



Contribution des caractérisations photocatalytiques et de l'analyse de surface pour l'application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats organiques (textiles et papiers)

Imane Benchenaa

► To cite this version:

Imane Benchenaa. Contribution des caractérisations photocatalytiques et de l'analyse de surface pour l'application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats organiques (textiles et papiers). Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10068 . tel-01530922

HAL Id: tel-01530922

<https://theses.hal.science/tel-01530922>

Submitted on 1 Jun 2017

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

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



THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité Chimie

Soutenue le 28 Avril 2014

Par

Imane BENCHENAA

Contribution des caractérisations photocatalytiques et de l'analyse de surface
pour l'application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats
organiques (textiles et papiers)

Co-Directeurs de thèse : Didier Léonard
Chantal Guillard

JURY :

Mme Sylvie LACOMBE	Directrice de recherche CNRS – Pau, France	Rapporteur
Mme Anouk GALTAYRIES	Maître de conférences/HDR de Chimie ParisTech – Paris, France	Rapporteur
M. David GROSSO	Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris, France	Examineur
M. Didier RIVOIRE	Docteur, Société Dickson Saint-Clair – La Tour du Pin, France	Examineur
M. David GUERIN	Docteur, Société CTP – Grenoble, France	Examineur
M. Abdelhamid ERRACHID EL SALHI	Professeur de l'Université Claude Bernard Lyon 1 – Lyon, France	Président
Mme Chantal GUILLARD	Directrice de recherche au CNRS – Lyon, France	Co-directrice de thèse
M. Didier LEONARD	Professeur de l'Université Claude Bernard Lyon 1 – Lyon, France	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

A Olivier,

Remerciements

De manière très conventionnelle mais non moins sincère, je tiens à remercier en premier les personnes qui m'ont fait confiance et qui m'ont confié ce travail de thèse. Ainsi je remercie Chantal Guillard, directrice de recherche à l'IRCELYON et Didier Léonard, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Chantal, merci de m'avoir laissé la liberté nécessaire pour réaliser ce travail et à la fois d'avoir toujours été disponible quand j'en avais besoin. Merci de m'avoir enseigné toutes ces notions en photocatalyse, j'ai beaucoup appris en travaillant avec toi. Didier, je tiens à vous remercier également pour votre patience, votre écoute, vos encouragements et votre très grande disponibilité. J'ai eu beaucoup de chance de vous avoir comme co-directeurs et c'est en partie grâce à votre soutien que j'ai réussi à conclure ce travail.

Je remercie Anouk Galtayries et Sylvie Lacombe de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens également à remercier tous les partenaires du projet COMPHOSOL2 avec qui j'ai beaucoup échangé : Hélène Blas, Didier Rivoire, David Guérin, David Grosso, Cédric Boissière, Xavier Casassus, Marie-Laure Desse, David Nguyen, Gilles Bruas, Stéphane Parola, Jean-Luc Gardette, Sandrine Thérias, Carol Grossiord et Céline Brunon. J'ai beaucoup appris aux côtés de ces personnes expertes dans leur domaine et qui ont de grandes qualités humaines. Je garde d'excellents souvenirs de ce projet.

Merci à mes collègues de mes deux laboratoires de recherche ;

A l'ISA, je tiens à remercier de manière générale tous les permanents, thésards, post-doc et stagiaires. En particulier, Abdelhamid Errachid, pour ta bonne humeur et d'avoir accepté d'être mon président de jury ; Carole F. pour tes gentilles attentions (chocolats, truffes, madeleines, chou, j'en passe et des meilleures) tout au long de ces trois années (et particulièrement pendant la rédaction) ; Gabriel pour ta gentillesse et ton sourire en toute circonstance ; Florian et Sophie pour nos nombreuses pauses ; Micky et Micael mes compagnons de bureau (du début) et Elena et Mickaël mes compagnons de bureau (de la fin), merci pour toutes ces discussions. Merci également à Marlène Aubin, ma stagiaire qui m'a été d'une grande aide pendant ma deuxième année de thèse (merci également pour le dessin ci-dessous). Enfin, un très grand merci à Abdellatif B., mon grand frère de l'ISA qui a toujours été une bonne oreille et de très bons conseils.

A l'IRCELYON, de la même manière je remercie toutes les personnes que j'ai croisées pendant mes longues journées de tests photocatalytiques. Et plus particulièrement les équipes eau et air ; Eric et

Fred pour vos conseils professionnels et techniques ; la joyeuse bande de thésards/post-docs : Roumy-Chloé-Martine-Daniel-Adrien-Sana pour votre bonne humeur ; David (et évidemment mdst) pour ton côté « Anar » qui m’a toujours fait rire ; Dina pour ta folie et ta douceur et Caro pour les bons moments passés ensemble et tes encouragements.

Je termine évidemment par remercier ma binôme de thèse, Damia Grégori. Qui est devenue une véritable amie et avec qui j’ai eu un réel plaisir à partager ce travail dans le cadre du projet.

Je tiens aussi à remercier tout mon entourage qui m’ont soutenue et encouragée.

Merci à mes amis

Merci à mes copains « kayakistes » : Chloé, loulou, Rodo, Kiki, Pouille, les frères Dumoulin, Momo, April, Marie, Ben, etc. pour m’avoir fait rire, pour les jolis week-ends passés ensemble et pour tout le reste... Merci à Nadine Napame de m’avoir fait rencontrer cette joyeuse bande et d’avoir été une amie réconfortante depuis le début de cette thèse.

Merci à mes amis « grimpeurs » : Brice, Fred, Louis et Steph, Alice, Léa, François, Kévin, Benoît, Marion, Bastien, Adrien, Solenne, Axel, Mike, Mathias, Louise, et tout le reste !! Merci d’avoir arrêté de me demander où j’en étais dans ma thèse pour ne plus me contrarier mais en même temps d’avoir eu discrètement de nombreuses phrases d’encouragements ! Merci de m’avoir fait prendre l’air en falaise ou à la montagne et pour tous les autres moments qu’on passe ensemble. Evidemment, c’est sans oublier de remercier mon « assureuse » et mon binôme d’aventure, mon amie et ma confidente. Merci Charlotte Lepré ! Merci pour tout.

Merci à mes colocataires, Luc, Mathieu et Hélène de m’avoir « supportée » et d’être aussi adorables avec moi.

Merci à « La famille » lyonnaise, Benoit-Anne-Claire et Juju, Clément-Virginie et Jojo, Rémi, Richard, Cédric, Quentin et Charline. Vous avez été de vraies béquilles quand ça n’allait pas. C’est avec beaucoup de tendresse que je vous remercie.

Merci à mes meilleurs amis,

Merci à Constantin Rondot et Anael Testud pour leur soutien inconditionnel depuis maintenant 6 ans qu’on se connaît. Vous êtes pour moi de vrais modèles de force et de persévérance. Merci pour toutes vos attentions et de toujours vous soucier de mon bien-être.

Merci à Céline Barreteau, mon amie de toujours. Tu as toujours été présente pour moi, et tu as toujours pris le temps de m’écouter et de parfaitement me conseiller.

Enfin je remercie Fabien Comina. Mon premier soutien ! D'avoir essayé de comprendre ce que je faisais et d'avoir toujours trouvé les mots justes pour me motiver. Merci d'égayer mon quotidien.

Merci à ma famille, mon soutien de toujours,

En commençant par toute ma famille au Maroc qui a toujours suivi de loin mais de près mon parcours et m'a toujours encouragée et félicitée ! Je vous porte dans mon cœur.

Merci à mes frères et sœurs.

Amale, modèle de courage et de détermination, sa tendresse dissimulée et son empathie m'ont permis de me confier plus d'une fois. Merci pour ta patience et ta bienveillance.

Mohamed, qui a toujours suivi de très loin ce que je faisais tout en gardant un œil très critique et surtout très protecteur. Merci pour ton extrême gentillesse de grand frère.

Nawal, grâce à toi, j'ai eu les meilleurs moments de répit... avec mon adorable, mais non moins taré de petit neveu, Noam. Le petit homme de ma vie. Merci à Ezzedine et à toi d'avoir fait cette merveille et de continuer. Et merci pour ta générosité.

Oumeya, avec qui on se comprend sans même se parler. Pour le coup, ce n'est pas pour ton humour que je vais te remercier, mais surtout pour avoir été ma confidente et pour ta complicité.

Inès, cette grande petite sœur au cœur tendre, merci pour tes larges sourires quand tu me voyais et tes petits textos qui me rappelait la chance que j'ai de vous avoir.

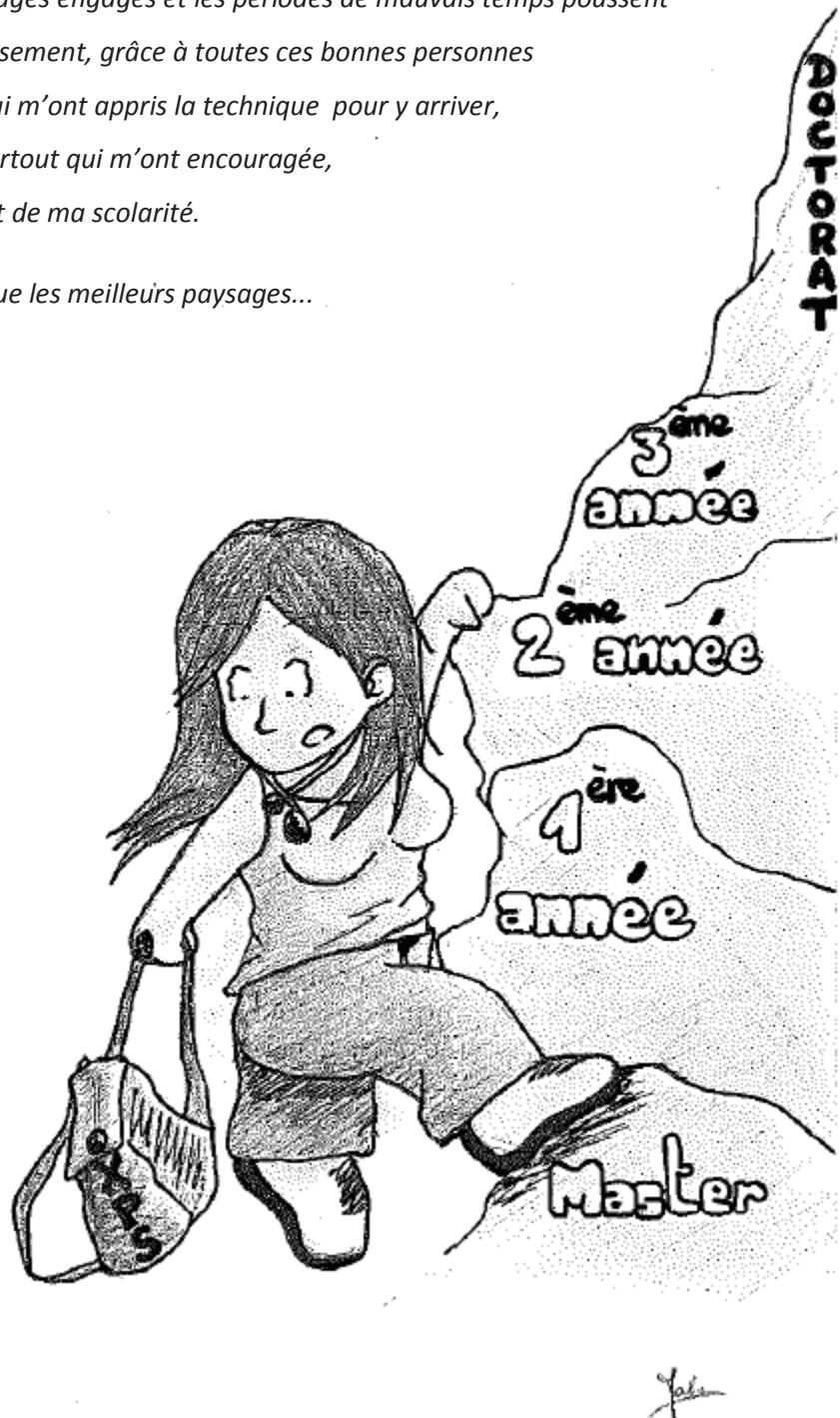
Enfin, merci à mes parents,

A mon papa, qui malgré le manque affectif, m'a toujours poussée à aller plus loin. Il m'a inculqué les valeurs de persévérance et d'honnêteté. Merci de m'avoir autant gâtée !

A ma maman, mon modèle dans la vie. Certainement la femme la plus forte que je connaisse. Un mélange de douceur, de tendresse et de courage. Merci pour ton soutien inconditionnel !

Cette thèse a été de loin l'exercice le plus difficile de ma scolarité. J'aime à comparer cette expérience à une dure et longue ascension. On part plein de détermination et d'ambition sans trop savoir ce qui nous attends et parfois même où on va. Et en avançant, le chemin paraît de plus en plus long. Les accidents de parcours, les passages engagés et les périodes de mauvais temps poussent souvent à abandonner. Heureusement, grâce à toutes ces bonnes personnes qui m'ont indiqué le chemin, qui m'ont appris la technique pour y arriver, qui m'ont donné les outils et surtout qui m'ont encouragée, j'ai fini par atteindre le sommet de ma scolarité.

Et je n'en garde en souvenirs que les meilleurs paysages...



SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	1
LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACRONYMES	4
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
SOMMAIRE	6
INTRODUCTION.....	8
PARTIE I-A MATERIAUX ORGANIQUES DEPOLLUANTS ET AUTO-NETTOYANTS POUR LE SECTEUR DU BATIMENT ET DE LA CONSTRUCTION	9
I-A. 1 Matériaux organiques dans le secteur du bâtiment et de la construction	9
I-A. 2 Sources de pollutions et techniques de dépollution	10
I-A. 3 Auto-nettoyance : définition et technologies existantes	12
I-A. 4 Photocatalyse du TiO_2	13
I-A. 4. 1 Principe de la photocatalyse hétérogène	13
I-A. 4. 2 Caractéristiques du TiO_2	14
I-A. 4. 3 Propriétés photo-induites du TiO_2	15
I-A. 4. 4 Domaines d'applications de la photocatalyse du TiO_2	18
I-A. 5 TiO_2 supporté sur des substrats organiques	19
I-A. 5. 1 Techniques de préparation de TiO_2 supporté.....	19
I-A. 5. 2 Nature du substrat	21
I-A. 5. 3 Protection du substrat vis-à-vis de l'activité photo-induite du TiO_2 : utilisation de la silice	22
PARTIE I-B CARACTERISATION DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DE MATERIAUX A BASE DE TiO_2 ..	25
I-B. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux à base de TiO_2	25
I-B. 1. 1 Familles et types de polluants	29
I-B. 1. 2 Paramètres liés au catalyseur	30
I-B. 1. 3 Réacteurs.....	30
I-B. 1. 4 Sources d'irradiation	31
I-B. 1. 5 Techniques de mesure.....	32
I-B. 1. 6 Conditions expérimentales	32
I-B. 2 Détermination de l'activité photocatalytique par des tests normés	34
I-B. 2. 1 Tests normés ISO sur la purification de l'air	34
I-B. 2. 2 Tests normés ISO sur l'estimation de l'auto-nettoyance.....	36

PARTIE I-C	CONTRIBUTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACE A LA CARACTERISATION DES MATERIAUX A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	39
I-C. 1	Principales techniques d'analyse de surface utilisées dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	39
I-C. 1. 1	Techniques de microscopie	40
I-C. 1. 2	Techniques de spectroscopie	41
I-C. 1	Contribution de la microscopie électronique à balayage dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	42
I-C. 2	Contribution des techniques de spectroscopie dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	44
I-C. 2. 1	Contribution de la spectroscopie XPS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques	44
I-C. 2. 2	Contribution de la spectroscopie ToF-SIMS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques	51
	CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	53
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56
CHAPITRE II	MATERIAUX ET METHODES.....	70
	SOMMAIRE	71
	INTRODUCTION.....	73
PARTIE II-A	SUBSTRATS ORGANIQUES.....	74
II-A. 1	Substrats textiles.....	74
II-A. 2	Substrats papiers et non-tissés Tyvek®	74
PARTIE II-B	SYNTHESE DE MATERIAUX COMPOSITES A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	75
II-B. 1	Dioxydes de titane.....	76
II-B. 1. 1	TiO ₂ Evonik P25.....	76
II-B. 1. 2	TiO ₂ Nanostructured & Amorphous Materials	76
II-B. 2	Synthèse d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques.....	76
II-B. 2. 1	Produits chimiques	77
II-B. 2. 2	Synthèse de la matrice sol-gel hybride.....	77
II-B. 2. 3	Préparation du revêtement composite	77
II-B. 2. 4	Traitements thermiques ou UV	77
II-B. 3	Synthèse de films sol-gel SiO ₂ /TiO ₂ et de microparticules SiO ₂ /TiO ₂	78
II-B. 3. 1	Synthèse de films sol-gel SiO ₂ /TiO ₂	78
II-B. 3. 2	Synthèse de microparticules SiO ₂ /TiO ₂	79
PARTIE II-C	CARACTERISATION DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES : DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL	80

II-C. 1 Protocoles des tests d'activité photocatalytique en milieu aqueux	80
II-C. 1. 1 Photoréacteur et type d'échantillon	81
II-C. 1. 2 Source lumineuse et filtres optiques	82
II-C. 1. 3 Choix du polluant modèle.....	82
II-C. 1. 4 Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	84
II-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques par ellipsométrie <i>in situ</i> (LCMCP)	87
II-C. 3 Caractérisation de la mouillabilité : mesures d'angles de contact.....	88
II-C. 4 Test de photovieillissement accéléré (LPMM)	90
PARTIE II-D TECHNIQUES DE CARACTERISATION PAR ANALYSE DE SURFACE	93
II-D. 1 Caractérisation de la topographie et cartographie chimique par SEM/EDS.....	93
II-D. 1. 1 Principe de la technique SEM/EDS	93
II-D. 1. 2 Instrumentation de la technique SEM/EDS	95
II-D. 2 Etude qualitative et semi-quantitative de la composition chimique par spectroscopies d'analyse de surface XPS et ToF-SIMS	97
II-D. 2. 1 Spectroscopie XPS	97
II-D. 2. 2 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	105
CONCLUSION.....	107
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108

CHAPITRE III APPORT DES CARACTERISATIONS DE SURFACE POUR L'ELABORATION ET L'APPLICATION D'UN REVETEMENT COMPOSITE A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES SUR DES SUBSTRATS ORGANIQUES..... 110

INTRODUCTION..... 113

PARTIE III-A CARACTERISATION D'UN REVETEMENT COMPOSITE A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DEPOSE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM..... 115

III-A. 1 Caractérisation de surface du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	116
III-A. 1. 1 Activité photocatalytique du TiO ₂ inclut dans une matrice sol-gel hybride	116
III-A. 1. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	117
III-A. 1. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	119
III-A. 2 Activité photocatalytique du revêtement composite et corrélation avec les caractérisations de surface.....	127
III-A. 2. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite	127
III-A. 2. 2 Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite après test photocatalytique ...	129
III-A. 2. 3 Discussions de l'impact des tests photocatalytiques sur la stabilité du revêtement composite	135

PARTIE III-B	APPORT DES CARACTERISATIONS DE SURFACE POUR L'OPTIMISATION DU REVETEMENT COMPOSITE A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	139
III-B. 1	Influence des traitements thermiques	139
III-B. 1. 1	Activité photocatalytique du revêtement composite traité thermiquement	139
III-B. 1. 2	Caractérisation par SEM du revêtement composite traité thermiquement	141
III-B. 1. 3	Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité thermiquement	143
III-B. 2	Influence des traitements UV	150
III-B. 2. 1	Activité photocatalytique du revêtement composite traité sous UV	150
III-B. 2. 2	Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité sous UV	151
III-B. 2. 3	Discussion sur l'intérêt d'un traitement UV pour la stabilisation du revêtement composite	155
PARTIE III-C	DEPOT DU REVETEMENT COMPOSITE SUR DES SUBSTRATS ORGANIQUES (TRANSFERT INDUSTRIEL).....	157
III-C. 1	Objectifs	157
III-C. 2	Caractérisation des substrats organiques (textiles et non tissés) utilisés dans le contexte du projet COMPHOSOL2.....	157
III-C. 2. 1	Caractérisation de surface des substrats textiles avant dépôt du revêtement composite	158
III-C. 2. 2	Caractérisation de surface des substrats non-tissés Tyvek® avant dépôt du revêtement composite ..	164
III-C. 3	Caractérisation du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	167
III-C. 3. 1	Activité photocatalytique du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	167
III-C. 3. 2	Caractérisation par SEM-EDS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	169
III-C. 3. 3	Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	171
III-C. 3. 4	Caractérisation de la mouillabilité des substrats (silicium, textile et non-tissé Tyvek®) avant et après dépôt du revêtement composite	180
III-C. 3. 5	Application d'un traitement UV sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textiles et non-tissés).....	181
III-C. 4	Test de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	185
III-C. 4. 1	Résultats des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	185
III-C. 4. 2	Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré.....	189
III-C. 4. 3	Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré	190
III-C. 4. 4	Discussions sur l'effet des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	192
III-C. 5	Conclusions sur le transfert industriel	193
CONCLUSIONS	194	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	197	

CHAPITRE IV APPORT DES CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES ET DE
L'ANALYSE DE SURFACE DANS L'ELABORATION DE MICROPARTICULES $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
PHOTOACTIVES..... 198

SOMMAIRE..... 199

INTRODUCTION... 201

PARTIE IV-A EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DU TiO_2 RECOUVERT D'UNE SILICE MESOPOREUSE 203

Introduction..... 203

IV-A. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques et par analyse de surface d'un dépôt de
particules TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials) 204

IV-A. 1. 1 Caractérisation de surface d'un dépôt de particules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous
Materials)..... 205

IV-A. 1. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 (solution
Nanostructured & Amorphous Materials) 208

IV-A. 2 Influence du recouvrement par la silice mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des
nanoparticules de TiO_2 211

IV-A. 2. 1 Protection de l'environnement organique autour du TiO_2 par la SiO_2 mésoporeuse 211

IV-A. 2. 2 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) en
combinaison avec de la SiO_2 mésoporeuse..... 212

IV-A. 2. 3 Influence de l'épaisseur de la couche de SiO_2 mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des
nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials)..... 214

PARTIE IV-B SYNTHESE DE MICROPARTICULES $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ PHOTOACTIVES 220

IV-B. 1 Choix de l'agent porogène 221

IV-B. 1. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction de l'agent
porogène (échelle « R&D ») 221

IV-B. 1. 2 Caractérisations par analyse de surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction de l'agent
porogène..... 224

IV-B. 2 Influence du traitement thermique final 226

IV-B. 3 Synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives à l'échelle semi-industrielle 230

IV-B. 3. 1 Transposition du protocole développé à l'échelle « R&D » 230

IV-B. 3. 2 Optimisation du protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ à l'échelle semi-industrielle .. 236

IV-B. 3. 3 Discussion 238

PARTIE IV-C INTEGRATION DES MICROPARTICULES $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ SYNTHETISEES A L'ECHELLE SEMI-
INDUSTRIELLE DANS LES LIANTS A LA SURFACE DES SUPPORTS ORGANIQUES SOUPLES 240

IV-C. 1 Choix d'un système liant 240

IV-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques..... 244

IV-C. 3 Caractérisation par analyse de surface 245

IV-C. 3. 1 Analyse SEM 246

IV-C. 3. 2 Analyse XPS 248

IV-C. 4	Conclusions	250
CONCLUSIONS....		252
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		254
CONCLUSION GENERALE		256
ANNEXE A.....		260
ANNEXE B.....		261
ANNEXE C.....		264
ANNEXE D.....		299

Introduction générale

Dans le secteur du bâtiment et de la construction, les matériaux organiques souples (tels que le textile et le papier) sont considérés comme le 5^{ème} matériau le plus utilisé après le bois, le verre, le béton et l'acier, et ce grâce à leurs propriétés mécaniques spécifiques (élasticité, résistance kilométrique, etc.). Au niveau européen, les budgets respectifs associés aux marchés des papiers peints et des textiles utilisés dans ce secteur sont importants : 4 milliards et 2,6 milliards d'euros. Dans un contexte très concurrentiel, les industriels du domaine misent sur l'innovation s'orientant ainsi vers l'apport de propriétés techniques supplémentaires.

