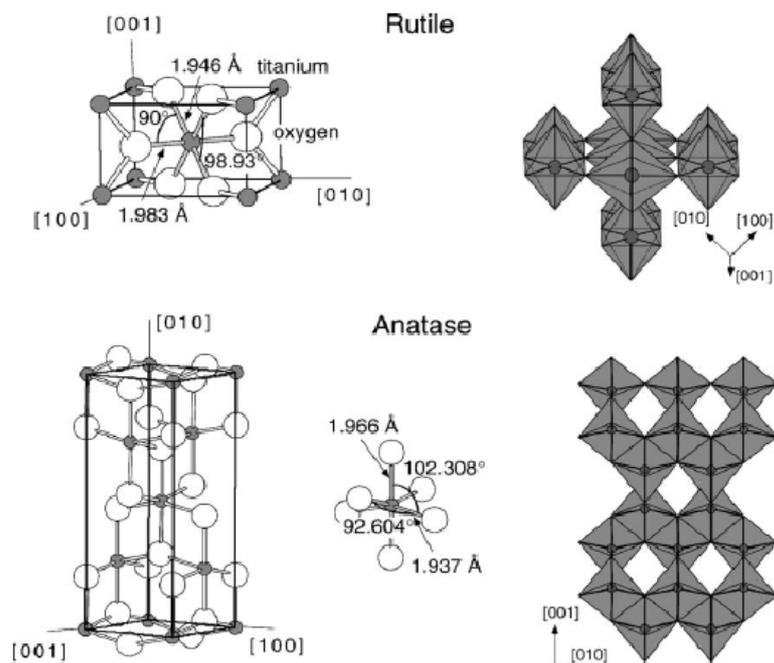
Enfin, nous avons étudié les propriétés super-hydrophiles des films de TiO_2 déposés sur nos trois substrats en verres. Le caractère super-hydrophile a été mis en évidence en mesurant l'évolution sous éclaircissement, de l'angle de contact que fait une goutte d'eau avec la surface du film de TiO_2 . Nous avons notamment montré que celui-ci dépendait de la nature du verre. Nous avons de plus mis en évidence l'existence possible d'une corrélation entre l'activité photocatalytique et le caractère super-hydrophile de ces films.

Perspectives

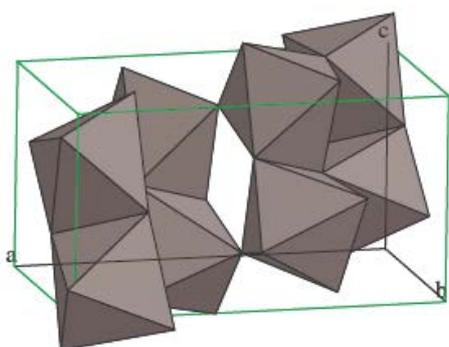
- Une étude plus approfondie des propriétés optiques (indice de réfraction) et de la porosité est souhaitable pour une meilleure compréhension des propriétés photocatalytiques des films de TiO₂.
- Faire une analyse de la surface des films de TiO₂ par spectroscopie de masse neutre secondaire (SNMS) afin de déterminer les ions alcalins présents.
- Améliorer la compréhension de la contribution de l'interface SiN_x-TiO₂ à la cristallisation des films.
- Confirmer le lien entre performance photocatalytique et super-hydrophilie en utilisant d'autres contaminants organiques
- Perfectionner notre dispositif pour permettre de mesurer les performances « auto-nettoyante » d'autres matériaux (enduits, ciments, peintures...)

ANNEXES

Annexe 1



Le Rutile et l'anatase sont les deux formes les plus répandues sous lesquelles le dioxyde de titane est cristallisé. Le dioxyde de titane cristallise aussi sous la forme brookite de structure orthorhombique (photo ci-dessous). Celle-ci est constituée de chaînes d'octaèdres ayant 3 arêtes communes.

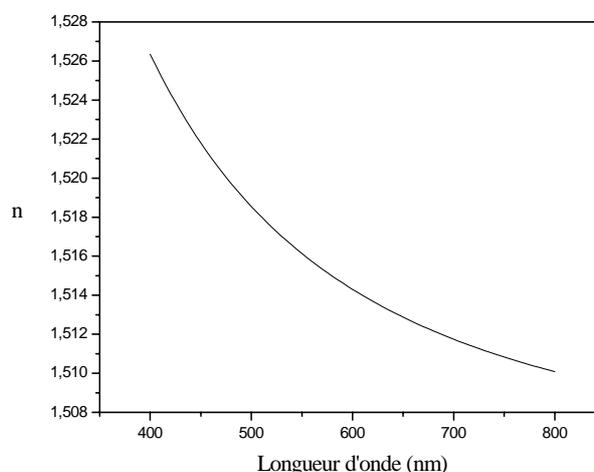


Avec
 $a = 0,9184 \text{ nm}$, $b = 0,5447 \text{ nm}$
 et $c = 0,5145 \text{ nm}$

Tableau : propriété optique du titane

Phase	Indice de réfraction	Densité (g.cm^{-3})
Anatase	2.49	3.84
Rutile	2.903	4.26

Annexe 2



La figure ci-dessus présente l'indice de réfraction du verre sodocalcique en fonction de la longueur d'onde. Le verre sodocalcique représente le verre ordinaire utilisé dans la majorité des cas pour les vitres de construction. Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction « n », est de 1,513 pour une longueur d'onde de 645 nm et 1,523 pour une longueur d'onde de 435 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 726°C.

Propriétés thermiques et mécaniques du verre sodocalcique

Conductivité thermique	0.937 W.m/m ² °C
Densité (at 20°C/68°F)	2.44 g/cm ³
Dureté (Moh's Scale)	6 - 7
Module d'élasticité (Young)	7.2 x 10 ¹⁰ Pa
Module en volume	4.3 x 10 ¹⁰ Pa
Poisson's Ratio	0.22
Gravité spécifique	2.53
Masse volumique	2,483 g/cm ³
Coefficient Thermique d'Extension (0/300 °C):	8.6 x 10 ⁻⁶ /°C
Point de ramollissement	726°C/1340°F