Par ailleurs, les domaines d'application de ces textiles et papiers les exposent à de nombreuses agressions telles que la pollution de l'air intérieur et extérieur, ce qui affecte par conséquent leurs conditions d'utilisation (diminution du temps de vie du produit, maintenance fréquente via l'utilisation de détergents et d'autres produits chimiques, etc.). Afin de répondre à cette problématique, les industriels sont directement intéressés par l'apport de propriétés dépolluantes et autonettoyantes, ce qui, de plus, s'inscrit dans un cadre de développement durable. Un procédé prometteur pour obtenir toutes ces propriétés est la photocatalyse^[1]. Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur (photocatalyseur) par la lumière créant des espèces très réactives capables de décomposer certaines substances organiques et inorganiques présentes dans divers milieux (air, eau, surfaces) lorsqu'elles sont en contact avec ce semi-conducteur^[2].

Dans ce contexte, huit industriels, deux centres techniques et cinq laboratoires de recherche ont travaillé ensemble dans le cadre du projet collaboratif COMPHOSOL2, initié par le pôle de compétitivité Techtera et financé par les pouvoirs publics (projet FUI). Ce projet collaboratif avait pour objectif d'ajouter des propriétés photocatalytiques aux produits textiles et papiers utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction via l'immobilisation de matériaux composites photocatalytiques synthétisés par voie sol-gel. Les principaux verrous technologiques sont les suivants : le photocatalyseur doit être intégré en surface en tenant compte de la structure des matériaux existants (couche(s) superficielle(s) déjà présente(s)) tout en permettant l'accès des polluants au photocatalyseur et tout en assurant la protection des substrats vis-à-vis de la photocatalyse, évitant ainsi leur dégradation. Dans le cadre de ce projet, deux types de matériaux composites correspondant à deux approches différentes ont été proposés par deux laboratoires partenaires. La première approche proposée par le Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon (LC) est la

formulation par voie sol-gel d'un revêtement composite, constitué de nanoparticules de TiO_2 (photocatalyseur choisi dans le projet) intégrées dans une matrice sol-gel hybride (organique-inorganique) et destiné à être appliqué en surface des substrats textiles ou papiers en remplacement de la couche la plus superficielle actuellement utilisée. La seconde approche proposée par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) est la synthèse de microparticules constituées de nanoparticules de TiO_2 dispersées dans une matrice sol-gel de silice mésoporeuse (microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) destinées à être intégrées dans un liant (verniss) déposé en surface des substrats textiles ou papiers via leur intégration dans la couche la plus superficielle actuellement utilisée.

Dans le cas du revêtement composite proposé par le LC, la matrice sol-gel dans laquelle sont intégrées les nanoparticules de TiO_2 est constituée d'un réseau de silice comportant une partie organique afin d'apporter la flexibilité nécessaire à une application sur textile ou sur papier (matrice sol-gel hybride). Toutefois, les nanoparticules étant en contact direct avec la partie organique de la matrice, il sera primordial d'optimiser la structure du revêtement composite afin d'obtenir les meilleures propriétés photocatalytiques tout en assurant sa stabilité dans le temps. Dans le cas des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, il sera nécessaire de vérifier l'accès des polluants aux nanoparticules de TiO_2 incluses dans la silice mésoporeuse afin d'assurer les propriétés photocatalytiques sans toutefois détériorer la couche superficielle dans lesquelles elles sont introduites.

Réalisé au sein de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), ce travail de thèse a consisté à définir, proposer et valider des outils de caractérisation de surface et de caractérisation des propriétés photocatalytiques depuis la phase de conception de ces matériaux composites jusqu'à la phase de transfert industriel.

Dans ce contexte, un test de « screening » a été choisi afin de caractériser les propriétés photocatalytiques. Le choix des conditions du test et du polluant modèle en sont des paramètres importants. Par ailleurs, différentes techniques de caractérisation de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) ont été utilisées pour définir différents critères permettant de comparer les structures chimiques des différents matériaux composites tels que la disponibilité du TiO_2 en surface et les modifications des matrices autour du TiO_2 et ce afin de corréler les résultats obtenus à ceux des tests photocatalytiques.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres. Le chapitre I correspond à un état de l'art qui permet de mettre en avant l'originalité de ce travail. La problématique de la dépollution en surface de différents substrats organiques utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction est discutée. Le principe général de la photocatalyse en présence de TiO_2 , qui est la solution

envisagée à cette problématique, est décrit. Différentes techniques d'incorporation du TiO_2 sur des substrats organiques sont comparées. Ensuite, les différentes méthodes de caractérisation des propriétés photocatalytiques (normées ou non) sont exposées. Enfin, un état de l'art est fait sur les différentes caractérisations de surface utilisées dans le contexte des matériaux composites à bases de TiO_2 avec une attention particulière pour les techniques SEM, XPS et ToF-SIMS (techniques de caractérisations utilisées plus spécifiquement dans le contexte du projet COMPHOSOL2). Sur base de ces états de l'art, la pertinence des choix mis en œuvre dans ce travail de thèse est discutée. Le Chapitre II présente les matériels et méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de synthèse des matériaux composites développés par les laboratoires partenaires du projet (LC et LCMCP) sont décrites. Les tests de caractérisation des propriétés photocatalytiques sont détaillés ainsi que le principe et les méthodes des techniques de caractérisation de surface. Le Chapitre III présente les résultats obtenus concernant l'approche des revêtements composites constitués de nanoparticules de TiO_2 intégrées dans une matrice sol-gel hybride. Les résultats des caractérisations de surface et des propriétés photocatalytiques obtenues lors de l'optimisation de synthèse du revêtement jusqu'à son application sur les substrats organiques textiles et papier sont exposés, discutés et une modélisation de la structure est proposée. Enfin, dans le chapitre IV sont présentées les caractérisations de surfaces ainsi que les propriétés photocatalytiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Une discussion finale et les perspectives du travail sont proposées en fin de manuscrit.

Bibliographie

- [1] Y. Paz, "*Application of TiO_2 photocatalysis for air treatment: Patents' overview*", Applied Catalysis B: Environmental, 99 (2010) 448-460.
- [2] C. Guillard, B. Kartheuser and S. Lacombe, "*La photocatalyse: dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*", Techniques de l'ingénieur J1270 (2011).

Liste des abréviations et acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique)
BET	Brunauer, Emmett et Teller (technique de caractérisation de la porosité d'un matériau)
BJH	Barrett, Joyner et Halenda (technique de caractérisation de la surface spécifique d'un matériau)
Brij-56	Polyéthylène glycol hexadécyl éther
CTAB	Bromure de Cétyltriméthylammonium
CTP	Centre technique du papier
CVD	Chemical vapor deposition (Dépôt chimique par phase vapeur)
DRX	Diffraction de rayons X
EDS	Analyse dispersive en énergie
EtOH	Ethanol
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute pression)
IFTH	Institut français du textile et de l'habillement
ISA	Institut des Sciences Analytiques
LC	Laboratoire de Chimie
LCMCP	Laboratoire de Chimie Moléculaire et Condensée de Paris
MeOH	Méthanol
MTEOS	Methyl triéthoxysilane
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PPPP	Papier pour plaque de plâtre
PVD	Physical vapor deposition (Dépôt physique par phase vapeur)
PVOH	Alcool polyvinylique
PVOH/Si	Alcool polyvinylique greffé avec un silane
SA	Styrène acrylate
SB	Styrène butadiène
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
TEM	Transmission electron microscopy (Microscopie électronique à transmission)
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion mass Spectrometry (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X)

Chapitre I Etude bibliographique

Sommaire

INTRODUCTION.....	8
PARTIE I-A MATERIAUX ORGANIQUES DEPOLLUANTS ET AUTO-NETTOYANTS POUR LE SECTEUR DU BATIMENT ET DE LA CONSTRUCTION	9
I-A. 1 Matériaux organiques dans le secteur du bâtiment et de la construction	9
I-A. 2 Sources de pollutions et techniques de dépollution	10
I-A. 3 Auto-nettoyance : définition et technologies existantes	12
I-A. 4 Photocatalyse du TiO_2	13
I-A. 4. 1 Principe de la photocatalyse hétérogène	13
I-A. 4. 2 Caractéristiques du TiO_2	14
I-A. 4. 3 Propriétés photo-induites du TiO_2	15
I-A. 4. 4 Domaines d'applications de la photocatalyse du TiO_2	18
I-A. 5 TiO_2 supporté sur des substrats organiques	19
I-A. 5. 1 Techniques de préparation de TiO_2 supporté.....	19
I-A. 5. 2 Nature du substrat	21
I-A. 5. 3 Protection du substrat vis-à-vis de l'activité photo-induite du TiO_2 : utilisation de la silice	22
PARTIE I-B CARACTERISATION DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DE MATERIAUX A BASE DE TiO_2 ..	25
I-B. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux à base de TiO_2	25
I-B. 1. 1 Familles et types de polluants	29
I-B. 1. 2 Paramètres liés au catalyseur	30
I-B. 1. 3 Réacteurs.....	30
I-B. 1. 4 Sources d'irradiation	31
I-B. 1. 5 Techniques de mesure.....	32
I-B. 1. 6 Conditions expérimentales.....	32
I-B. 2 Détermination de l'activité photocatalytique par des tests normés	34
I-B. 2. 1 Tests normés ISO sur la purification de l'air	34
I-B. 2. 2 Tests normés ISO sur l'estimation de l'auto-nettoyance.....	36
PARTIE I-C CONTRIBUTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACE A LA CARACTERISATION DES MATERIAUX A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	39
I-C. 1 Principales techniques d'analyse de surface utilisées dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	39
I-C. 1. 1 Techniques de microscopie	40
I-C. 1. 2 Techniques de spectroscopie	41
I-C. 1 Contribution de la microscopie électronique à balayage dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	42
I-C. 2 Contribution des techniques de spectroscopie dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.....	44

I-C. 2. 1	Contribution de la spectroscopie XPS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques	44
I-C. 2. 2	Contribution de la spectroscopie ToF-SIMS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques	50

CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	53
--	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56
-----------------------------------	----

Introduction

Ce premier chapitre est un état de l'art concernant l'application de propriétés dépolluantes et autonettoyantes en surface des matériaux organiques utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction, tels que les textiles et les papiers, et plus particulièrement leur caractérisation par des tests photocatalytiques et via les techniques d'analyse de surface.

Pour ce faire, la problématique de la détérioration de ces substrats face aux différentes sources de pollution sera posée. Les solutions principalement adoptées seront par la suite citées. C'est le principe de la photocatalyse du TiO_2 qui permet d'appliquer de manière optimale les spécificités techniques attendues aux textiles et papiers et il sera détaillé. Les données de la littérature concernant l'application de la photocatalyse du TiO_2 sur ce type de matériaux organiques souples seront présentées et les différents enjeux concernant l'utilisation de ce type de substrat seront discutés.

Ensuite, ce sont les différentes techniques de caractérisation des propriétés photocatalytiques d'un matériau proposées dans la littérature qui seront exposées et comparées. La diversité des tests existants pour caractériser les propriétés photocatalytiques d'un matériau sera illustrée et les tests normés seront décrits et discutés.

Enfin, les données de la littérature sur la contribution des techniques d'analyse de surface à la caractérisation des matériaux photocatalytiques seront présentées. Les spécificités des techniques analytiques telles que la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) et la microscopie électronique à balayage (SEM) seront introduites et leurs contributions respectives dans le contexte des matériaux photocatalytiques seront décrites. Pour finir, les objectifs de ce travail dans le contexte ainsi décrit seront présentés.

Ce chapitre bibliographique est structuré en trois parties principales. La partie I-A présente le contexte et l'application de la photocatalyse du TiO_2 sur des matériaux organiques utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction dans le but de leur conférer des propriétés dépolluantes et autonettoyantes. La partie I-B est un état de l'art sur les méthodes de caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux contenant du TiO_2 comme photocatalyseur. Enfin, la partie I-C présente les techniques d'analyses de surface et leurs contributions dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques.

Partie I-A Matériaux organiques dépolluants et auto-nettoyants pour le secteur du bâtiment et de la construction

I-A.1 Matériaux organiques dans le secteur du bâtiment et de la construction

La gamme des matériaux utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction est relativement vaste. Elle inclut principalement le béton, le bois, le verre, l'acier, l'aluminium, les matières plastiques (isolants notamment), etc. Il existe également des matériaux « souples » tels que les textiles considérés comme étant le cinquième matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction grâce à ses propriétés mécaniques élevées.

Les textiles sont définis comme un ensemble de fils fabriqués à partir de fibres ou de filaments naturels ou synthétiques. Il existe différentes technologies de fabrication : le tissage, le tricotage, le tressage et la technique de fabrication des non-tissés. Ainsi le terme textile est utilisé pour définir un matériau majoritairement organique et souple tel que du tissu, du papier ou du « non-tissé¹ ». Ces matériaux sont fabriqués pour des utilisations en intérieur ou en extérieur. Dans le secteur du bâtiment, le tissu (appelé plus généralement *textile* dans la suite du manuscrit), souvent utilisé « tendu », peut servir de support pour des banderoles publicitaires, des bâches de camions et diverses architectures tendues, principalement utilisés en extérieur. Il est généralement composé de fibres tissées enduites puis vernies. Les papiers techniques pour le bâtiment sont des papiers pour plaque de plâtre ou pour plafond, des papiers peints ou encore des « non-tissés » utilisés pour fabriquer des filtres, tous principalement utilisés en intérieur.

Les secteurs d'utilisation des textiles dans le domaine du bâtiment sont donc variés et de plus en plus nombreux. C'est une des raisons pour laquelle des propriétés techniques spécifiques sont de plus en plus développées et appliquées à ce genre de matériaux organiques. Il s'agit alors de « textiles techniques ». Par définition, un textile technique est un matériau souple ayant des caractéristiques spécifiques pour des applications visées (anti-statisme, anti-buée, protection (UV, thermique), isolation, anti-bactériens, etc.). C'est la spécificité des traitements d'ennoblissement (enduction, pré-imprégnation, etc.)^[1] qui les différencient et qui les définissent comme étant à usage technique. Dans le cas des textiles utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction, les principales spécificités

¹ Non-tissés : ce sont des architectures textiles dont les fibres (ou filaments) sont orienté(e)s de manière quasi aléatoire et isotrope et lié(e)s entre elles (eux) par différentes techniques de consolidation (chimiques, mécaniques ou thermiques)^[1]

techniques à apporter correspondent à des propriétés auto-nettoyantes et dépolluantes. En effet, leur utilisation en extérieur et/ou en intérieur les font faire face à de nombreuses agressions telles que la pollution et l'exposition permanente aux UV diminuant ainsi leur temps d'utilisation en raison de leur détérioration.

I-A. 2 Sources de pollutions et techniques de dépollution

Les pollutions peuvent être divisées en deux catégories principales : les pollutions extérieures (ou pollutions atmosphériques) et les pollutions intérieures.

Les polluants atmosphériques les plus connus, et parfois même les plus dangereux pour la santé humaine, sont des gaz tels que les oxydes d'azote (NO_x) ou le dioxyde de soufre (SO_2) ; des composés organiques volatils (COV) tels que le benzène ou le toluène ; des poussières ou des particules ultra-fines ; et des métaux lourds tel que le plomb. Cette pollution atmosphérique est généralement liée aux activités humaines. En effet, la production de gaz (NO_x et SO_2) à grande échelle est principalement due à des sources de combustion internes concentrées dans les zones urbaines congestionnées, ou bien à des sources fixes telles que des centrales de production d'électricité ou des raffineries. Les composés organiques volatils représentent une très large gamme d'hydrocarbures, de composés oxygénés, halogénés et d'autres composés carbonés existant dans l'atmosphère en phase vapeur. L'émission de ces composés dans l'atmosphère est principalement due aux fuites à partir de systèmes sous pression (comme l'émission du méthane qui est un gaz naturel) ou encore à l'évaporation d'un combustible liquide, tels que le benzène, provenant des réservoirs de carburant des véhicules. Toutefois, la combustion de combustibles fossiles et les procédés d'incinération génèrent également des « émissions de combustion » contenant des fragments d'imbrûlés émis sous la forme de COV^[2]. Les particules fines présentes dans l'atmosphère représentent un mélange complexe de composés ayant différentes propriétés physiques et chimiques. Elles peuvent correspondre à des poussières provenant des routes et des activités industrielles et parfois même à de la matière biologique tels que du pollen ou des fragments bactériens. Les particules ultra fines sont produites par nucléation - condensation des substances à faible pression de vapeur formées par vaporisation à haute température ou par des réactions chimiques dans l'atmosphère.

Par ailleurs, les pollutions intérieures sont tout aussi importantes et dangereuses pour la santé humaine. Les principales sources de pollution sont celles citées précédemment provenant de l'extérieur, celles liées à l'homme et à ses activités (bricolage, tabac, animaux domestiques) et celles issues des matériaux, peintures, colles, etc. Ces pollutions intérieures sont souvent amplifiées par la

trop grande étanchéité des constructions, apportée pour renforcer l'isolation thermique, et par le manque de ventilation.

Ces pollutions ont un impact non négligeable sur la santé humaine, les écosystèmes mais aussi sur l'environnement et les bâtiments (noircissement, détériorations diverses). C'est pourquoi diverses techniques existent pour purifier l'air, souvent combinées entre elles afin d'augmenter l'efficacité en fonction du type de pollution traitée :

- La filtration : technique efficace sur les aérosols et les microorganismes mais pas pour les molécules gazeuses ;
- L'adsorption : permet de concentrer les COV et les particules sur un support, comme le charbon actif, qui va ensuite nécessiter une régénération ou une destruction (procédé qui peut entraîner le relargage de polluants dans l'air) ;
- La destruction chimique : repose principalement sur la technologie du plasma froid. La formation de radicaux libres via un champ électrique conduit le plus souvent à la formation de sous-produits indésirables tels que les NO_x , O_3 et autres composés dérivés des COV présents dans l'air ;
- L'ionisation de l'air : génère des ions négatifs qui vont amalgamer les particules en suspension ; en les chargeant négativement, les poussières et COV tombent au sol ou se fixent au mobilier. Les particules doivent ensuite être aspirées et détruites par d'autres moyens ;
- L'ozonation : l'ozone est un puissant oxydant qui permet de détruire les COV mais il est également toxique et très irritant pour l'homme ;
- Le traitement thermique : bien adapté à la transformation de molécules oxydables comme les COV et les molécules odorantes. L'incinération a lieu entre 600°C et 850°C mais la température peut être abaissée en présence de catalyseurs d'oxydation (entre 350°C et 480°C) ;
- La photocatalyse : les COV de l'air sont oxydés grâce à l'action de la lumière (naturelle ou artificielle) sur un catalyseur à température ambiante et en présence de l'oxygène de l'air. Cette technique permet de détruire à température ambiante les pollutions biologiques et chimiques. Elle est bien adaptée au traitement d'effluents gazeux faiblement pollués et à des débits de gaz moyens.

L'air est donc un milieu complexe contenant de nombreuses molécules organiques et inorganiques, souvent à l'origine de problème de santé publique, de nuisances olfactives et de détérioration de l'environnement et des bâtiments. Des solutions de purification existent parmi lesquelles la

photocatalyse se démarque car c'est une technologie peu coûteuse (les réactifs nécessaires (l'oxygène de l'air et de l'eau et la source lumineuse) sont disponibles en grande quantité) et facile à mettre en œuvre (à température ambiante et pression atmosphérique).

I-A. 3 Auto-nettoyance : définition et technologies existantes

Le terme « auto-nettoyance » peut être attribué à des matériaux dont les propriétés physico-chimiques de surface sont telles qu'aucune saleté ne peut adhérer à leur surface, les maintenant ainsi propres. Ces matériaux autonettoyants ont généralement des surfaces possédant des propriétés « super-hydrophobes » ou au contraire « super-hydrophiles ». Ces propriétés se définissent par l'angle que forme une goutte d'eau en contact avec la surface, appelé aussi « angle de contact ». Cet angle de contact dépend des tensions superficielles à l'interface entre la surface du matériau et l'eau, ce qui permet ainsi d'estimer sa mouillabilité par l'eau (cf annexe A-1). Plus l'angle de contact est élevé, plus la mouillabilité de la surface est faible ; la surface est alors dite hydrophobe. Au contraire, lorsque l'angle de contact est presque nul, la mouillabilité de la surface est élevée ; la surface est définie comme étant hydrophile.

Une surface hydrophobe présente des propriétés physico-chimiques de surface particulières. L'étude du modèle des feuilles de lotus a permis de définir les caractéristiques de surface indispensables pour obtenir l'hydrophobicité. Il est nécessaire que la surface du matériau présente une faible énergie de surface ainsi qu'une rugosité hiérarchique pour qu'elle soit hydrophobe. Ainsi, la force d'adhérence entre la surface et une goutte d'eau ou une particule de saleté est si réduite que cela aboutit à un auto-nettoyage. C'est le principe de l'effet lotus. Les feuilles de lotus possèdent cette propriété hydrophobe qui les rend autonettoyantes et repoussent l'eau grâce à leur rugosité nanométrique. La propriété d'auto-nettoyage des surfaces hydrophobes à structure microscopique et nanoscopique a été découverte dans les années 1970 et son application aux produits biomimétiques remonte au milieu des années 1990^[2].

A l'inverse, d'autres matériaux autonettoyants peuvent être obtenus sur la base du principe de la photocatalyse qui permet de rendre une surface super-hydrophile. La super-hydrophilicité obtenue par irradiation UV d'un matériau contenant un photocatalyseur, amène à la formation d'un film d'eau nettoyant de façon naturelle les saletés en contact avec la surface. La découverte de ce principe dans le début des années 1970, avec les travaux précurseurs de Fujishima et Honda^[3], a ouvert la voie à de nombreux travaux sur les propriétés autonettoyantes et bactéricides ainsi que sur les traitements des polluants dans l'air^[4].

L'air extérieur, comme l'air intérieur, contient différents types de pollution qui sont, entre autres, les principales sources de détérioration des matériaux organiques souples (textiles) utilisés dans le domaine de la construction et du bâtiment. Afin de palier ce problème, des technologies innovantes sont utilisées pour donner des propriétés dépolluantes et auto-nettoyantes, telles que la photocatalyse du TiO_2 .

I-A. 4 Photocatalyse du TiO_2

I-A. 4. 1 Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe général de la photocatalyse hétérogène repose sur la formation d'espèces oxydantes très réactives par activation lumineuse d'un semi-conducteur en présence de l'oxygène de l'air et d'humidité. Par réactions d'oxydo-réduction, ces espèces réactives peuvent alors dégrader la majorité des composés organiques, et parfois même, inorganiques, présents dans divers milieux comme l'eau, l'air ou sur des surfaces et ce jusqu'à leur minéralisation complète.

Un semi-conducteur est un matériau dont le comportement suit la loi des bandes qui stipule qu'un électron ne peut appartenir qu'à des niveaux d'énergies électroniques appelées bandes permises, séparées par un intervalle d'énergie appelé bande interdite ou gap^[5]. La conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des *métaux* (qui n'ont pas de gap) et celle des *isolants* (dont le gap est très grand).

L'énergie de la bande interdite (E_g) d'un semi-conducteur va imposer le domaine spectral du rayonnement lumineux nécessaire pour activer la réaction de photocatalyse. En effet, pour que le semi-conducteur absorbe le rayonnement lumineux, son énergie de bande interdite, E_g doit être inférieure ou égale à l'énergie du rayonnement lumineux.

D'après la relation de Planck, l'énergie (E en eV) correspond au produit de la fréquence de la radiation (ν en s^{-1}) par une constante appelée constante de Planck (h en J.s.photon^{-1}) :

$$E = h \nu \quad \text{Eq. I-1}$$

Sachant que $\nu = c/\lambda$, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s.photon}^{-1}$ et que la vitesse de la lumière $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, cette relation peut être simplifiée :

$$E \text{ (eV)} = \frac{1239,8}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Eq. I-2}$$

Les longueurs d'ondes qui pourront activer un semi-conducteur dont l'énergie de la bande interdite correspond à E_g (en eV) devront être inférieures ou égales à λ (en nm) = $1239,8/E_g$.

Afin d'être efficace comme photocatalyseur, un semi-conducteur doit respecter certaines conditions^[7], il doit :

- Etre photoactif
- Etre capable d'utiliser la lumière visible et/ou la lumière proche du domaine de l'UV
- Etre biologiquement et chimiquement inerte
- Etre photostable (*i.e* ne pas être sujet à la photocorrosion)
- Etre peu coûteux
- Etre non toxique

De plus, d'après le principe général de la photocatalyse, pour que les réactions d'oxydo-réduction avec des composés organiques à la surface d'un semi-conducteur aient lieu, il faut que^[8]:

- La bande de valence du semi-conducteur ait un potentiel suffisamment positif pour créer des radicaux $OH^\bullet$
- La bande de conduction du semi-conducteur ait un potentiel suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en superoxyde

Le dioxyde de titane (TiO_2) répond à tous ces critères. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. De plus, sa non toxicité et sa stabilité restent des avantages non négligeables^[9].

I-A. 4. 2 Caractéristiques du TiO_2

Le dioxyde de titane existe majoritairement sous trois formes cristallographiques : anatase (forme tétragonale), rutile (forme tétragonale) et brookite (forme orthorhombique).

Ces différences de structure cristalline induisent des différences de structure électronique donc des valeurs de bandes interdites différentes. En photocatalyse, ce sont les formes anatase et rutile qui sont majoritairement utilisées. Les énergies de gap E_g de l'anatase et du rutile valent respectivement 3,20 eV et 3,02 eV. Les seuils d'adsorption de longueurs d'onde correspondent donc à 387 nm pour l'anatase et 414 nm pour le rutile. Par ailleurs, l'anatase est *a priori* la phase cristallographique la plus photo-active de par sa grande mobilité des électrons, sa petite constante diélectrique et sa faible densité^[9]. C'est par ailleurs une forme du TiO_2 qui est cinétiquement stable. De nos jours, le dioxyde de titane le plus utilisé est la poudre Evonik P25 (anciennement Degussa). Cette poudre est composé d'environ 70% d'anatase et de 30% de rutile^[10].

I-A. 4. 3 Propriétés photo-induites du TiO_2

Le dioxyde de titane présente deux propriétés suite à l'absorption d'un photon : une activité photocatalytique qui lui permet de dégrader tout composé organique et une superhydrophilie.

I-A. 4. 3. a) Activité photocatalytique du TiO_2

Le processus de la photocatalyse hétérogène illustré sur la Figure I-1, est constitué de cinq étapes réactionnelles ^[4]:

- (1) Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur
- (2) Adsorption d'au moins un réactif sur la surface du photocatalyseur
- (3) Réactions en phase adsorbée
 - a. Absorption des photons par le semi-conducteur
 - b. Formation photo-induite de paires électrons-trous (e^-/h^+)
 - c. Réaction de transfert d'électrons (ionosorption, neutralisation de charges, formation de radicaux, réactions de surface, etc.)
- (4) Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux
- (5) Migration diffusionnelle de ces produits depuis la surface du photocatalyseur vers la phase fluide

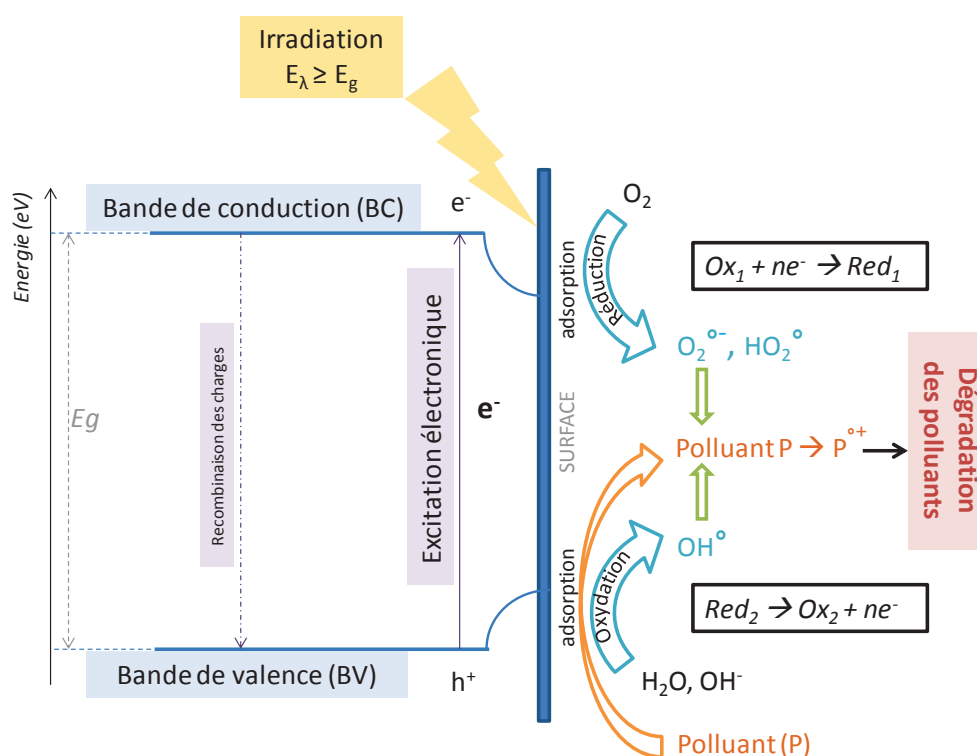


Figure I-1 Processus de photocatalyse hétérogène pour un matériau d'énergie de bande interdite E_g

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à 3,20 eV par le TiO_2 , la réaction suivante a lieu :



Les espèces oxydantes adsorbées sur la surface, tel que le dioxygène ou des composés organiques (A), vont servir d'accepteurs d'électrons^[11] :



Les trous (h^+) vont quant à eux oxyder des "donneurs d'électrons", tels que des molécules d'eau ou des composés organiques (D) adsorbés en surface^[12]:



Les espèces adsorbées à la surface du TiO_2 sous illumination sont donc décomposées soit directement par les charges qui ont migré en surface, soit indirectement par les radicaux hydroxyles, très oxydants formés à la surface du semi-conducteur. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, les paires électrons-trous se recombinent. La recombinaison des charges peut se faire soit directement, soit indirectement à cause des défauts de surface comme le montre la Figure I-2. C'est un facteur néfaste pour l'activité photocatalytique, elle limite la génération de radicaux nécessaire à la dégradation des polluants.

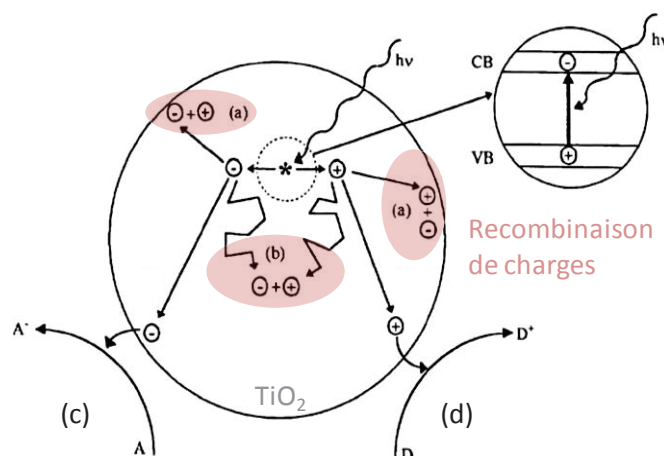


Figure I-2 Principaux processus intervenant lorsqu'un semi-conducteur est irradié : la recombinaison des charges peut se faire (a) en surface ou (b) au sein du matériau; en surface : (c) les électrons photogénérés réduisent un accepteur d'électrons A et (d) les trous oxydent un donneur d'électrons D

I-A. 4. 3. b) Superhydrophilie du TiO₂

Les matériaux ayant des propriétés photocatalytiques deviennent hydrophiles sous irradiation UV d'où le terme de superhydrophilie photo-induite. C'est une caractéristique qui permet à ces matériaux d'être autonettoyants, car un simple rinçage à l'eau permet de nettoyer tous les résidus issus de la décomposition photocatalytique de polluants adsorbés à la surface.

Un grand nombre d'études sur ce phénomène ont été menées depuis les travaux précurseurs de Wang *et al.* dans la fin des années 90^[13,14].

Fujishima *et al.*^[16] ont proposé un mécanisme expliquant l'hydrophilie photo-induite du TiO₂. Selon leur étude, lors du processus de photocatalyse, la création d'électrons (Eq. I-10) engendre la réduction des ions de titane (Eq. I-11) et l'insertion de trous dans le réseau des atomes d'oxygène (Eq. I-12) permettant la création de lacunes à la surface du TiO₂ ce qui produit des groupements hydroxyles superficiels :



Ainsi les particules de TiO_2 acquièrent une grande affinité avec les molécules d'eau (Figure I-3):

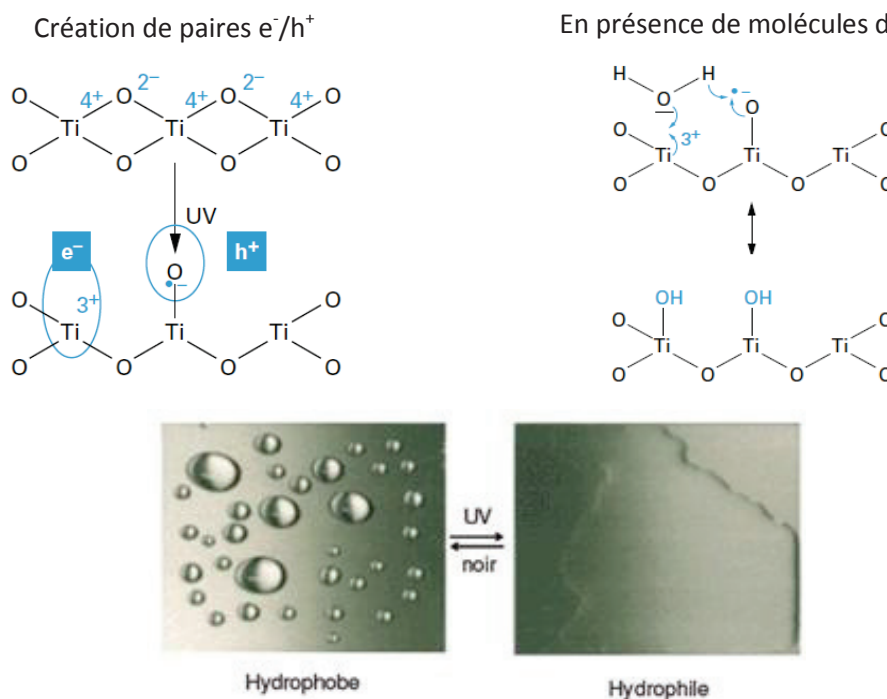


Figure I-3 Superhydrophilie photo-induite du dioxyde de titane - mécanisme et exemple sur un verre aux propriétés photocatalytiques contenant du TiO_2 ^[17,18]

I-A. 4. 4 Domaines d'applications de la photocatalyse du TiO_2

Les axes de recherches et les applications en photocatalyse du TiO_2 sont nombreux et variés. La liste qui suit est non exhaustive mais elle résume les principaux domaines d'application qui sont :

- *Le traitement de l'air extérieur et intérieur, son assainissement et sa désodorisation*^[19-22] : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain par élimination d'oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) ou dégradation de composés organiques volatils (COV) présents dans l'air intérieur
- *Le traitement de l'eau*^[23] : dégradation de polluants industriels (colorants, etc.), agricoles (pesticides, etc.) ou chimiques (résidus médicamenteux, composés chlorés, etc.) pour la purification et la potabilisation de l'eau
- *Les surfaces autonettoyantes et anti-buée*^[24,25] : applications sur des vitrages, murs, carrosseries de voiture, etc.
- *La destruction de micro-organismes*^[26,27] : destruction de virus, bactéries, champignons et inactivation de cellules cancéreuses^[28-31]

D'autres études ont montré l'efficacité de ce procédé dans la production d'hydrogène^[32,33] et la synthèse de composés organiques (en solution dans un solvant inerte par réaction d'oxydation^[34] ou de réduction^[35]).

Depuis les travaux précurseurs menés dans le début des années 1970, un intérêt important pour la photocatalyse du TiO_2 a ouvert la voie au développement d'un grand nombre d'applications. Les avantages de cette photocatalyse sont nombreux : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. Malgré une efficacité certaine de ce procédé sur des substrats principalement inorganiques (verres, aciers inoxydables, etc.), son application sur des substrats organiques et souples tels que les textiles et les papiers reste un enjeu important. Il est important que le choix de la technique d'immobilisation du photocatalyseur prenne en compte, entre autres, la fragilité et la dégradabilité de ce type de substrat. Il est ainsi primordial de protéger le substrat contre l'activité photo-induite du photocatalyseur.

I-A. 5 TiO_2 supporté sur des substrats organiques

L'utilisation du dioxyde de titane dans de nombreuses recherches scientifiques et pour de nombreux produits commercialisés prouve l'efficacité certaine de ce semi-conducteur comme photocatalyseur. Il peut être déposé sur des substrats sous différentes formes (poudre, film, etc.) et suivant différentes techniques d'immobilisation. Par ailleurs, le substrat sur lequel le TiO_2 est déposé peut se présenter sous différentes formes, souple ou rigide, organique ou inorganique. Le problème de la protection du substrat, lorsque celui-ci est organique, vis-à-vis de l'activité photo-induite du TiO_2 , est devenu un réel enjeu et différentes solutions ont été proposées.

I-A. 5. 1 Techniques de préparation de TiO_2 supporté

Il existe deux principales méthodes d'immobilisation du TiO_2 sur substrat. La première est l'imprégnation du substrat dans une suspension de particules de TiO_2 synthétisées au préalable selon différentes techniques. La seconde consiste à synthétiser des particules de TiO_2 *in situ* sur le substrat.

Le TiO_2 peut être synthétisé sous forme de poudre (en suspension ou non) ou sous forme de film (ou « couche mince ») supporté. Les poudres de TiO_2 sont synthétisées suivant différentes méthodes. La méthode de précipitation consiste à faire précipiter une solution basique (NaOH , NH_4OH , urée)^[36] en présence d'un précurseur de titane (TiCl_3 ou TiCl_4)^[37,38] puis une étape de calcination s'ensuit afin de cristalliser l'oxyde. La méthode hydrothermale ou solvothermale consiste à réaliser une réaction

chimique en milieu aqueux ou organique (dans le méthanol ou le toluène par exemple) à partir de précurseurs tels que le TTIP (tétra-isopropoxyde de titane) ou TiOSO_4 ^[39,40].

Enfin, la technique sol-gel est aussi régulièrement utilisée pour synthétiser des matériaux à base de TiO_2 . De façon générale, c'est une méthode qui peut être utilisée pour l'élaboration de matériaux inorganiques ou hybrides (organiques-inorganiques) comme des verres monolithiques, des films minces ou encore des nano-poudres. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsqu'un précurseur est mis en solution aqueuse : il y a alors hydrolyse des groupements alkoxy puis condensation des produits hydrolysés conduisant ainsi à la gélification du système. Le gel obtenu est ensuite déposé sur un substrat puis séché et/ou calciné à différentes températures. Dans le cas de la synthèse du TiO_2 , ce sont généralement des précurseurs inorganiques de type alkoxydes métalliques^[41], tel que le tétraéthoxyde de titane (TEOT).

Néanmoins, afin d'éviter cette étape de synthèse, des poudres de TiO_2 peuvent être utilisées sous forme de photocatalyseurs commerciaux libres ou en suspension comme, par exemple, les poudres Aeroxide TiO_2 P25 (Evonik), TiO_2 Kronos vlp 7001, etc.

Une fois synthétisées ou obtenues commercialement, les particules de TiO_2 sont mises en suspension ou intégrées dans un liant avant d'être déposées en surface des substrats via différentes techniques ^[42,43] comme, entre autre, le dip-coating, le spin-coating ou encore la pulvérisation.

Les autres techniques d'immobilisation de TiO_2 sur substrat consistent à synthétiser un film (ou couche mince) de TiO_2 *in situ*. Ces méthodes regroupent l'étape de synthèse et l'étape de dépôt. Parmi ces méthodes, il y a la méthode dite de « dépôt par voie vapeur chimique » (CVD = Chemical Vapour Deposition) qui est l'une des techniques importantes de synthèse de films d'oxydes dans l'industrie. Elle utilise comme matière première un précurseur transportable sous forme de vapeur dans un courant de gaz neutre (O_2). Le précurseur se décompose en formant du TiO_2 qui se dépose sur le substrat. D'autres méthodes peuvent être citées comme la technique PVD, le traitement hydrothermal ou l'anodisation. ^[44]

En conclusion, il existe plusieurs méthodes de synthèse et de dépôt des couches minces de TiO_2 sur substrat. Les méthodes CVD, PVD et anodisation sont dites *in situ* car le photocatalyseur TiO_2 est synthétisé au cours du dépôt. L'inconvénient de ces méthodes est la faible tenue mécanique du TiO_2 en surface des différents substrats utilisés. Les autres méthodes correspondent à la fixation après synthèse de particules de TiO_2 cristallisées suivi d'un dépôt par dip-coating ou spray. Les particules de TiO_2 préalablement synthétisées (par méthodes hydrothermales/solvothermales, sol-gel ou oxydation/hydrolyse du TiCl_4) ou obtenues par voie commerciale, peuvent être en suspension ou

intégrées dans une matrice avant d'être déposées en surface des substrats (dip-coating, pulvérisation, etc.). Cette méthode d'immobilisation est largement employée pour déposer des particules de TiO_2 sur une grande variété de substrats polymériques car le séchage du dépôt se fait généralement à basse température. Quelle que soit la méthode utilisée, le paramètre indispensable à prendre en compte lors du choix de la technique d'immobilisation est l'adhérence du photocatalyseur sur le substrat qui doit être optimale afin de maximiser les réactions à l'interface photocatalyseur/électrolyte. Par ailleurs, le procédé de dépôt du photocatalyseur doit être adapté à la nature du substrat utilisé.

I-A. 5. 2 Nature du substrat

Les domaines d'utilisation du TiO_2 étant nombreux et variés, différents types de substrat peuvent être choisis en fonction du secteur d'application. Dans la littérature, il existe une grande diversité de substrats inorganiques, comme le verre^[45-48], les wafers de silicium^[49], la mousse de nickel^[50], l'acier^[51], les zéolithes^[52] (etc.), ou organiques comme les tissus naturels^[24] ou synthétiques^[53], les fibres textiles^[24,54], le papier^[55], le plastique^[56], le béton^[57] (etc.).

Parmi les substrats organiques, l'application de la photocatalyse sur les textiles a connu un essor important. Plusieurs brevets, majoritairement issus du Japon ou de Chine, ont été déposés concernant des propriétés de désodorisation^[58,59] par exemple. Par ailleurs, plusieurs grands groupes tels que Porcher^[60], Milliken^[61], Toray^[62], Saint-Gobain^[63], Ahlstrom^[64], Bluestar^[65] ou Solvay^[66] se sont intéressés aux textiles photocatalytiques. La plupart des innovations brevetées consistent à intégrer des nanoparticules de TiO_2 sous forme d'additifs lors de la production des fils synthétiques ou directement dans les enductions ou les apprêts². Par ailleurs, de nombreuses études ont porté sur l'application de TiO_2 en surface de différents substrats polymériques (textiles ou papiers). Pour exemple, Zhiyong *et al.* ont déposé une suspension de particules TiO_2 commerciales (Evonik P25) en surface de différents substrats organiques tels que le parylène^[67] ou le polyéthylène^[43]. Tan *et al.*^[68] ont également déposé du TiO_2 en surface d'un coton à partir d'un hydrosol de TiO_2 . Par ailleurs plusieurs études^[69-73] ont porté sur l'application de nanoparticules de TiO_2 commerciales en surface de substrats cellulosiques (papiers). L'immobilisation de nanoparticules de TiO_2 commerciales en surface des papiers a été réalisée via l'utilisation de liants organiques (polyacrylamide, polyamine, etc.)^[71-73] ou de silice^[69,70] afin d'augmenter la charge massique en TiO_2 déposé et sa dispersion.

Néanmoins, l'application du TiO_2 sur ce type de substrat organique amène à différentes problématiques peu prises en compte telles que:

² L'apprêt est un traitement de finition sur textile

- Assurer la bonne tenue mécanique des nanoparticules de TiO_2 sur le substrat afin d'éviter tout relargage dans l'environnement. Par exemple, Kaegi *et al.*^[74] ont remarqué la présence de nanoparticules de titane, pour la plupart enrobées d'une matrice organique, dans les eaux de pluie venant des peintures des façades extérieures.
- Préserver la flexibilité des substrats organiques
- Travailler à faibles températures à cause des températures de fusion des polymères qui sont relativement basses (*i.e.* inférieures à 300°C)
- Protéger le substrat organique face à l'activité photo-induite du TiO_2 . En effet, différentes études ont mis en évidence la dégradation, sous illumination, des substrats sur lesquels du TiO_2 était introduit, se traduisant par un jaunissement du substrat, l'apparition de craquelures ou encore l'apparition de cavité autour des particules de TiO_2 ^[75]

I-A. 5. 3 Protection du substrat vis-à-vis de l'activité photo-induite du TiO_2 : utilisation de la silice

Des liants inorganiques et des matrices sont souvent employés afin d'éviter la dégradation des substrats organiques due à l'ajout d'un photocatalyseur tel que le TiO_2 ^[76]. Par exemple, Kananen *et al.*^[77] ont utilisé une couche protectrice de polyuréthane à la surface du substrat pour éviter sa dégradation par les couches de TiO_2 P25 (Evonik)^[77]. Sanchez *et al.*^[78] ont quant à eux déposé une couche de silice sur un substrat PET afin de le protéger de l'activité photo-induite du TiO_2 qu'il supporte. Le choix de la silice comme couche protectrice s'avère judicieux car elle ne risque pas d'être elle-même dégradée par le TiO_2 ^[24,79]. De plus, la silice a majoritairement été utilisée pour les propriétés suivantes : inertie chimique, résistance mécanique, résistance aux UV, transparence, facilité de mise en œuvre, faible coût. Sa présence serait également bénéfique pour l'activité photocatalytique^[80-82]. En effet, l'ajout de silice aurait trois impacts majeurs: l'augmentation de la surface spécifique au voisinage du photocatalyseur, l'accroissement de l'acidité de surface et l'amélioration de la dispersion des particules.

La silice peut être introduite principalement de deux manières : sous forme de colloïde ou de sol (à travers la chimie sol-gel). Les solutions colloïdales utilisées sont souvent commerciales. Pour exemple, Yuranova *et al.*^[24] ont inséré des particules commerciales de SiO_2 dans un sol de TiO_2 , synthétisé par hydrolyse acide du TTIP. Ils ont pu mettre en évidence une meilleure activité photocatalytique lorsque le TiO_2 était mixé avec la silice. En effet, la silice favoriserait le contact du polluant avec le photocatalyseur. Par ailleurs, les sols de silice peuvent être synthétisés par l'hydrolyse d'un alcoxyasilane type $\text{Si}(\text{OR})_4$ obtenant ainsi un réseau totalement inorganique. Pakdel *et al.*^[54] ont réalisé un revêtement photocatalytique $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ par mélange d'un sol de silice (synthétisé

par hydrolyse acide de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)) et d'un sol de titane (synthétisé par hydrolyse acide du TTIP). Le mélange de ces deux sols a permis d'obtenir une matrice mixte, dont le motif est composé de liaisons Si-O-Ti, qui a ensuite été déposée sur des fibres de laine ou de coton. Les résultats des tests photocatalytiques ont montré que l'apport de la silice permettait d'augmenter les propriétés auto-nettoyantes de la laine et du coton. Selon cette étude, l'amélioration des propriétés photocatalytiques avec l'apport de la silice serait liée à une super-hydrophilie accrue ainsi qu'à l'acidité de surface qui augmenterait avec la présence de liaisons Si-O-Ti.

Une autre voie de synthèse des films composites consiste à insérer des particules de titane déjà cristallisées dans une matrice de silice. Goncalves *et al.*^[83] ont formé une première couche de silice amorphe, protectrice et compatibilisante, autour de fibres cellulosiques. Celles-ci ont ensuite été immergées dans une suspension aqueuse de TiO₂ cristallisé. Ils indiquent que la résistance des fibres face aux réactions photocatalytiques est visible à l'œil nu avec le non jaunissement du matériau même après plusieurs semaines d'exposition à la lumière solaire. Les particules de titane peuvent également être directement ajoutées au sol de silice. Meija *et al.*^[84] ont synthétisé un sol de silice inorganique dans lequel ils ont inséré des particules commerciales de TiO₂ P25 (Evonik) et qu'ils ont par la suite déposé sur un substrat polyester. L'objectif de cette étude était de piéger les particules de TiO₂ dans la porosité du sol de silice, afin que cette dernière serve de liant entre les particules tout en protégeant le substrat organique. Les résultats des tests photocatalytiques ont mis en évidence une activité photocatalytique et une protection du substrat revêtu. Des travaux avec des résultats similaires ont été menés par l'auteur sur un substrat polyamide (Nylon®)^[85].

Par ailleurs, la silice peut être modifiée pour apporter la flexibilité nécessaire à une application sur des substrats organiques souples (tels que les textiles et les papiers). Par voie sol-gel, des précurseurs mixtes tels que les organo-alcoxysilanes ($R'_{(4-x)}Si(OR)_x$ avec $3 > x > 1$) peuvent être utilisés afin d'apporter des fonctions organiques qui sont liées de façon covalente à un réseau silicaté (présence de liaison Si-C)^[86].

D'après les données de la littérature, la silice est largement utilisée pour la protection des substrats organiques lorsqu'ils contiennent du TiO₂. Par ailleurs, la silice est aussi un excellent liant lorsque le TiO₂ est introduit sous forme de poudre. C'est donc un matériau qui permet d'allier protection du substrat et tenue mécanique du photocatalyseur sur le substrat. Cependant, malgré des études qui montrent un accroissement de l'activité photocatalytique avec l'ajout de la silice, il est crucial que les sites actifs du TiO₂ ne soient pas inhibés par la silice.

Afin de palier les agressions des pollutions intérieures et extérieures subies par les textiles et papier utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction, la photocatalyse du TiO_2 s'est avérée une technique de choix. Ce procédé efficace permet de conférer des propriétés autonettoyantes et dépolluantes via l'immobilisation de TiO_2 en surface des substrats textiles et papier. Il existe différentes voies de synthèse du TiO_2 . Les techniques de synthèse *in situ* (PVD, CVD, etc.) impliquent une très faible tenue mécanique des particules de TiO_2 en surface de substrats. C'est pourquoi l'utilisation de particules de TiO_2 déjà cristallisées sous forme de poudre s'avère une alternative intéressante. Par ailleurs, afin de protéger les substrats organiques et de permettre une adhérence optimale à ce substrat, les particules de TiO_2 peuvent être intégrées dans un liant, comme la silice qui, selon la littérature, présente de nombreux avantages (inertie chimique, résistance mécanique, résistance aux UV, transparence, facilité de mise en œuvre, faible coût). Cette silice peut être synthétisée par chimie sol-gel qui est préférentiellement choisie comme technique de synthèse. En plus de permettre une synthèse à de faibles températures, cette technique présente les avantages d'être peu coûteuse et faiblement polluante. Néanmoins, l'intégration des particules de TiO_2 dans un liant ne doit pas empêcher le contact photocatalyseur/polluant, essentiel pour une activité photocatalytique optimale. Afin de s'en assurer, des caractérisations de l'activité photocatalytique et des caractérisations de surface peuvent être entreprises tout au long de l'optimisation du protocole de synthèse.

Partie I-B Caractérisation des propriétés photocatalytiques de matériaux à base de TiO_2

Afin de prouver l'activité photocatalytique des matériaux à base de TiO_2 supporté il est important de mettre en place un test fiable et efficace. Dans cette partie un état de l'art des différents tests utilisés pour tester l'activité photocatalytique est exposé. Les principes de ces tests, issus des données de la littérature ont été détaillés et comparés avec les principes des tests photocatalytiques normés, ce qui permettra par la suite de faire un choix quand au test à appliquer dans le cadre de ce travail.

I-B. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux à base de TiO_2

La difficulté majeure à comparer des matériaux photocatalytiques réside dans la diversité des tests qui sont utilisés pour caractériser leurs propriétés photocatalytiques. Le principe de base de ces tests est l'étude de la dégradation d'un composé organique mis en contact avec le catalyseur, sous irradiation lumineuse. Or, les résultats dépendent de nombreux paramètres, tels que :

- La source lumineuse (type de lampe : gamme de longueurs d'ondes et intensité lumineuse)
- Le type de réacteur (matériau, volume, géométrie)
- Les conditions expérimentales (paramètres climatiques et environnementaux ; température, humidité)
- Le type et la famille du composé utilisé comme polluant, et les conditions d'utilisation (type de phase, volume et concentration initiale en polluant, etc.)
- La technique de mesure

Le Tableau I-1 rassemble quelques exemples bibliographiques d'études concernant la caractérisation des propriétés photocatalytiques sur différents matériaux. Il met en évidence la diversité des tests utilisés en fonction des différents paramètres cités ci-dessus.

Tableau I-1 Exemples de tests pour caractériser les propriétés photocatalytiques de matériaux composites à base de TiO₂

	<i>Polluants</i>	Echantillon à tester	Réacteur	Lampe	Technique de mesure	Remarques	références
Colorants	<i>Bleu de méthylène</i>	Particules TiO ₂ Evonik P25 (introduit à 2 g/L)	Réacteur cylindrique en Pyrex (volume 124 ml)	Lampe à vapeur de mercure 75 W (Toshiba SHL-100 UVQ-2)	Spectroscopie UV-Vis et mesure du carbone organique total	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 0,1x10 ⁻³ M Volume de solution de polluant : 50 mL	Zhang <i>et al.</i> ^[87]
	<i>Rhodamine B</i>	Films de TiO ₂ déposées sur différents substrats (verre, silicium, oxyde d'indium et d'étain) Surface testée : 2,5 x 2 cm ²	Réacteur cylindrique en verre	Lampe à vapeur de mercure haute pression à 500W placée à 12 cm du réacteur	<i>Non précisé</i>	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 10 ⁻⁵ M Volume de solution de polluant : 10 mL	Ma <i>et al.</i> ^[48]
	<i>Résazurine</i>	Film sol-gel de TiO ₂ déposé sur un film sol-gel de SiO ₂ préalablement déposé sur un substrat de verre Surface testée : 2 x 2 cm ²	<i>Non précisé</i>	Lampe à lumière noire (« BLB lamp ») avec une intensité de 4 mW/cm ² à 365 nm	Spectroscopie UV-Vis à barrette de diode (Hewlett Packard 8452 A)	<u>Test en phase adsorbée :</u> 10 mg de résazurine sont mélangés avec 0,4 g de glycérol et 4 g de solution aqueuse d'hydroxyethylcellulose à 1,5% en masse	Evans <i>et al.</i> ^[88]
	<i>Orange de méthyle</i>	Film sol-gel de TiO ₂ déposé sur un film sol-gel de SiO ₂ préalablement déposé sur un substrat de verre Surface testée : 32 cm ²	Réacteur avec une fenêtre en verre (4 cm de diamètre)	Trois lampes UV (Philips F/TL/6W/08) avec un maximum d'émission à 365 nm	Spectroscopie UV-Vis (UV-vis Perkin Elmer, Lambda 950)	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 7 mg/L Volume de solution de polluant : 50 mL	Arconada <i>et al.</i> ^[49]
		Film sol-gel de TiO ₂ déposé par dip-coating sur des substrats en verre <i>Surface testée non précisée</i>	<i>Non précisé</i>	Irradiation par des UV à 300 W (modèle de la lampe non précisé) placée à 8 cm de l'échantillon	Spectroscopie UV-Vis (modèle de l'appareil non précisé)	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 2,10 ⁻⁵ M Volume de solution de polluant : 25 mL	Eshaghi <i>et al.</i> ^[47]
Acides	<i>Acide stéarique</i>	Film sol-gel de TiO ₂ déposé par spin-coating sur des substrats en verres	Chambre climatique à température constante (25°C), débit d'air constant (6m ³ /h) et une humidité relative variant de 20 à 95%	Lampe germicide avec une intensité d'irradiation à 254 nm de 10 mW/cm ²	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	<u>Test en phase gazeuse :</u> Concentration initiale en polluant : 0,5 g d'acide stéarique dans 100 mL de chloroforme	Simonsen <i>et al.</i> ^[89]
	<i>Acide malique</i>	Film sol-gel de TiO ₂ sur substrats en verre	Volume : 100 cm ³ Fenêtre de 4 cm de diamètre en Pyrex Système de refroidissement filtrant les	Lampe de mercure à pression moyenne Philips HPK 125W	HPLC (Colonne Sarasep Car-H (300 mm x 7,8 mm) - Phase mobile : solution aqueuse d'acide	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 50 ppm à pH = 3	Guillard <i>et al.</i> ^[46]

		IR			sulfurique à 5,10 ⁻³ mol/L)		
<i>Acide salicylique</i>	Poudre de TiO ₂ synthétisée par chimie sol-gel	Réacteur composé d'un tube en quartz dans lequel est introduit l'échantillon en présence d'une solution d'acide salicylique barbotée avec de l'azote gazeux	16 lampes germicides (Sankyo Denki Co., Ltd.) avec une intensité mesurée au niveau de l'échantillon de 1,2 ± 0,2 mW/cm ² à 253,7 ± 0,8 nm	Spectroscopie UV-Vis (Hitachi, U-2001)	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 4 x 10 ⁻⁴ mol/L	Hu <i>et al.</i> ^[90]	
<i>Acide palmitique</i>	Couche de particules de TiO ₂ (avec un liant organique non précisé) déposée par dip coating sur un substrat en verre	Photoréacteur cylindrique en verre de 2,2 L pouvant contenir 5 échantillons (10 x 3 x 0,4 cm)	Six lampes tubulaires Philips TL 29D/16 09N UV sont placées à 2 mm des parois extérieurs du réacteur. Elles émettent entre 315 et 400nm avec un maximum à 365 nm et avec une irradiance de 10 W/m ²	Chromatographie GC-FID, GC-MS et HPLC	<u>Test en phase gazeuse :</u> 8 g/L dans une solution de chloroforme	Roméas <i>et al.</i> ^[91]	
<i>Acide formique</i>	Poudre TiO ₂ P25	Le réacteur est constitué de deux cylindres concentriques en Pyrex qui forment une région annulaire avec une fente de 1 mm, le cylindre intérieur a été mis sous vide et scellé (13 cm de long et 2 cm de diamètre à la base)	Douze lampes UV de 8 W (BLB de Corée, type F8T5BLB) placé en cercle autour du réacteur à une distance de 6 cm. L'intensité UV est de 2,5 mW/cm à 360 nm	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	<u>Test en phase aqueuse :</u> Une couche mince de 45 mg de TiO ₂ P25 est appliquée sur les parois intérieures du réacteur	Miller <i>et al.</i> ^[92]	
	Film sol-gel de TiO ₂ déposé par spin-coating sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain	Le réacteur est de forme rectangulaire en borosilicate (75 mm x 100 mm x 125 mm; Vitro Dynamics, Inc.)	Lampe UV BLB (General Electric, F15T8.blb, 15 W) placé à 7 cm du film de TiO ₂ Flux lumineux non précisé	Mesure du carbone organique total (COT)	<u>Test en phase aqueuse :</u> Concentration initiale en polluant : 60 ppm	Kim <i>et al.</i> ^[93]	
COVS	<i>Toluène</i>	Photoréacteur cylindrique en acier inoxydable (diamètre : 64 mm et longueur 530 mm – volume efficace : 1,44 L)	Lampe germicide 15 W avec un maximum d'intensité lumineuse à 254 nm et une lampe BLB 15 W avec un maximum d'intensité lumineuse à 365 nm	Chromatographie GC-FID	<u>Test en phase gazeuse :</u> Le flux de toluène entrant dans le photoréacteur varie entre 1 et 5 L/min avec une concentration initiale variant de 1 à 20 ppmv et une humidité relative entre 20 et 60%	Zhang <i>et al.</i> ^[94]	

Solides	<i>Benzène</i>	Film $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (particules TiO_2 P25 + nanoparticules de silice amorphe)	Réacteur cylindrique	Lampe mercure haute pression (HPK) 160 W	Chromatographie GC-FID	Test en phase gazeuse : Injection : 2 μL de benzène	Liu et al. ^[95]
	<i>BTEX</i>	Particules TiO_2 P25 en solution aqueuse à 5% (1,64g $\pm$ 5%) déposées sur un filtre en fibre de verre	Réacteur de 18,6 L dont la surface est recouverte d'un film en Teflon	Lampes UV 6W (Cole-Parmier) placées à 5 cm de l'échantillon. L'intensité lumineuse à 365 nm est de 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	Chromatographie GC-MS Et chromatographie ionique	Test en phase gazeuse : Mélange de polluants de concentrations initiales : $[\text{SO}_2] = 200 \text{ ppb}$ + $[\text{NO}] = 200 \text{ ppb}$ + $[\text{BTEX}] = 20 \text{ ppb}$	Ao et al. ^[96]
	<i>HAPs</i>	Couche de particules de TiO_2 (avec un liant organique non précisé) déposée par dip-coating sur un substrat en verre	Photoréacteur cylindrique en verre de 2,2L pouvant contenir 5 échantillons (10 x 3 x 0,4 cm)	Six lampes tubulaires Philips TL 29D/16 09N UV sont placées à 2 mm des parois extérieures du réacteur. Elles émettent entre 315 et 400 nm avec un maximum à 365 nm et avec un flux lumineux de 10 W/m^2	Chromatographie GC-FID	Test en phase adsorbée : Le polluant, le fluorentène, à une concentration de 6g/L dans de l'éther éthylique, a été déposé sur les échantillons par pulvérisation (système de Ecospray, Roth) (environ 1mg déposé)	Roméas et al.
	<i>Suies</i>	Film à base de TiO_2 P25 déposé par dip-coating sur substrat de verre	réacteur en téflon (volume 21 cm^3) avec une fenêtre en quartz (zone 7 cm^2)	Lampe de mercure 200W. L'échantillon est irradié à travers un filtre Pyrex Le flux de lumière sur la surface de l'échantillon mesuré est de 1,5 mW/cm^2 (300 nm $< \lambda < 400$ nm)	Chromatographie GC-FID ou par microscopie électronique à balayage (MEB)	Test en phase adsorbée : Un film de suie noire est déposé directement sur le film de TiO_2 par combustion de n-hexane	Lee et al.
	<i>Acides gras</i>	Films de TiO_2 sur un substrat de verre (Activ TM et P25)	<i>Non précisé</i>	Six lampes BLB 8 W placées à 10 cm de l'échantillon	Spectroscopie FTIR Angle de contact	Test en phase adsorbée : Acide stéarique déposé en phase adsorbée sur les films de TiO_2	Mills et al. ^[99]

I-B. 1. 1 Familles et types de polluants

De nombreux polluants modèles peuvent être utilisés pour caractériser les propriétés photocatalytiques d'un matériau. Le polluant peut être sous forme solide, liquide ou gazeuse selon le type de test. En effet, le test peut être réalisé en phase aqueuse, en phase gazeuse ou en phase adsorbée. Dans la littérature, les composés chimiques les plus utilisés comme polluants modèles sont entre autres: les colorants, les acides, les COV (composés organiques volatiles) et les solides. Des composés phénoliques peuvent être utilisés, notamment pour démontrer l'efficacité de matériaux photocatalytiques utilisés dans le traitement de l'eau.

Les colorants sont souvent utilisés pour caractériser le pouvoir autonettoyant d'un échantillon. Dans cette famille, les composés largement utilisés sont le bleu de méthylène^[25,100,101], l'orange de méthyle^[47,49,101], les colorants azoïques^[102], etc. Les tests utilisant des colorants sont généralement réalisés en phase aqueuse ou en phase adsorbée (le colorant est directement déposé sur l'échantillon à tester).

Les acides sont utilisés en phase aqueuse dans la plupart des cas. La disparition du polluant et l'apparition de produits de décomposition peuvent être suivies par des techniques simples telles que la chromatographie ou la spectroscopie infra-rouge. Parmi les acides les plus utilisés dans la littérature, il y a l'acide malique^[51], acide salicylique^[90], acide formique^[92], etc.

Les COV sont, quant à eux, utilisés pour des tests en phase gazeuse et souvent pour tester les propriétés dépolluantes dans l'air. Les COV principalement utilisés sont, entre autres, le chloroforme^[101], le formaldéhyde^[103], le toluène^[103], le benzène^[104], les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylène, Xylène), etc.

Enfin, d'autres composés chimiques solides peuvent être utilisés en phase adsorbée, tels que les suies^[105], les HAPs, les acides gras^[99], etc.

La liste de composés chimiques pouvant être assimilés à un polluant lors d'un test photocatalytique est donc large et variée. Par ailleurs, dans la littérature, les conditions initiales d'utilisation de ces composés, telle que la concentration, ne sont pas toujours précisées. Or, il a été démontré qu'à faible concentration, la vitesse de dégradation des polluants est proportionnelle à la concentration initiale en polluant puis tend vers un palier lorsque la concentration à l'équilibre augmente^[4] (Figure I-4).

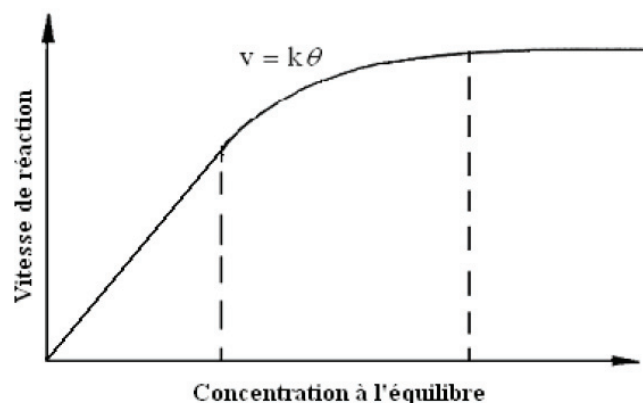


Figure I-4 Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre. Avec k la constante de cinétique de dégradation et θ le taux de recouvrement de la surface du substrat par le catalyseur^[4]

Ainsi, le type de polluant et le choix de la concentration initiale sont des paramètres importants à prendre en compte dans la comparaison des vitesses de réaction obtenues lors de différentes études.

I-B. 1. 2 Paramètres liés au catalyseur

Les propriétés et les caractéristiques des différents systèmes photocatalytiques, commerciaux ou de laboratoire, telles que la composition de surface, la structure cristalline (taille des cristallites), la rugosité ou encore la transmission UV, influent sur leur activité^[106]. Des études ont démontré que la diminution de la taille des cristallites diminuait la probabilité de recombinaison des paires électrons/trous^[107]. De plus, la forme cristalline du TiO_2 (anatase, rutile ou brookite) est importante pour comparer des activités photocatalytiques. Il a été montré que le TiO_2 anatase/rutile (80%/20%) Evonik P25 a une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule^[108]. L'interface anatase/rutile permettrait de diminuer les paires électrons trous (e^-/h^+) photogénérées et ainsi d'être plus actif que l'anatase seul^[109].

I-B. 1. 3 Réacteurs

Les types de réacteurs utilisés pour les tests photocatalytiques décrits dans la littérature sont variés. Les dimensions, le volume et la forme sont autant de caractéristiques qui les différencient les uns des autres. Par ailleurs, lorsque la lampe est placée à l'extérieur, une caractéristique importante à connaître est le type de matériau dont est composé le réacteur. C'est une information qui n'est pas toujours précisée dans les différentes études. En effet, le matériau peut filtrer certaines longueurs d'ondes provenant de la source lumineuse utilisée^[110] :

- Un réacteur de type quartz laisse passer tous les rayonnements UV (UV-A, UV-B, et UV-C) et visibles
- Un réacteur de type Pyrex absorbe tous les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 290 nm et ne laisse donc passer que les rayonnements UV-A, UV-B et visibles
- Un réacteur avec des filtres optiques « ex : corning 0,52 » absorbe toutes les radiations dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 340 nm ne laissant donc passer que les rayonnements UV-A et visibles

Or la vitesse de dégradation d'un composé organique dépend de la longueur d'onde (Figure I-5) :

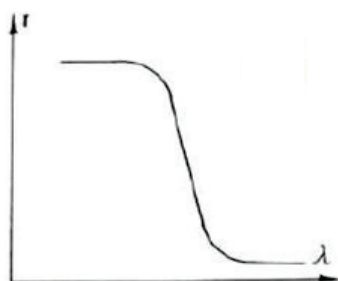


Figure I-5 Influence de la longueur d'onde (λ) sur la vitesse initiale de réaction (r)^[4]

C'est pourquoi une différence d'activité photocatalytique pour un même système et un même polluant peut simplement s'expliquer par le type de réacteur choisi.

I-B. 1. 4 Sources d'irradiation

Comme énoncé précédemment, pour permettre la création de groupements réactifs et ainsi la dégradation de composés organiques, le TiO_2 doit être irradié par une source lumineuse dont la longueur d'onde est inférieure ou égale à 387 nm (avec $E_g = 3,2$ eV), ce qui correspond à une irradiation dans l'ultra-violet. Dans la littérature, les sources lumineuses utilisées sont généralement des lampes d'irradiation UV artificielle émettant un maximum d'irradiation à 365 nm (UV-A) ou à 254 nm (UV-C). Parmi ces sources, il y a des lampes à mercure (haute ou moyenne pression), des lampes BLB (lampes à lumières noires), des lampes germicides, etc.

D'autres lampes peuvent être utilisées pour tester l'activité photocatalytique dans le domaine du visible, c'est le cas des Suntest®, des lampes Xénon ou des diodes. Certains auteurs utilisent directement l'illumination du soleil pour tester leur échantillon^[25]. De plus, des filtres optiques peuvent être insérés entre la lampe et le réacteur afin d'obtenir le type de rayonnement UV souhaité

[110]

Par ailleurs, dans la littérature, le flux lumineux (ou flux photonique) des lampes n'est pas toujours précisé. Il peut varier de 1 à plusieurs dizaines de mW/cm^2 . Or, comme pour la concentration initiale, à faible flux photonique, la vitesse initiale de dégradation d'un polluant est proportionnelle au flux irradiant puis tend vers un palier^[4,111] (Figure I-6).

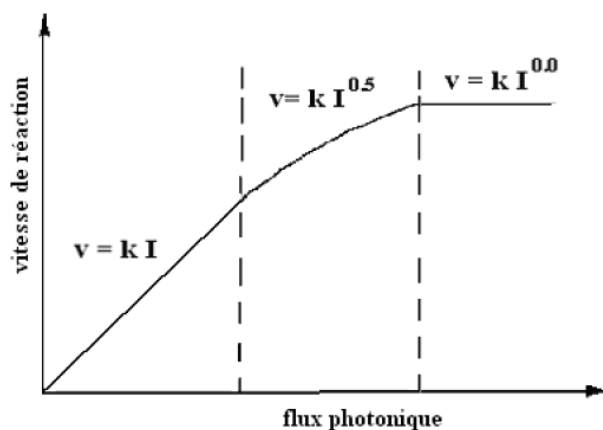


Figure I-6 Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation. Avec k la constante de cinétique de dégradation et I le flux photonique^[4]

I-B. 1.5 Techniques de mesure

Le choix de la technique de mesure permettant de déterminer la variation de la concentration d'un polluant au cours d'un test photocatalytique est adapté à la phase dans laquelle est analysé le polluant ou les produits de la réaction. Ainsi les principales techniques rencontrées dans la littérature sont des techniques de chromatographie (en phase liquide haute performance ou en phase gazeuse) et de spectroscopie (UV/VIS, fluorescence ou infra-rouge). Dans le cas de l'analyse par spectroscopie UV/VIS et FTIR ce n'est pas la concentration en polluant qui est directement suivie mais la disparition de la couleur au λ_{max} d'absorption d'un colorant dans le cas de l'UV/VIS et la disparition de groupements chimiques dans le cas du FTIR. Par ailleurs, d'autres techniques, comme la mesure de l'angle de contact ou encore la mesure du COT (carbone organique total) en fonction du temps d'irradiation permettent également de déterminer les propriétés photo-induites d'un échantillon.

I-B. 1.6 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont rarement précisées dans la description des tests photocatalytiques alors qu'ils peuvent impacter sur l'activité des systèmes photocatalytiques, majoritairement lorsque la réaction a lieu en phase adsorbée ou en phase gazeuse. Parmi ces paramètres, il y a le taux d'humidité environnant qui, en fonction de la nature du polluant, peut avoir un effet négatif ou positif sur les propriétés photocatalytiques d'un matériau^[112]. Il y a aussi l'influence de la température. Même si la majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites

variations de température car le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique, la diminution de la température peut parfois favoriser l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique et au contraire la défavoriser lorsque la température augmente au dessus de 80°C.

Il paraît difficile de comparer les propriétés photocatalytiques des différents matériaux recensés dans la littérature de par la variété des tests photocatalytiques référencés. Ils peuvent être réalisés en phases aqueuse, gazeuse ou adsorbée et il existe autant de types de tests qu'il y a de photoréacteurs, de lampes ou encore de polluants modèles à dégrader. Ceci explique que des méthodes standardisées pour l'évaluation de l'efficacité photocatalytique ont été mises en place pour pallier ces difficultés.

I-B. 2 Détermination de l'activité photocatalytique par des tests normés

Les normes aident les fabricants à développer et fournir des produits qui ont les caractéristiques définies souhaitées par leurs clients, tels que l'efficacité, la robustesse et l'apparence. Ainsi, pour l'industrie, les normes permettent de s'assurer que les produits sont concurrentiels, tandis que, pour le consommateur, elles assurent la qualité et la fiabilité des produits. Compte tenu de l'émergence d'un certain nombre de produits commerciaux basés sur la photocatalyse des semi-conducteurs, l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) a établi des normes permettant la détermination des performances de divers systèmes photocatalytiques pour les applications exposées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 Les tests normés ISO pour la caractérisation des performances des matériaux photocatalytiques ^[113-120]

Application	Test	Référence de la norme ISO	Titre de la norme ISO
Purification de l'air	Elimination de l'oxyde nitrique (NO)	ISO 22197-1 ^[113]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air — Partie 1: Élimination de l'oxyde nitrique »
	Elimination de l'acétaldéhyde	ISO 22197-2 ^[114]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air — Partie 2: Élimination de l'acétaldéhyde »
	Elimination du toluène	ISO 22197-3 ^[115]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air — Partie 3: Élimination du toluène »
	Elimination du formaldéhyde	ISO 22197-4 ^[116]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air — Partie 4: Élimination du formaldéhyde »
	Elimination du méthyle mercaptan	ISO 22197-5 ^[117]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air — Partie 5: Élimination du méthyle mercaptan »
Test auto-nettoyance	Photo-blanchiment du bleu de méthylène	ISO 10678 ^[118]	« Céramiques techniques — Détermination de l'activité photocatalytique des surfaces dans le milieu aqueux par dégradation du bleu de méthylène »
	Estimation de l'angle de contact de gouttelettes d'eau	ISO 27448 ^[119]	« Céramiques techniques — Méthode d'essai de la performance auto nettoyante des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs — Partie 1: Mesure d'angle de contact de l'eau »
photo-stérilisation	Etude de l'action antibactérienne	ISO 27447 : 2009 ^[120]	« Céramiques techniques — Méthodes d'essai relatives à l'activité antibactérienne des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs »

I-B. 2. 1 Tests normés ISO sur la purification de l'air

Les tests concernant l'estimation de la performance des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs pour la purification de l'air sont basés sur l'étude de l'élimination de différents

composés chimiques : l'oxyde nitrique, l'acétaldéhyde, le toluène, le formaldéhyde et le méthyle mercaptan. Ces COV aromatiques ou non, de plus ou moins faibles masses molaires, sont représentatifs des pollutions intérieures et extérieures.

Le type de photoréacteur est le même pour les cinq tests. Une lumière UV-A est utilisée pour illuminer, à travers une fenêtre en quartz ou en verre borosilicate, un échantillon de taille 5 cm x 10 cm et de 5 mm d'épaisseur. Le polluant est mélangé à l'air humidifié (humidité relative de 50% à 25°C). Les débits des différents courants de gaz sont gérés par des contrôleurs de débit massique et les flux de gaz d'entrée et de sortie sont réglés par une valve de prélèvement de gaz relié à un système d'analyse approprié. Le réacteur est construit à partir d'un matériau inerte aux UV et au polluant utilisé lors du test, tel que l'acier inoxydable, le plexiglas ou le PTFE. La Figure I-7, illustre le type de réacteur utilisé pour ces tests. Sur le schéma (a), le flux de gaz (contenant le polluant) est mis en contact avec l'échantillon de façon laminaire ; le gaz passe entre la surface de l'échantillon et la vitre du photoréacteur, il s'agit d'un flux léchant. Sur le schéma (b), le flux de gaz contenant le polluant passe à travers l'échantillon ; le flux est dit traversant.

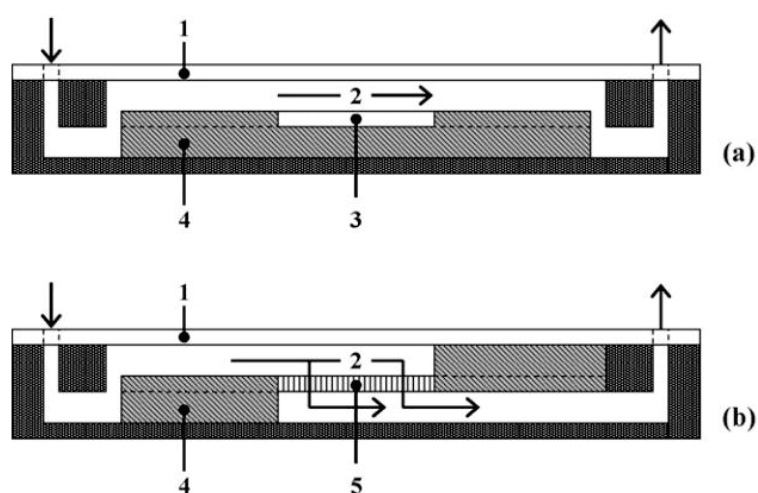


Figure I-7 Vue transversale du photoréacteur représentant un flux de gaz (a) léchant ou (b) traversant. Les composants sont: (1) une vitre, (2) le flux de gaz, (3) un échantillon plat, (4) des cales de réglage en hauteur et (5) un échantillon poreux

La performance de purification de l'air d'un matériau photocatalytique est définie par la vitesse de disparition du polluant gazeux à la sortie du réacteur.

Le principe de ces normes est simple et peu onéreux. Néanmoins, elles sont critiquables pour différentes raisons :

- Pour ce type de test, l'échantillon doit être non rugueux

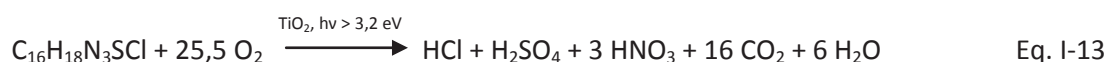
- Le flux de COV est laminaire, ce qui n'est pas représentatif du flux d'air ambiant (*i.e.* dans des conditions réelles) qui, lui, est turbulent
- Ces tests permettent l'estimation de l'efficacité photocatalytique d'un échantillon sur un seul polluant. Or dans les conditions réelles, l'air intérieur ou extérieur est constitué d'un mélange de polluants
- Le test est basé uniquement sur la diminution de la concentration du COV étudié et non sur sa minéralisation. De plus les intermédiaires ne sont pas étudiés

Ces tests sont donc peu représentatifs des conditions réelles dans lesquelles les produits seront utilisés. Afin de contourner cette problématique, un comité technique européen CEN/TC 386 « Photocatalyse » a été créé en juin 2008, à l'issue de travaux initiés en 2005 dans le cadre du projet *COST 540*. Ce comité est créé pour la mise en place de normes européennes sur la photocatalyse, en particulier pour la purification de l'air. La norme, en cours de validation concernant la purification de l'air (PWI00386001) nommée « Photocatalyse – Détermination de l'efficacité photocatalytique pour la réduction des oxydes d'azote - Partie 1 : Détermination au moyen d'un réacteur à flux continu » concerne un test utilisant un nouveau type de réacteur et un flux de gaz turbulent cette fois. Une autre norme européenne pour déterminer l'efficacité d'un réacteur photocatalytique autonome pour traiter l'air ambiant est aussi en cours de développement avec un test sur un mélange de polluants (acétaldéhyde, toluène, acétone, n-heptane et formaldéhyde).

I-B. 2. 2 Tests normés ISO sur l'estimation de l'auto-nettoyance

I-B. 2. 2. a) Test du bleu de méthylène

Historiquement, c'est en 1989 que Matthews a démontré la photo-minéralisation du bleu de méthylène (BM) ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) par un film d'oxyde de titane^[121] :



C'est la grande absorptivité molaire de cette molécule qui permet d'observer de façon claire sa décoloration lorsqu'elle est en présence d'un semi-conducteur sous illumination.

Le principe du test ISO repose sur l'étude de la variation de la concentration en BM par spectroscopie UV. Le type de système utilisé pour ce test est schématisé sur la Figure I-8. Il est composé d'un échantillon (avec un revêtement actif, généralement plat et de surface $10 \times 10 \text{ cm}^2$) sur lequel est fixé un cylindre en verre (de diamètre égal à 3 à 4,7 cm). L'échantillon est initialement traité par UV-A pendant 24 à 72h. Puis, 35mL d'une solution de BM à $[BM] = 10^{-5} \text{ M}$ sont ajoutés dans le cylindre

avant de recouvrir ce dernier par une vitre en verre transparente aux UV. Ce système est par la suite irradié avec des rayonnements UV-A ($1,0 \text{ mW/cm}^2$) sous agitation pendant 3h. Un prélèvement de la solution est fait toutes les 20 minutes puis analysé par spectroscopie UV/VIS pour suivre la variation de concentration du BM en fonction du temps d'irradiation. Une solution témoin à l'obscurité est réalisée en parallèle.

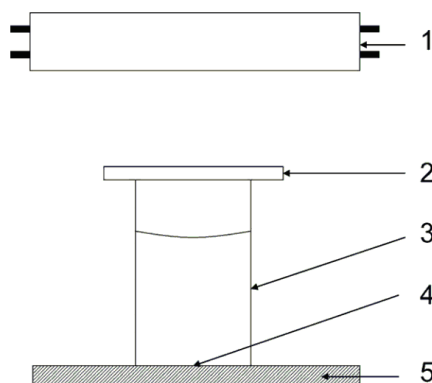


Figure I-8 Schéma du système utilisé pour le test ISO 10678:2010 comprenant: (1) une source d'irradiation UV, (2) une vitre en verre transparente aux UV, (3) un cylindre en verre, (4) la zone de l'échantillon testé et (5) l'échantillon testé

Ce test est simple et facile d'utilisation. Toutefois, il est important de noter que les résultats peuvent être remis en cause. En effet, il faut savoir que le photo-blanchiment du bleu de méthylène peut être dû à un processus de photosensibilisation du colorant dans lequel l'état électronique excité du colorant C^* transfère un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (SC) conduisant à la formation d'un radical oxydé $D^{\bullet+}$ qui est instable et capable de se décolorer (Eq. I-14):

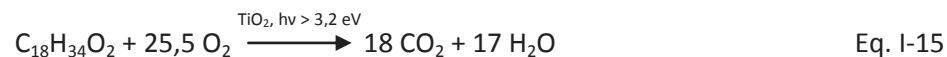


C'est un phénomène qui peut alors fausser l'estimation de l'activité photocatalytique d'un matériau et qui n'est pas pris en compte dans le test ISO présenté ci-dessus.

I-B. 2. 2. b) Mesure de l'angle de contact – Test ISO 27448

Une propriété importante d'un matériau auto-nettoyant à base d'un photocatalyseur est son hydrophilie (ou mouillabilité – cf annexe A-1) qui augmente sous irradiation. Ce phénomène est souvent appelé super-hydrophilie photo-induite (SHP). C'est en 1988 que cette caractéristique fût pour la première fois décrite par Kume et Nozu, qui travaillaient sur des films de titane déposés sur des substrats en verre. La première explication à ce phénomène était d'indiquer que la superhydrophilie était due à la dégradation des contaminations organiques hydrophobes en surface des films. Le principe du test ISO est basé sur cette explication. Il consiste à étudier la variation de

l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une couche d'acide oléique (composé organique) déposée sur un matériau photocatalytique, sous irradiation UV-A. La variation de l'angle de contact est alors due à la disparition de la couche d'acide oléique (Eq. I-16), amenant ainsi à un angle de contact θ inférieur à 5°:



Lorsque cet angle final est atteint, le matériau testé est considéré comme auto-nettoyant.

Selon Mills *et al.*^[122], cette norme devrait être modifiée sur certains points pour permettre une meilleure répétabilité et reproductibilité des résultats:

- Le volume de la goutte d'eau déposée pour mesurer l'angle de contact devrait être stipulé dans la norme
- Les conditions environnementales telles que la température ou l'humidité relative devraient être précisées dans la norme
- L'intensité d'irradiation des UV-A devrait être de 2 mW/cm² pour tous types d'échantillon
- L'angle de contact final devrait être inférieur à 10° et non 5°

Des normes ont été mises en place pour la quantification des performances de différents systèmes photocatalytiques. Elles peuvent néanmoins être remises en cause car elles sont peu représentatives des conditions réelles d'utilisation ou bien leur description ne permet pas d'obtenir des résultats répétables ou reproductibles.

Par ailleurs, l'état de l'art concernant les différentes méthodes pour tester l'activité photocatalytique a permis de suggérer un test qui sera utilisé pour caractériser l'activité photocatalytique des textiles sur lesquels seront immobilisées des particules de TiO₂. Pour l'optimisation de la fonctionnalisation des textiles, un test dit de « screening » permettra de suivre la variation de la concentration en acide formique dans une solution aqueuse sous irradiation UV. L'acide formique a été choisi comme polluant modèle, car c'est un composé chimique simple (contenant peu de liaisons organiques) qui est directement minéralisé sans générer de composés intermédiaires. Par ailleurs, la lampe et le réacteur utilisés peuvent être choisis de telle sorte que la longueur d'onde d'irradiation soit centrée à 365 nm. La technique d'analyse la plus adaptée au polluant modèle sélectionné est la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Partie I-C Contribution des techniques d'analyse de surface à la caractérisation des matériaux à propriétés photocatalytiques

I-C. 1 Principales techniques d'analyse de surface utilisées dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques

Afin d'optimiser le développement des matériaux à propriétés photocatalytiques et de mieux comprendre les mécanismes intrinsèques à ces propriétés qui sont obtenues en surface des matériaux, l'analyse de surface s'avère un outil de choix.

Les techniques d'analyse de surface sont, pour leur grande majorité, basées sur les interactions de photons, électrons ou ions avec la matière et l'analyse des résultats de ces interactions (émission de photons, d'électrons, d'ions)^[123]. Elles peuvent se distinguer selon deux grandes familles : techniques de microscopie et les spectroscopies. Les principales techniques utilisées dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques sont :

- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (ou SEM = Scanning Electron Microscopy)
- La Microscopie Electronique à Transmission (MET) (ou TEM = Transmission Electron Microscopy)
- La microscopie à force atomique (AFM = Atomic Force Microscopy)
- La spectroscopie photoélectronique induite par rayons X (XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
- La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS = Time-Of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry)
- La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR = Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy)

Les caractéristiques de ces techniques sont résumées dans le Tableau I-3 selon les caractéristiques suivantes :

- Source d'excitation de la matière
- Particules ou rayonnements détectés
- Profondeur d'information
- Type d'informations récoltées (élémentaires, moléculaires ou quantitatives)
- Possibilité de profil en profondeur ou d'imagerie
- Dégradation de l'échantillon

I-C. 1. 1 Techniques de microscopie

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy ») permet de produire des images en haute résolution (à des grossissements allant au moins jusque $\times 300000$) de la surface d'un échantillon en utilisant les interactions électrons-matière. Elle est souvent utilisée pour déterminer la morphologie de surface d'un revêtement et/ou son épaisseur, ou pour déterminer la taille et la forme de nanoparticules^[25,124]. Couplée à un détecteur de rayons X, elle permet aussi d'étudier la composition élémentaire en surface^[51].

La technique de microscopie électronique à transmission (MET ou TEM « Transmission Electron Microscopy ») a pour avantage de pouvoir combiner l'information obtenue dans l'espace réel en mode image avec l'information obtenue dans l'espace de Fourier (ou réciproque) en mode diffraction. Sa grande résolution permet d'atteindre l'échelle nanométrique, avec des grossissements variant de 10^3 à 10^6 . La nature de l'interaction électron-matière permet de coupler les études structurales ou morphologiques à des études de composition chimique (lorsque cette technique est utilisée avec une détection de rayons X (EDX) ou de perte en énergie des électrons (EELS)). Contrairement à l'analyse SEM, les échantillons analysés par TEM nécessitent une préparation particulière. Une méthode décrite par certains auteurs^[25,49,90] est le dépôt de l'échantillon (ou de fragments de l'échantillon) sur une grille de cuivre revêtue d'un polymère carboné. Cette technique a été utilisée dans certaines études pour étudier les propriétés microstructurales de nanoparticules de TiO_2 ayant des cristallinités différentes^[125].

Enfin, la microscopie à force atomique (AFM) s'avère un outil d'analyse très utile dans l'étude à l'échelle nanoscopique de surface des films minces. Couplée à d'autres techniques d'analyse de surface, elle renseigne sur la microstructure d'un dépôt, comme la rugosité, l'homogénéité ou encore la forme des particules^[49,89]. C'est néanmoins une technique qui nécessite un temps d'analyse plus long que les techniques SEM ou TEM.

Les techniques de microscopies (SEM, TEM et AFM) sont des techniques d'analyses de premier choix dans l'étude de la morphologie de surface. Néanmoins, la technique TEM nécessite une préparation minutieuse des échantillons et la technique AFM a un temps d'analyse plus long que les autres techniques de microscopie. Ceci explique que la technique SEM reste privilégiée pour le développement des matériaux à propriétés photocatalytiques.

I-C. 1. 2 Techniques de spectroscopie

La technique FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé à des longueurs d'ondes caractéristiques. Elle permet alors de mettre en évidence la présence de groupements chimiques et ainsi de déterminer la structure chimique d'un matériau ^[48,49,89,126-129]. Sa profondeur d'information est plus grande que celles des techniques XPS et ToF-SIMS considérées comme étant des techniques d'analyse d'extrême surface (Tableau I-3).

La technique XPS est une technique de référence dans la détermination de la composition atomique de l'extrême surface d'un échantillon car la profondeur d'information est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Elle permet de détecter tous les éléments (sauf H et He) avec une limite de détection de l'ordre de 0,1 % atomique. C'est en effet une technique semi-quantitative qui permet de connaître les proportions relatives (pourcentages atomiques) des éléments présents en surface d'un échantillon. De plus, l'étude approfondie des spectres XPS permet de connaître l'environnement chimique de ces éléments en mettant en évidence les liaisons chimiques entre les éléments présents en extrême surface des échantillons.

La technique ToF-SIMS est une méthode d'analyse de surface donnant des informations sur la structure chimique via la détection d'ions atomiques et moléculaires en fonction de leur m/z (analyse en masse) suite à un bombardement d'ions primaires. C'est une technique d'analyse d'extrême surface dont la profondeur d'information correspond aux premières couches atomiques. Elle est plus sensible à l'extrême-surface que la technique XPS et a une limite de détection plus basse (ppm voire ppb). Cette technique d'analyse donne une information moléculaire (fingerprinting) mais ses résultats sont difficiles à quantifier (problème d'effets de matrice). L'intérêt de cette dernière technique d'analyse est d'apporter des informations complémentaires à celles pouvant être observées par XPS ou par microscopie:

- Analyse plus en extrême surface
- Imagerie chimique (et moléculaire) complémentaire à l'imagerie microscopique
- Identification plus aisée des fragments moléculaires
- Identification d'une contamination en extrême surface

Les techniques de spectroscopie XPS, ToF-SIMS et FTIR sont utiles dans la détermination de la structure chimique d'un échantillon. La particularité des techniques XPS et ToF-SIMS est leur profondeur d'information qui les définit comme des techniques d'analyse d'extrême surface.

Dans la section suivante, un état de l'art sera fait concernant l'utilisation des techniques de microscopie et de spectroscopie dans le contexte de matériaux à propriétés photocatalytiques.

I-C.1 Contribution de la microscopie électronique à balayage dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques

La technique SEM, a souvent été utilisée pour la caractérisation de matériaux à propriétés photocatalytiques, et différentes études ont démontré l'intérêt de cette méthode d'analyse de surface dans ce contexte spécifique.

Ding *et al.*^[25] ont étudié l'intérêt d'une matrice sol hybride (organique/inorganique) contenant des particules de TiO₂ Evonik P25 pour former un dépôt homogène. Leur analyse SEM a démontré que la partie organique de la matrice était dégradée sous illumination UV par les particules de TiO₂. Cette information est traduite par la création de microfissures observables par SEM après irradiation. Dans la même optique, Hu *et al.*^[50] ont étudié l'influence d'un traitement thermique lors de la synthèse d'un dépôt contenant du TiO₂. L'observation par SEM a permis de mettre en évidence un changement de morphologie de la surface du film: après chauffage à 550°C, le film devenait rugueux alors qu'il apparaissait lisse avant chauffage. Tada et Tanaka^[124] ont aussi utilisé cette technique de microscopie pour étudier l'influence du sens d'irradiation lors de la détermination de l'activité photocatalytique d'un dépôt. Enfin plusieurs auteurs ont choisi la technique SEM comme outil afin d'estimer la taille et la forme des particules de TiO₂ contenues dans un film sol-gel et suivre leurs évolutions après différents traitements (thermiques, etc.)^[47].

La technique EPMA étant la combinaison de la technique SEM avec l'analyse EDX (Rayons X), elle est aussi utilisée dans certaines études. Fernandez *et al.*^[51] ont étudié l'influence du substrat sur la morphologie des dépôts. Après avoir déposé un film sol-gel de TiO₂ sur trois substrats différents (verre, quartz et acier), les observations SEM ont montré que la morphologie du dépôt variait selon la nature du substrat : sur du quartz ou du verre, la surface semble granuleuse tandis que sur l'acier, la surface du dépôt présente des fentes. Le couplage du SEM avec l'EDX leur a permis de mettre en évidence la présence de Cr et de Fe issus des substrats en surface du dépôt (éléments qui ont tendance à diminuer l'activité photocatalytique du dépôt car ils occupent les sites d'oxydo-réduction).

Tableau 1-3 Caractéristiques des principales techniques d'analyses de surface (techniques de microscopie et spectroscopies) utilisées dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques^[123]

Techniques	Technique de microscopie			Spectroscopies		
	SEM/EDX	TEM	AFM	XPS	ToF-SIMS	FTIR
Excitation	Electrons	Electrons	Mécanique	Photon X (anticathode Al ou Mg)	Ions primaires	Photons infra-rouge
Détection	Electrons rétrodiffusés Electrons secondaires Photons X (si EDX)	Electrons transmis Photons (si EDX)	Force d'interaction entre l'échantillon et une pointe	Photoélectron + électrons Auger	Ions secondaires	Photons infra-rouge
Profondeur d'information	Electrons secondaires < 10nm Electrons rétrodiffusés 100-500 nm Photon X ≈ 1 µm	< 100 nm (épaisseur de l'échantillon)	Variable selon le mode	Quelques nm à 10 nm	1 à quelques monocouches	Variable suivant l'appareillage
Types d'informations (élémentaires, moléculaires ou quantitatives)	Contraste topographique : par détection des électrons secondaires Contraste chimique : par détection des électrons rétrodiffusés Informations élémentaires (sauf H, He, Li, Be et B) et quantitative : par détections des photons X (EDX)	Informations structurales Informations élémentaires (sauf H, He, Li, Be et B) et quantitative : par détections des photons X (EDX ou EELS)	Informations sur la topographie de surface seulement	Informations élémentaires et semi-quantitatives Informations sur les liaisons chimiques (déplacements chimiques)	Informations élémentaires, moléculaires et semi- quantitative (mais difficilement car effet matrice)	Informations élémentaires, moléculaires et quantitatives
Profil en profondeur	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non
Imagerie	Oui Contraste topographique (résolution ≈ 1nm) Contraste Chimique (résolution ≈ 1µm) Images X	Oui (résolution atomique)	Oui (résolution atomique)	Oui (résolution latérale ≈ 10 µm)	Oui (résolution latérale ≈ 0,1 µm - selon la source)	Oui (résolution latérale ≈ 10 µm)
Dégradation de l'échantillon	Non (sauf échantillons fragiles, nécessite alors un travail à basse température)	Non (sauf échantillons fragiles, nécessite alors un travail à basse température)	Possible	Non (en général)	Oui (faible)	Non

I-C. 2 Contribution des techniques de spectroscopie dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques

I-C. 2.1 Contribution de la spectroscopie XPS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques

Dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques, certains auteurs^[50,104,124] ont utilisé cette technique d'analyse pour déceler d'éventuelles contaminations sur leurs échantillons. Fernandez *et al.*^[51] ont déposé un film de TiO₂ sur différents substrats (verre, acier ou quartz). Après chauffage (400°C), les résultats des analyses XPS montrent la présence, en extrême surface, de sodium et de silicium lorsque le substrat est du verre et de chrome et de fer lorsque le substrat est l'acier. De même, les auteurs Tada et Tanaka^[124] ont montré par analyses XPS la diffusion de sodium dans un film de TiO₂ lorsque le substrat est un verre sodocalcique. Dans ces deux études, les auteurs ont démontré la présence de contamination provenant du substrat dans le film de TiO₂. Cette technique d'analyse a par ailleurs permis à Ding *et al.*^[25] de montrer qu'après illumination d'un revêtement contenant des particules de TiO₂ dans une matrice hybride, la concentration relative en carbone diminuait. Enfin, Eshaghi *et al.*^[47] ont démontré à l'aide de cette technique l'absence de contamination en surface d'un film sol-gel de dioxyde de titane déposé par dip-coating sur un substrat en verre.

Cette technique d'analyse permet aussi d'avoir un profil de concentration de chaque élément présent dans le dépôt. Hu *et al.*^[50] ont montré à l'aide d'un profil de concentration du nickel (provenant du substrat) dans leurs échantillons que le chauffage permettait de réduire la concentration en nickel qui diminuait l'activité photocatalytique du film de TiO₂.

En plus d'être une technique d'analyse élémentaire et semi-quantitative, l'XPS permet également d'identifier l'environnement chimique de chaque atome et donne ainsi accès à la structure chimique en surface de l'échantillon analysé. Les environnements chimiques des éléments présents en surface des échantillons peuvent en effet être déterminés via l'énergie de liaison des pics constituant un spectre XPS. Pour ce faire, l'interprétation de ces données XPS dépend de la pertinence de la méthode de calibration³ des spectres.

► Choix de la calibration dans la littérature

Chaque spectre est recalibré sur une énergie de référence en raison de l'effet de charge en surface des échantillons correspondant à un potentiel positif qui est variable selon la nature plus ou moins

³ Dans ce manuscrit, c'est le terme « *calibration* » qui a été choisi alors que certains privilégient l'utilisation du terme « *étalonnage* »

isolante de l'échantillon et qui diminue l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Cette calibration est typiquement faite sur le pic C1s caractéristique des électrons de cœur du carbone, plus précisément sur la composante C-C/C-H, considérant que ce pic est soit caractéristique de la composition chimique (polymères) soit caractéristique d'une contamination hydrocarbonée présente en surface des solides à haute tension superficielle (métaux, oxydes, céramiques). L'étude de Swift^[130] a montré que l'énergie de cette composante peut varier entre 284,6 et 285,2 eV. Cet écart d'énergie de 0,6 eV est suffisamment important pour induire des erreurs d'interprétation des résultats. Afin d'illustrer cette variation d'énergie, plusieurs études où la composante hydrocarbonée du pic C1s est utilisée pour la calibration des spectres XPS sont présentées dans le Tableau I-4. Il est mis en évidence que l'énergie de liaison de la composante C-C/C-H sur laquelle est faite la calibration varie de 284,4 à 285 eV. Cette variation d'énergie de liaison est due aux choix des tables utilisées par chaque auteur.

Il est toutefois également possible de calibrer le spectre XPS selon d'autres énergies de références que celles correspondant à la composante C-C/C-H du carbone. Leprince-Wang^[131] et Majumdar *et al.*^[132] ont ainsi calibré leurs spectres XPS sur le pic Si2p centré à 99 eV (correspondant au substrat de silicium, support de leur échantillon, lorsque celui-ci est visible) tandis que Li *et al.*^[104] ont calibré leurs spectres XPS selon le pic Si2p centré respectivement à 103,4 eV et 103,3 eV (correspondant au silicium de type SiO₂). Enfin Koshizaki *et al.*^[133] ont calibré leur spectre XPS soit sur le pic Al2p à 74,4 eV (correspondant à l'aluminium de l'oxyde Al₂O₃) soit sur le pic Mg2p à 50,8 eV (correspondant au magnésium de l'oxyde MgO). Cela peut être judicieux si la composante C-C/C-H du pic C1s est difficile à identifier, par la présence de liaison C-Si par exemple. En effet, les énergies de liaisons des composantes C-C/C-H et C-Si sont très proches ce qui ne facilite pas la calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s.

Tableau I-4 Références bibliographiques sur les méthodes de calibration pour l'interprétation des résultats des analyses XPS de matériaux à propriétés photocatalytiques

Références	Contexte de l'étude	Informations sur l'instrument XPS	Choix de la calibration
<i>O'Hare et al.</i> ^[134]	Développement d'une méthodologie de décomposition du pic Si2p issu de l'analyse XPS de : • Deux polysiloxanes commerciaux • Un PDMS (grande masse moléculaire) • Une résine A (D0.14-TT0.86) • Une résine B (M0.47-Q0.53)	Spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra; Source monochromatique Al K α ; Puissance nominale de 300W; Energie de 160 eV ou 20 eV (pour les niveaux de cœur); Temps d'acquisition de 3,6min; Analyse des résultats avec le logiciel CasaXPS	Calibration du spectre sur la composante C-Si du pic C1s à 284,48 eV
<i>Alexander et al.</i> ^[135]	Etudier l'environnement chimique du silicium dans des dépôts formés à base de plasma HMDSO (hexaméthyl-disiloxane)/O ₂ par XPS	Spectromètre Kratos analytical Axis 165 Source monochromatique Al K α Angle de détection: 90°	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,4 eV
<i>Heo et al.</i> ^[136]	Préparation de films SiOC à faible constante diélectrique sur des substrats de silice (type p 100) par plasma radio fréquence (13,56 MHz) ICP PECVD avec un précurseur organosilicate contenant des méthyles (bis-triméthylsilylméthane (BTMSM, C ₇ H ₂₀ Si ₂))	Spectromètre Sigma probe, ThermoVG	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,9 eV
<i>Leprince-Wang</i> ^[131]	Etude par XPS de couches de TiO ₂ sur des substrats de silicium	Le spectrophotomètre est équipé d'un analyseur d'énergie d'électrons hémisphérique de 30 cm de diamètre et d'une source monochromatique Mg-K α X-Ray (hv = 1253,6 eV) La résolution des spectres généraux est de 0,8 eV	Calibration du spectre sur Si2p à 99 eV (substrat) ou sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV lorsqu'on ne voit pas le substrat
<i>Ding et al.</i> ^[25]	Développement de revêtements nanocomposite formulés à partir d'une matrice sol-gel de silice, d'oligomères styrène co-acrylate et de particules de TiO ₂ Evonik P25.	Perkin-Elmer PHI 5000C ECSA Source monochromatique Al K α ; Angle de détection: 90° <i>(modèle non précisé)</i>	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV
<i>Eshaghi et al.</i> ^[47]	Préparation de films nanocomposites contenant différentes concentrations de particules de TiO ₂ MT-150A développés par voie sol-gel : caractérisations physico-chimiques et détermination de l'activité photocatalytique	Source monochromatique Mg K α (10 kV, 10mA)	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV
<i>Fernandez et al.</i> ^[54]	Détermination de l'activité photocatalytique de films de TiO ₂ déposés sur différents substrats. Caractérisation des propriétés physico-chimiques par XPS, SEM/EDX, XRD et UV-Vis.	VG ESCALAB 220 Source monochromatique MgK α	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV
<i>Hai et al.</i> ^[50]	Développement de film de TiO ₂ anatase sur des substrats mousse de nickel par voie sol-gel : Caractérisation par XPS, XRD, FE-SEM, TEM et UV-Vis et détermination de l'activité photocatalytique	Microlab 310F, VG SCIENTIFIC Equipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source monochromatique Mg K α .	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 285 eV
<i>Li et al.</i> ^[104]	Fabrication et caractérisation de photocatalyseurs TiO ₂ /BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	XSAM-800, Kratos	Calibration du spectre sur la composante

		Source monochromatique Mg K α	C-C/C-H du pic C1s à 284,2 eV et sur le pic Si2p à 103,4 eV (caractéristique du substrat)
<i>Lassalette et al.</i> ^[48]	Préparation de couches minces de TiO ₂ par évaporation de Ti en présence d'oxygène sur des substrats de silice et caractérisation par UV-Vis, LEIS, XPS et REELS	VG-Escalab 210 Source monochromatique Mg K α	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV
<i>Ma et al.</i> ^[48]	Détermination de l'activité photocatalytique de films de TiO ₂ déposé sur différents substrats. Caractérisation par Raman, AFM et XPS afin d'étudier l'effet du substrat sur les caractérisations physico-chimiques des films	XSAM 300 (KRATOS UK) Source monochromatique Al K α	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV
<i>Permpoon et al.</i> ^[138]	Développement de films sol-gel mixtes SiO ₂ -TiO ₂ : caractérisation physico-chimique et détermination de l'hydrophilie des films par angle de contact	XR3E2 de chez Vacuum Generator Source monochromatique Mg K α (15kV, 20mA) Analyseur hémisphérique positionné à un angle de 30°	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,7 eV
<i>McCafferty et al.</i> ^[139]	Etude profil XPS d'un film d'oxyde natif formé par pulvérisation d'air sur du titane	Perkin-Elmer PHI 5400 Source monochromatique Mg K α (14kV, 400W) Analyseur positionné à un angle variant entre 15° et 90°	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 285 eV
<i>Ge et al.</i> ^[140]	Préparation d'un revêtement de TiO ₂ par voie sol-gel contenant des nanocristaux d'anatase et caractérisation par FTIR, XRD, TG-DTA, UV-Vis et XPS	PHILIPS-1600 XPS Source monochromatique Mg K α	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6eV
<i>Houmard et al.</i> ^[142]	Développement et caractérisation d'un revêtement sol-gel TiO ₂ -SiO ₂ naturellement super-hydrophile visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue	XR3E2 de Vacuum Generator Source monochromatique Mg K α (10 ⁻¹⁰ mbar, 15kV, 20mA) Analyseur hémisphérique positionné à 90° par rapport à la surface de l'échantillon Résolution spectres généraux : 0,5 eV Résolution spectres localisés en énergies : 0,1 eV	Calibration du spectre sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV

Cette calibration permet ensuite l'étude des déplacements chimiques des pics présents sur les spectres XPS et ainsi la mise en évidence du type de liaisons présentes en surface.

► Modèles de décomposition des pics XPS

La détermination et la quantification des liaisons chimiques entre les éléments présents en extrême surface d'un échantillon peuvent être obtenus à partir de la décomposition (appelée également déconvolution) des pics présents sur le spectre XPS. Plusieurs études ont été menées sur des matériaux contenant du dioxyde de titane et/ou de la silice et différents schémas de décomposition des pics C1s, O1s, Si2p et Ti2p ont été proposés^[47,51,131,134-136,138,139,142].

I-C. 2. 1. a) Energies de liaison et environnements chimiques du pic C1s

Dans l'étude bibliographique qui a été faite, très peu d'auteurs décrivent la décomposition du pic C1s, car dans leur étude, le carbone présent en surface de leur échantillon est le plus souvent assimilé par les auteurs à une contamination. McCafferty et Wightman^[139] ont par exemple décomposé le pic C1s en 3 composantes : C-C/C-H à 285,0 eV, C-O à 286,6 eV et O-C=O à 288,6 eV en calibrant le spectre XPS selon la composante C-C/C-H à 285,0 eV. Lorsque le carbone fait partie de la composition élémentaire en surface de l'échantillon et qu'il ne correspond pas majoritairement à une contamination de l'échantillon, la calibration est souvent faite sur un autre pic. Majumdar *et al.*^[132] ont calibré leur spectre XPS sur le pic Si2p à 99 eV (correspondant au substrat de silicium), et ils ont décomposé le pic C1s en 3 composantes : C-Si à 284 eV, C-C/C-H à 284,85 eV et C-OH à 286,5 eV. Quelle que soit l'énergie de liaison de référence sur laquelle le spectre XPS est calibré, la littérature montre que la composante C-Si a une énergie de liaison plus faible que la composante C-C/C-H^[143,144]. Par ailleurs, comme indiqué par Beamson et Briggs^[145] (table de données XPS), lorsque la calibration est faite sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 285 eV, les composantes C-Si, C-O, C=O et O-C=O ont respectivement comme énergie de liaison : 284,3 ($\pm 0,1$) eV, 286,5 ($\pm 0,3$) eV, 287,9 ($\pm 0,1$) eV et 289,3 ($\pm 0,1$) eV.

I-C. 2. 1. b) Energies de liaison et environnements chimiques du pic O1s

Dans la plupart des études, l'oxygène présent en surface est soit lié au titane (étude d'une couche ou d'une poudre de TiO₂), soit au silicium, soit au carbone. Les principales composantes du pic O1s peuvent donc être O-Ti, O-Si, Si-O-Ti, O-C/O=C ou bien O-H.

Pour l'analyse d'un film de TiO₂, McCafferty et Wightman^[139] ont décomposé le pic O1s en 3 composantes : Ti-O-Ti à 530,3 eV, Ti-O-H à 532,0 eV et Ti-O-H₂ à 533,2 eV lorsque la calibration du spectre est faite sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 285 eV. Permpoon *et al.*^[138] ont, quant à eux,

décomposé le pic O1s selon les composantes : O-Ti à $530,1 \pm 0,1$ eV, O-Si à $532,3 \pm 0,1$ eV et Si-O-Ti à 531,7 eV en calibrant le spectre XPS sur le pic du carbone C1s à 284,7 eV.

Dans l'ensemble, les énergies de liaison des composantes O-Ti, O-Si, Si-O-Ti, O-C/O=C ou bien O-H varient en fonction de la calibration et du choix de décomposition des auteurs, mais dans toutes les études, les énergies de liaison de ces composantes suivent la tendance: El (O-Ti) < El (O-Si) < El (Si-O-Ti) ou El (O-C/O=C) < El (O-H).

I-C. 2. 1. c) Energies de liaison et environnements chimiques du pic Si2p

Pour le pic Si2p, Alexander *et al.*^[135] ont proposé, pour l'analyse d'un dépôt plasma à base d'héxaméthylidisiloxane, une décomposition en quatre composantes (M pour $(\text{CH}_3)_3\text{-SiO}$ à $101,5 \pm 0,1$ eV ; D pour $(\text{CH}_3)_2\text{-SiO}_2$ à $102,1 \pm 0,1$ eV ; T pour $(\text{CH}_3)\text{-SiO}_3$ à $102,8 \pm 0,1$ eV et Q pour SiO_4 à $103,4 \pm 0,1$ eV ; avec une calibration du spectre sur C-C/C-H à 284,4 eV). O'Hare *et al.*^[134] ont également décomposé le pic Si2p avec les mêmes 4 composantes ; M, D, T et Q en calibrant le spectre XPS sur l'énergie correspondant aux liaisons C-Si à 284,48 eV. Pour trouver les énergies de liaisons correspondant à chaque composante, ils ont analysé successivement du PDMS (constitué uniquement de la composante D), 2 résines (Résine A composée de $\text{D}_{0,14}\text{-T}_{0,86}$ et résine B composée de $\text{M}_{0,47}\text{-Q}_{0,53}$) ainsi que deux polysiloxanes commerciaux dont ils ont comparé les résultats obtenus par analyse RMN. Ils ont démontré que l'énergie de liaison augmentait non linéairement lorsqu'un oxygène remplaçait un groupement méthyle en liaison avec un atome de silicium. De plus, les largeurs à mi-hauteur sont les mêmes pour M, D et T mais sont plus grandes pour Q. Hillbord *et al.*^[146] ont quand à eux décomposé le pic Si2p en trois composantes (D à $102,1 \pm 0,1$ eV, T à $102,8 \pm 0,1$ eV et Q à $103,4 \pm 0,1$ eV) en calibrant leur spectre sur le pic O1s à 532 eV. Enfin, Roualdes *et al.*^[147] ont utilisé une cinquième composante (correspondant aux liaisons Si-C₄ à $103,6 \pm 0,2$ eV) pour la décomposition du pic Si2p présent sur le spectre XPS d'un dépôt de polymère plasma à partir de l'octaméthyltrisiloxane. Ils ont démontré eux aussi que l'énergie de liaison des composantes augmentait lorsqu'un atome d'oxygène remplaçait un groupement méthyle sur un atome de silicium.

De façon générale, l'énergie de liaison d'une composante du pic Si2p augmente donc lorsque qu'un oxygène remplace un groupement organique en liaison avec un atome de silicium.

I-C. 2. 1. d) Energies de liaison et environnements chimiques du pic Ti2p

Le titane présent en surface des échantillons des études présentées dans le tableau en annexe A a été caractérisé comme étant de type TiO_2 . Par exemple, Eshaghi *et al.*^[47] ont préparé par voie sol-gel des films nanocomposites contenant différentes concentrations de particules de TiO_2 MT-150 qu'ils

ont par la suite caractérisés par XPS. En calibrant leurs spectres XPS sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV, les énergies de liaison correspondant aux photoélectrons Ti2p_{3/2} et Ti2p_{1/2} étaient respectivement 458,2 eV et 463,9 eV. La différence d'énergie entre ces deux pics était donc de 5,7 eV et le pic Ti2p était large, ce qui est caractéristique de l'état d'oxydation Ti⁴⁺ (titane sous la forme TiO₂). On retrouve ce même écart en énergie dans la caractérisation du TiO₂ dans d'autres études : les photoélectrons Ti2p_{3/2} et Ti2p_{1/2} ont respectivement comme énergies de liaisons 458,6 eV et 464,3 eV en calibrant le spectre XPS sur l'énergie de liaison de la composante C-C/C-H du carbone à 284,8 eV. En caractérisant un film de TiO₂ anatase par XPS, Ge *et al.*^[140] ont proposé une différence d'énergie entre les pics Ti2p_{1/2} et Ti2p_{3/2} de 5,8 eV (avec Ti2p_{1/2} à 464,5 eV et Ti2p_{3/2} à 458,7 eV) en calibrant leur spectre XPS sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,6 eV. D'autres auteurs ont déterminé les énergies de liaisons de Ti2p_{3/2} et Ti2p_{1/2} du TiO₂ en calibrant leurs spectres XPS sur C1s à 285 eV. L'énergie des photoélectrons Ti2p_{3/2} variait alors entre 458,9 et 459,4 eV et la différence d'énergie de liaison entre les pics Ti2p_{3/2} et Ti2p_{1/2} était entre 5,7 et 6,0 eV (Roberts *et al.*^[149], Siemensmeyer et Schultze^[150] et Choudhury *et al.*^[151]). Enfin, Houmard a calibré ses spectres XPS à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination à 284,6 eV et la position du pic Ti2p_{3/2} était à 458,5 eV, ce qui correspond là encore au titane de type TiO₂ (Ti⁴⁺).

I-C. 2. 1. e) Conclusions

Même si les schémas de décomposition des pics présentés dans la littérature divergent et ne sont pas complets pour certains, et si chaque modèle de décomposition est propre au type d'échantillon analysé, un certain nombre de tendances apparaissent concernant les composantes à prendre en compte lors de la décomposition des pics XPS des revêtements photocatalytiques :

- ❖ C1s : El (C-Si) < El (C-C/C-H) < El (C-O) < El (C=O/O-C-O) < El (O-C=O)
- ❖ O1s : El (O-Ti) < El (O-Si) < El (Si-O-Ti) ou El (O-C/O=C) < El (O-H)
- ❖ Si2p : l'énergie de liaison d'une composante du pic Si2p augmente lorsque qu'un oxygène remplace un groupement organique en liaison avec un atome de silicium
- ❖ Ti2p : l'écart entre les composantes Ti2p_{1/2} et Ti2p_{3/2} est compris entre 5,7 et 6 eV

I-C. 2. 2 Contribution de la spectroscopie ToF-SIMS dans le contexte des matériaux à propriétés photocatalytiques

La technique ToF-SIMS est une technique d'analyse d'extrême surface avec une très grande sensibilité et avec d'excellentes capacités d'imagerie. Elle reste néanmoins peu exploitée dans la

caractérisation des revêtements à propriétés photocatalytiques. Cette technique a toutefois été utilisée dans certaines études. Chen *et al.*^[126] se sont intéressés à l'adsorption de molécules organosilanols à la surface des particules de TiO₂. Ils ont montré par l'analyse des résultats ToF-SIMS (intensité des pics des fragments, profil en profondeur...) que ces molécules organosilanols avaient des orientations différentes selon leur groupement organique. Ces observations leur ont permis d'avoir une conception plus claire des nanoparticules chimiquement modifiées.

De leur côté, Gnaser *et al.*^[152] ont étudié la dégradation induite par le dioxyde de titane du BM à la surface de tissus. L'étude de l'intensité des pics correspondant à l'ion parent ($m/z = 248,1$) et aux ions fragments (correspondant aux composés intermédiaires formés sous irradiation) tout au long du test photocatalytique leur ont permis de prouver la dégradation complète du bleu de méthylène après irradiation UV. De plus, ils ont pu mettre en évidence le fait qu'un changement d'environnement chimique (adsorption de dioxygène ou de diazote) influençait la réaction photocatalytique^[153]. Nakamura *et al.*^[154] ont utilisé cette technique pour montrer la dégradation d'ions hydrocarbonés présents en surface d'une double couche TiO₂/SiO₂ sous irradiation UV. Ils ont suivi l'intensité de l'ion C₄H₉⁺ en fonction du temps d'irradiation et ont conclu à l'aide des profils en profondeur des ions SiOH⁺ et TiOH⁺ que l'irradiation UV permettait d'éliminer toute contamination hydrocarbonée mais ne changeait pas la structure chimique du matériau.

Miyashita *et al.* ont quant à eux utilisé cette technique pour faire des profils en profondeur de certains ions caractéristiques (SiOH⁺ et Si⁺). Leurs études ont montré la formation d'espèces réactives à l'interface des couches TiO₂/SiO₂. Contrairement à ce qu'ils prédisaient, ces espèces réactives ne diffusaient pas dans la couche SiO₂.

Enfin, l'imagerie ToF-SIMS s'est avérée utile dans les travaux de Karches *et al.*^[156]. Ils ont pu montrer l'homogénéité d'un revêtement de dioxyde de titane sur des billes en verre ainsi que l'homogénéité de l'épaisseur avant et après chauffage puis test photocatalytique^[156].

Pour l'analyse élémentaire, la technique XPS est une technique de référence qui permet d'identifier et de quantifier les éléments en surface des matériaux à propriétés photocatalytiques. Elle peut être utile lors de l'optimisation de synthèse d'un matériau ou pour étudier certaines modifications de surface (après traitement thermique, tests photocatalytiques, activité selon le substrat...). La technique ToF-SIMS est quant à elle encore peu utilisée dans le contexte de la photocatalyse. Le peu d'études menées concernent essentiellement l'efficacité de certains matériaux photocatalytiques à dégrader des colorants. Elle reste néanmoins une technique d'extrême surface avec une grande sensibilité très complémentaire à la technique XPS.

Conclusions et objectifs de ce travail

Les matériaux organiques utilisés dans le domaine de la construction et du bâtiment sont exposés à de nombreuses pollutions dans l'air intérieur et extérieur qui peuvent être responsables de leur détérioration. Afin de palier ce problème, l'étude bibliographique a montré que différentes solutions existaient mais que dans le contexte des matériaux organiques souples tels que le textile, la photocatalyse est un procédé privilégié. C'est une technique qui permet de conférer à ces matériaux des propriétés auto-nettoyantes et dépolluantes grâce à un photocatalyseur. Parmi les semi-conducteurs pouvant jouer le rôle de photocatalyseur, il a été montré à travers différentes études que le dioxyde de titane était le plus efficace et présentait de nombreux avantages (peu coûteux, etc.).

C'est pourquoi, dans le cadre du projet COMPHOSOL2 dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, l'apport des propriétés dépolluantes et autonettoyantes aux textiles et papiers utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction, est réalisé via la fabrication de matériaux photocatalytiques à base de TiO_2 . Cependant, plusieurs problématiques concernant l'utilisation du TiO_2 en surface des substrats organiques souples sont alors posées :

- ▶ Assurer la tenue mécanique des particules de TiO_2 en surface des substrats organiques
- ▶ Maintenir la flexibilité des substrats organiques après immobilisation des particules de TiO_2 en surface
- ▶ Assurer la protection des substrats organiques vis-à-vis de l'activité photo-induite des particules de TiO_2

Pour répondre à ces problématiques, différentes études ont suggéré d'assurer la tenue mécanique des particules de TiO_2 en surface, tout en protégeant le substrat organique, en intégrant les particules dans un liant. Or différents résultats ont montré, de façon prévisible, que la plupart des liants (souvent organiques) étaient eux-mêmes dégradés par les propriétés photo-induites des particules de TiO_2 . Le choix d'un liant inorganique a alors été suggéré. C'est le cas de la silice. De nombreuses études ont proposé de combiner la silice avec le TiO_2 afin de protéger le substrat si celui-ci est organique. Or la silice ayant une structure rigide, elle ne peut être déposée telle quelle en surface des substrats organiques souples. Il est donc primordial d'avoir une structure de liant contenant des groupements organiques afin d'apporter une certaine flexibilité.

Tenant compte de ces critères, deux approches ont été proposées par les laboratoires partenaires du projet dans lequel s'inscrit ce travail. La première approche, proposée par le LC, concerne la synthèse d'un revêtement composite constitué de nanoparticules de TiO_2 commerciales (Evonik P25) intégrées

dans une matrice sol-gel hybride (réseau de silice incluant des groupements méthyles afin d'apporter la flexibilité nécessaire pour une application sur substrat organique) qui sera déposé par dip-coating en surface des substrats organiques souples concernés par cette étude (Chapitre III). Cette couche remplacerait alors la couche superficielle actuellement utilisée. La seconde approche proposée par le LCMCP est le développement microparticules constituées de nanoparticules de TiO_2 (solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials ») dispersées dans une silice mésoporeuse à intégrer dans la couche superficielle déjà utilisée pour les substrats organiques souples concernés par l'étude. La silice mésoporeuse permettrait l'accessibilité des polluants vers la surface du TiO_2 tout en évitant la moindre dégradation de la couche superficielle et du substrat (Chapitre IV).

L'objectif plus précis de ce travail de thèse-ci est de caractériser les propriétés photocatalytiques et ainsi que les propriétés physico-chimiques de surface via les caractérisations par analyse de surface tout au long de l'optimisation de synthèse de ces matériaux photocatalytiques (synthétisés par le LC et le LCMCP) jusqu'à leurs applications en surface des substrats organiques des partenaires industriels.

Dans le but de caractériser les propriétés photocatalytiques des matériaux synthétisés à base de TiO_2 et de SiO_2 l'étude bibliographique a référencé différents tests dans la littérature. Or, il existe autant de tests différents que de polluants modèles, que de réacteurs ou que de types d'irradiation. De plus, très peu d'études donnent une description complète des conditions du test. Il existe par ailleurs des tests normés mais qui sont trop longs pour être utilisés de manière systématique tout au long de l'optimisation des matériaux composites développés dans le cadre de ce projet de thèse. Pour ces différentes raisons, le test de caractérisation des propriétés photocatalytiques n'a été choisi sur aucun modèle présent dans cette revue bibliographique. Il consiste à suivre la dégradation de l'acide formique car il ne génère pas de composés intermédiaires et exclut ainsi le phénomène de compétition. Les conditions sont : en solution aqueuse sous irradiation UV pendant 360 minutes (dispositif mis en place à l'IRCELYON). Le suivi de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV est réalisé via une analyse par HPLC et les propriétés photocatalytiques des matériaux sont alors définies par la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique (chapitre II).

Par ailleurs, afin d'assurer les propriétés photocatalytiques des matériaux composites, les polluants doivent avoir accès à la surface du TiO_2 . Dans ce contexte, des caractérisations par des techniques d'analyse de surface vont être réalisées tout au long de l'optimisation des matériaux composites. Dans la littérature, plusieurs techniques de microscopie et de spectroscopie de surface ont déjà été utilisées dans le contexte de la caractérisation des matériaux photocatalytiques. La technique SEM permet d'obtenir des informations sur la morphologie de surface; sur la forme et la taille des

nanoparticules de TiO_2 et des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$; l'homogénéité des dépôts des matériaux composites ainsi que sur l'épaisseur des dépôts. La technique XPS étant sensible aux modifications physico-chimiques en surface, elle permet d'obtenir une composition semi-quantitative en surface des matériaux composites ; d'évaluer une éventuelle modification en surface des matériaux composites ou la présence éventuelle d'une contamination. Enfin, la technique ToF-SIMS, plus sensible à l'extrême surface et avec une limite de détection plus basse que la technique XPS permet d'apporter des informations complémentaires à celles observées par SEM ou XPS, c'est-à-dire : une identification plus aisée des fragments moléculaires et une identification d'une contamination limitée à l'extrême surface.

Un autre objectif de ce travail sera alors d'étudier la corrélation entre les résultats des caractérisations des propriétés photocatalytiques avec ceux des caractérisations par analyse de surface afin d'aider à l'optimisation des protocoles de synthèse des matériaux composites synthétisés par les laboratoires partenaires et d'aider à la compréhension des mécanismes en jeu.

Références bibliographiques

- [1] Page Web: "<http://www.dgcis.gouv.fr/files/files/archive/www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/pdf/dossierpresse.pdf>", visité le 03/03/2014
- [2] W. A. Daoud, "*Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*", Ouvrage publié par John Wiley & Sons, (2013).
- [3] A. Fujishima and K. Honda, "*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*", *Nature*, 238 (1972) 37.
- [4] J.-M. Herrmann, "*Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants*", *Catalysis Today*, 53 (1999) 115–129.
- [5] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A. M. Tyryshkin, M. K. Bowman, G. G. Dunham and M. A. Henderson, "*The Influence Of The Bulk Reduction State On The Surface Structure And Morphology Of Rutile TiO₂(110) Single Crystals*", *Journal of physical chemistry B*, 104 (2000) 4944-4950.
- [6] Page Web: "<http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>", visité le 03/03/2014
- [7] D. S. Bhattachande, V. G. Pangarkar and A. A. Beenackers, "*Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review*", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77 (2001) 102-116.
- [8] A. Mills, R.-H. Davies and D. Worsley, "*Water Purification by Semiconductor Photocatalysis*", *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- [9] A. Mills and S. L. Hunte, "*An Overview of Semiconductor Photocatalysis*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [10] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li and R. Abe, "*What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179-182.
- [11] S. Fukuzawa, K. M. Sancier and T. Kwan, "*Photoadsorption And Photodesorption Of Oxygen On Titanium Dioxide*", *Journal of Catalysis*, 11 (1968) 364.
- [12] C. D. Jaeger and A. J. Bard, "*Spin Trapping and Electron Spin Resonance Detection of Radical Intermediates in the Photodecomposition of Water at TiO₂ Particulate Systems*", *The Journal of Physical Chemistry*, 83 (1979) 3146-3152.

- [13] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "*Light-Induced Amphiphilic Surfaces*", *Nature*, 388 (1997) 431-432.
- [14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "*Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces*", *Advanced Materials*, 10 (1998) 135.
- [15] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "*Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces*", *Journal of physical chemistry B*, 103 (1999) 2188-2194.
- [16] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, "*Titanium Dioxide Photocatalysis*", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1–21.
- [17] C. Guillard, B. Kartheuser and S. Lacombe, "*La photocatalyse: dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*", *Techniques de l'ingénieur J1270* (2011).
- [18] A. Fujishima, X. T. Zhang and D. A. Tryk, "*TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*", *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [19] Y. Paz, "*Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 448-460.
- [20] M. L. Sauer, M. A. Hale and D. F. Ollis, "*Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Of Dilute Toluene-Chlorocarbon Mixtures In Air*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry*, 88 (1995) 169-178.
- [21] J. Peral and D. F. Ollis, "*Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Of Gas-Phase Organics For Air Purification - Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, And Meta-Xylene Oxidation*", *Journal of Catalysis*, 136 (1992) 554-565.
- [22] D. T. Tompkins, B. J. Lawnicki, W. A. Zeltner and M. A. Anderson, "*Evaluation Of Photocatalysis For Gas-Phase Air Cleaning - Part 1: Process, Technical, And Sizing Considerations*", *Ashrae Transactions*, 111 (2005) 60-84.
- [23] M. Klavarioti, D. Mantzavinos and D. Kassinos, "*Removal Of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems By Advanced Oxidation Processes*", *Environment International*, 35 (2009) 402-417.
- [24] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub and J. Kiwi, "*Self-Cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified By Photoactive SiO₂/TiO₂ Coating*", *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 244 (2006) 160-167.

- [25] X. Ding, S. Zhou, L. Wu, G. Gu and J. Yang, "*Formation Of Supra-Amphiphilic Self-Cleaning Surface Through Sun-Illumination Of Titania-Based Nanocomposite Coatings*", *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 2554-2561.
- [26] C. McCullagh, J. M. C. Robertson, D. W. Bahnemann and P. K. J. Robertson, "*The Application Of TiO_2 Photocatalysis For Disinfection Of Water Contaminated With Pathogenic Micro-Organisms: A Review*", *Research on Chemical Intermediates*, 33 (2007) 359-375.
- [27] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak, "*Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*", *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [28] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan and C. Guillard, "*Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets*", *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 (2011) 390-398.
- [29] C. Guillard, T. H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina and P. Lejeune, "*Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis*", *Comptes Rendus Chimie*, 11 (2008) 107-113.
- [30] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota and A. Fujishima, "*Selective Killing Of A Single Cancerous T24 Cell With TiO_2 Semiconducting Microelectrode Under Irradiation*", *Chemistry Letters*, 3 (1995) 185-186.
- [31] D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang and W. A. Jacoby, "*Application Of The Photocatalytic Chemistry Of Titanium Dioxide To Disinfection And The Killing Of Cancer Cells*", *Separation and Purification Methods*, 28 (1999) 1-50.
- [32] J. M. Herrmann, "*From Catalysis By Metals To Bifunctional Photocatalysis*", *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 3-10.
- [33] J. M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat and C. Guillard, "*Environmental Green Chemistry As Defined By Photocatalysis*", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [34] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, "*Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide*", *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [35] F. Mahdavi, T. C. Bruton and Y. Z. Li, "*Photoinduced Reduction Of Nitro-Compounds On Semiconductor Particles*", *Journal of Organic Chemistry*, 58 (1993) 744-746.

- [36] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima and K. Tsukuma, "*Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions*", Thin Solid Films, 351 (1999) 220-224.
- [37] F. Pedraza and A. Vazquez, "*Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct oxidation of $TiCl_3$* ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60 (1999) 445-448.
- [38] S. K. Poznyak, A. I. Kokorin and A. I. Kulak, "*Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO_2 electrodes*", Journal of Electroanalytical Chemistry, 442 (1998) 99-105.
- [39] S. Yin, Y. Fujishiro, J. H. Wu, M. Aki and T. Sato, "*Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions*", Journal of Materials Processing Technology, 137 (2003) 45-48.
- [40] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, B. C. Choi and H. J. Seo, "*Solvotherminal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surfactant*", Journal of Crystal Growth, 257 (2003) 309-315.
- [41] J. P. Jolivet, "*De la Solution à l'Oxyde*", Ouvrage publié par InterEditions CNRS, (1994).
- [42] H. Zhang and H. Zhu, "*Preparation of Fe-doped TiO_2 nanoparticles immobilized on polyamide fabric*", Applied Surface Science, 258 (2012) 10034-10041.
- [43] Y. Zhiyonga, E. Mielczarski, J. Mielczarski, D. Laub, P. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken and J. Kiwi, "*Preparation, stabilization and characterization of TiO_2 on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications*", Water Research, 41 (2007) 862-874.
- [44] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye and J. Rivory, " *SiO_2 - TiO_2 interfaces studied by ellipsometry and x-ray photoemission spectroscopy*", Journal of Applied Physics, 92 (2002) 1922-1928.
- [45] L. Peruchon, Thèse: "*Caracterisations Des Propriétés Photocatalytiques Des Verres Autonettoyants – Corrélation Entre Paramètres Physico-Chimiques Et Activité Photocatalytique*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- [46] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic and J.-M. Herrmann, "*Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO_2 films prepared by PECVD and sol-gel methods*", Materials Research Bulletin, 39 (2004) 1445-1458.
- [47] A. Eshaghi, R. Mozaffarinia, M. Pakshir and A. Eshaghi, "*Photocatalytic properties of TiO_2 sol-gel modified nanocomposite films*", Ceramics International, 37 (2011) 327-331.

- [48] Y. Ma, J.-b. Qiu, Y.-a. Cao, Z.-s. Guan and J.-n. Yao, "*Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates*", *Chemosphere*, 44 (2001) 1087-1092.
- [49] N. Arconada, Y. Castro and A. Durán, "*Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂-anatase films prepared by sol-gel process*", *Applied Catalysis A: General*, 385 (2010) 101-107.
- [50] H. Hu, W.-j. Xiao, J. Yuan, J.-w. Shi, M.-x. Chen and W.-f. Shang Guan, "*Preparations Of TiO₂ Film Coated On Foam Nickel Substrate By Sol-Gel Processes And Its Photocatalytic Activity For Degradation Of Acetaldehyde*", *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 80-85.
- [51] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimknez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou, "*Preparation And Characterization Of TiO₂ Photocatalysts Supported On Various Rigid Supports (Glass, Quartz And Stainless Steel). Comparative Studies Of Photocatalytic Activity In Water Purification*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 7 (1995) 49-63.
- [52] T. Hisanaga and K. Tanaka, "*Photocatalytic Degradation Of Benzene On Zeolite-Incorporated TiO₂ Film*", *Journal of Hazardous Materials*, 93 (2002) 331-337.
- [53] A. Bozzi, T. Yuranova and J. Kiwi, "*Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry*, 172 (2005) 27-34.
- [54] E. Pakdel, W. A. Daoud and X. G. Wang, "*Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite*", *Applied Surface Science*, 275 (2013) 397-402.
- [55] Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka and H. Tanaka, "*Preparation And Characteristics Of High Performance Paper Containing Titanium Dioxide Photocatalyst Supported On Inorganic Fiber Matrix*", *Chemosphere*, 53 (2003) 1193-1199.
- [56] A. Fujishima and X. Zhang, "*Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation And Future Approaches*", *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 750-760.
- [57] L. Cassar, "*Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air*", *Mrs Bulletin*, 29 (2004) 328-331.
- [58] S. Masayuki and N. Yukimasa, "*Deodorant Fiber Sheet*", *Brevet JP2006014965* (2006)
- [59] X. Zhang, "*Wall paper with deodorizing function and preparation method thereof*", *Brevet CN102251441* (2011)

- [60] S. Veran, "*Flexible fireproof member with photocatalytic coating, use thereof in an inner space, and method for making same*", Brevet WO2009068833 (2009)
- [61] S. Li and R. Mayernik, "*Photocatalytic substrate and process for producing the same*", Brevet US2008063803 (2008)
- [62] H. Taiko, T. Sugawara and E. Tamaki, "*Photocatalyst-coated textile containing fullerenes*", Brevet JP2009119409 (2009)
- [63] L. Molins, J.-P. Riviere and P. Sargood, "*Medium for photocatalytic filter*", Brevet MX2010001513 (2010)
- [64] J. Dussaud, P. Girard and J.-P. Santarella, "*Acoustic tile*", Brevet WO2010010231 (2010)
- [65] A. Pouchelon, F. Lafaysse and M. Queminn, "*Silicon elastomer substrate coated with an anti-soiling film containing a photocatalysis promoter and support comprising a substrate thus coated*", Brevet WO2010001056 (2010)
- [66] X. Talpaert, M. Simonet and C. Lehaut, "*Substrate with photocatalytic coating*", Brevet US2003082367 (2003)
- [67] W. Doerffler and K. Hauße, "*Heterogeneous Photocatalysis I. The Influence Of Oxidizing And Reducing Gases On The Electrical Conductivity Of Dark And Illuminated Zinc Oxide Surfaces*", Journal of Catalysis, 3 (1964) 156-170.
- [68] B. Tan, B. Gao, J. Guo, X. Guo and M. Long, "*A comparison of TiO₂ coated self-cleaning cotton by the sols from peptizing and hydrothermal routes*", Surface and Coatings Technology, 232 (2013) 26-32.
- [69] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaude and S. J. Teichner, "*Heterogeneous Photocatalysis For Partial Oxidation Of Paraffins*", Chemical Technology, 1971.
- [70] M. Formenti, F. Juillet and S. J. Teichner, "*Photooxidation Of Paraffins And Olefins In Presence Of Anatase At Ambient Temperature*", Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences - Serie C, 1970.
- [71] S. Fukahori, Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka and H. Wariishi, "*Effect of void structure of photocatalyst paper on VOC decomposition*", Chemosphere, 66 (2007) 2136-2141.
- [72] C. Renz, "*Light Reactions of the Oxides of Titanium, Cerium and Earth Acids*", Helvetica Chimica Acta, 4 (1921) 961-968.

- [73] E. Keidel, "*Die Beeinflussung der Lichtehtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [The Influence of Light Fastness of Colored Tar Coatings with Titanium White]*", *Farben-Zeitung*, 34 (1929) 1242-1243.
- [74] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt and M. Boller, "*Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment*", *Environmental Pollution*, 156 (2008) 233-239.
- [75] W. C. Sungmin Cho, "*Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composite*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143 (2001) 221-228.
- [76] M. Nikaido, S. Furuya, T. Kakui and H. Kamiya, "*Photocatalytic behavior of TiO₂ nanoparticles supported on porous aluminosilicate surface modified by cationic surfactant*", *Advanced Powder Technology*, 20 (2009) 598-604.
- [77] J. Kasanen, M. Suvanto and T. T. Pakkanen, "*Improved Adhesion of TiO₂-Based Multilayer Coating on HDPE and Characterization of Photocatalysis*", *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011) 2235-2245.
- [78] B. Sánchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins and T. Lee, "*Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 295-301.
- [79] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado and J. M. Herrmann, "*Solar Efficiency Of A New Deposited Titania Photocatalyst: Chlorophenol, Pesticide And Dye Removal Applications*", *Applied Catalysis B-Environmental*, 46 (2003) 319-332.
- [80] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi and S. A. Rashid, "*Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*", *Applied Catalysis a-General*, 389 (2010) 1-8.
- [81] C. Anderson and A. J. Bard, "*Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials*", *Journal of physical chemistry B*, 101 (1997) 2611-2616.
- [82] M.-J. López-Muñoz, R. v. Grieken, J. Aguado and J. Marugán, "*Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts*", *Catalysis Today*, 101 (2005) 307-314.
- [83] G. Goncalves, P. Marques, R. J. B. Pinto, T. Trindade and C. P. Neto, "*Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO₂ based nanocomposites*", *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 1051-1056.

- [84] M. I. Mejía, J. M. Marín, G. Restrepo, L. A. Rios, C. Pulgarín and J. Kiwi, "*Preparation, testing and performance of a TiO_2 /polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol*", Applied Catalysis B: Environmental, 94 (2010) 166-172.
- [85] M. I. Mejia, J. M. Marin, G. Restrepo, C. Pulgarin and J. Kiwi, "*Photocatalytic evaluation of TiO_2 /nylon systems prepared at different impregnation times*", Catalysis Today, 161 (2011) 15-22.
- [86] W. Doerffler and K. Hauße, "*Heterogeneous Photocatalysis II. The Mechanism of the Carbon Monoxide Oxidation at Dark and Illuminated Zinc Oxide Surfaces*", Journal of Catalysis, 3 (1964) 171-178.
- [87] T. Y. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. C. Zhao and N. Serpone, "*Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 140 (2001) 163-172.
- [88] P. Evans, S. Mantke, A. Mills, A. Robinson and D. W. Sheel, "*A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 188 (2007) 387-391.
- [89] M. E. Simonsen, Z. Li and E. G. Søgaard, "*Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO_2 film*", Applied Surface Science, 255 (2009) 8054-8062.
- [90] C. H. Su, B. Tseng, C., "*Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*", Catalysis Today, 96 (2004) 119-126.
- [91] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut, "*Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO_2 -coated self-cleaning glass: kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways*", New Journal of Chemistry, (1999) 365-374.
- [92] K. L. Miller, C. W. Lee, J. L. Falconer and J. W. Medlin, "*Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO_2 and Pt/TiO_2* ", Journal of Catalysis, 275 (2010) 294-299.
- [93] D. H. Kim and M. A. Anderson, "*Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO_2 thin films*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 94 (1996) 221-229.
- [94] P. Y. Zhang, F. Y. Liang, G. Yu, Q. Chen and W. P. Zhu, "*A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3 /UV, TiO_2 /UV and O_3/TiO_2 /UV*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 156 (2003) 189-194.

- [95] Z. Liu, F. T. Chen, P. F. Fang, S. J. Wang, Y. P. Gao, F. Zheng, Y. Liu and Y. Q. Dai, "*Study of adsorption-assisted photocatalytic oxidation of benzene with TiO₂/SiO₂ nanocomposites*", Applied Catalysis a-General, 451 (2013) 120-126.
- [96] C. H. Ao, S. C. Lee, S. C. Zou and C. L. Mak, "*Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂*", Applied Catalysis B-Environmental, 49 (2004) 187-193.
- [97] V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut, "*Testing the Efficacy and the Potential Effect on Indoor Air Quality of a Transparent Self-Cleaning TiO₂-Coated Glass through the Degradation of a Fluoranthene Layer*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38 (1999) 3878-3885.
- [98] M. C. Lee and W. Choi, "*Solid Phase Photocatalytic Reaction on the Soot/TiO₂ Interface: The Role of Migrating OH Radicals*", Journal of physical chemistry B, 106 (2002) 11818-11822.
- [99] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin and S. A. O'Neill, "*Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ (TM): a reference film photocatalyst?*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 160 (2003) 213-224.
- [100] K. Rajeshwar, C. R. Chenthamarakshan, S. Goeringer and M. Djukic, "*Titania-Based Heterogeneous Photocatalysis. Materials, Mechanistic Issues, And Implications For Environmental Remediation*", Pure and Applied Chemistry, 73 (2001) 1849-1860.
- [101] V. I. Shapovalov, "*Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review*", Glass Physics and Chemistry, 36 (2010) 121-157.
- [102] C. C. Liu, Y. H. Hsieh, P. F. Lai, C. H. Li and C. L. Kao, "*Photodegradation Treatment Of Azo Dye Wastewater By UV/TiO₂ Process*", Dyes and Pigments, 68 (2006) 191-195.
- [103] T. N. Obee and R. T. Brown, "*TiO₂ Photocatalysis For Indoor Air Applications - Effects Of Humidity And Trace Contaminant Levels On The Oxidation Rates Of Formaldehyde, Toluene and 1,3-Butadiene*", Environmental Science & Technology, 29 (1995) 1223-1231.
- [104] S. Li, W. Wang, Y. Chen, L. Zhang, J. Guo and M. Gong, "*Fabrication and characterization of TiO₂/BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ and its photocatalytic performance towards oxidation of gaseous benzene*", Catalysis Communications, 10 (2009) 1048-1051.
- [105] A. Mills, S. Hodgen and S. K. Lee, "*Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes*", Research on Chemical Intermediates, 31 (2005) 295-308.

- [106] N. P. Mellott, C. Durucan, C. G. Pantano and M. Guglielmi, "*Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability*", Thin Solid Films, 502 (2006) 112-120.
- [107] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone and D. K. Sharma, "*Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles*", Journal of the American Chemical Society, 107 (1985) 8054-8059.
- [108] A. G. Rincon and C. Pulgarin, "*Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration*", Applied Catalysis B-Environmental, 44 (2003) 263-284.
- [109] T. E. Agustina, H. M. Ang and V. K. Vareek, "*A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*", Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 6 (2005) 264-273.
- [110] S. Helali, Thèse: "*Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2012).
- [111] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, "*Photocatalyzed destruction of water contaminants*", Environmental Science & Technology, 25 (1991) 1522-1529.
- [112] J. P. Vicente, T. Gacoin, P. Barboux, J. P. Boilot, M. Rondet and L. Gueneau, "*Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films*", International Journal of Photoenergy, 5 (2003) 95-98.
- [113] ISO 22197-1, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 1: Removal of nitric oxide*", ISO, 2008.
- [114] ISO 22917 - 2, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 2: Removal of acetaldehyde*", ISO, Genève, 2008.
- [115] ISO 22197-3, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 3: Removal of toluene*", ISO, Genève, 2008.
- [116] ISO 22197 - 4, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 4: Removal of formaldehyde*", ISO, Genève, 2008.

- [117] ISO 22197-5, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 5: Removal of methyl mercaptan*", ISO, Genève, 2008.
- [118] ISO 10678, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium degradation of methylene blue*", ISO, Genève, 2010.
- [119] ISO 27448, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials - Measurement of water contact angle*", ISO, Genève, 2009.
- [120] ISO 27447, "*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials*", ISO, Genève, 2009.
- [121] R. W. Matthews, "*Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO_2* ", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 85 (1989) 1291-1302.
- [122] A. Mills, C. Hill and P. K. J. Robertson, "*Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials*", Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 237 (2012) 7-23.
- [123] C. Brunon, Thèse: "*Application des caractérisations de surface par XPS, ToF-SIMS, SIMS, EELS, SEM, AFM et TEM à la compréhension des mécanismes de protection antimicrobienne de textiles modifiés par traitements de surface*", Université clude Bernard Lyon 1, (2010).
- [124] H. Tada and M. Tanaka, "*Dependence of TiO_2 Photocatalytic Activity upon its film thickness*", Langmuir, 13 (1997) 360-364.
- [125] J. T. Carneiro, T. J. Savenije, J. A. Moulijn and G. Mul, "*How Phase Composition Influences Optoelectronic and Photocatalytic Properties of TiO_2* ", The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 2211-2217.
- [126] Q. Chen and N. L. Yakovlev, "*Adsorption and interaction of organosilanes on TiO_2 nanoparticles*", Applied Surface Science, 257 (2010) 1395-1400.
- [127] A. Ennaoui, B. R. Sankapal, V. Skryshevsky and M. C. Lux-Steiner, " *TiO_2 and TiO_2 - SiO_2 thin films and powders by one-step soft-solution method: Synthesis and characterizations*", Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2006) 1533-1541.
- [128] K. S. Guan, H. Xu and B. J. Lu, "*Hydrophilic property of SiO_2 - TiO_2 overlayer films and TiO_2/SiO_2 mixing films*", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 14 (2004) 251-254.

- [129] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li and E. G. Sørensen, "XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders", *Applied Surface Science*, 246 (2005) 239-249.
- [130] P. Swift, "Adventitious carbon - The panacea for energy referencing", *Surface and Interface Analysis*, 4 (1982) 47.
- [131] Y. Leprince-Wang, "Study of the initial stage of TiO_2 growth on Si wafers by XPS", *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 257-262.
- [132] A. Majumdar, G. Das, N. Patel, P. Mishra, D. Ghose and R. Hippler, "Microstructural and chemical evolution of $-\text{CH}_3$ Incorporated (Low- k) SiCO(H) films prepared by dielectric barrier discharge Plasma", *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) D22-D26.
- [133] N. Koshizaki, H. Umehara and T. Oyama, "XPS characterization and optical properties of Si/SiO_2 , $\text{Si/Al}_2\text{O}_3$ and Si/MgO co-sputtered film", *Thin Solid Films*, 325 (1998) 130-136.
- [134] L. A. O'Hare, B. Parbhoo and S. R. Leadley, "Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials", *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1427-1434.
- [135] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli and C. J. Blomfield, "A study of HMDSO/O_2 plasma deposits using a high-sensitivity and energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si_{2p} core level", *Applied Surface Science*, 137 (1999) 179-183.
- [136] J. Heo, H. J. Kim, J. Han and J.-W. Shon, "The structures of low dielectric constant SiOC thin films prepared by direct and remote plasma enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5035-5039.
- [137] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Eliphe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou, "Spectroscopic characterization of quantum-Sized TiO_2 supported on silica : influence of size and TiO_2 - SiO_2 interface composition", *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 1484-1490.
- [138] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud and M. Langlet, "Natural superhydrophilicity of sol-gel derived SiO_2 - TiO_2 composite films", *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 41 (2006) 7650-7662.
- [139] E. McCafferty and J. P. Wightman, "An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium", *Applied Surface Science*, 143 (1999) 92-100.
- [140] L. Ge, M. Xu, H. Fang and M. Sun, "Preparation of TiO_2 thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals", *Applied Surface Science*, 253 (2006) 720-725.

- [141] M. Houmard, Thèse: "*Révêtement sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue*", Institut Polytechnique de Grenoble, (2009).
- [142] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud and M. Langlet, "*Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite thin films deposited via a sol-gel route*", Surface Science, 602 (2008) 3364-3374.
- [143] Yusuke Mizokawa, K. M. Geib and C. W. Wilmsen, "*Characterization of beta-SiC surfaces and the Au/SiC interface*", Journal of Vacuum Science & Technology A, 4 (1986) 1696.
- [144] P. W. Wang, S. Bader, L. P. Zhang, M. Ascherl and J. H. Craig, "*XPS investigation of electron beam effects on a trimethylsilane dosed Si(100) surface*", Applied Surface Science, 90 (1995) 413-417.
- [145] G. Beamson and D. Briggs, "*High Resolution XPS of Organic Polymers: The Science ESCA300 Database*", Ouvrage publié par (1992).
- [146] H. Hillborg, J. F. Ankner, U. W. Gedde, G. D. Smith, H. K. Yasuda and K. Wikstrom, "*Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques*", Polymer, 41 (2000) 6851-6863.
- [147] S. Roualdes, R. Berjoan and J. Durand, "*Si-29 NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*", Separation and Purification Technology, 25 (2001) 391-397.
- [148] Page Web: "www.xpsfitting.com/2008/09/titanium.html", visité le 03/03/2014
- [149] A. F. Carley, P. R. Chalker, J. C. Riviere and M. W. Roberts, "*The identification and characterisation of mixed oxidation states at oxidised titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra*", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 83 (1987) 351-370.
- [150] B. Siemensmeyer and J. Schultze, "*XPS and UPS studies of gas-phase oxidation, electrochemistry and corrosion behavior of Ti and Ti_5Ta* ", Surface and Interface Analysis, 16 (1990) 309-314.
- [151] T. Choudhury, S. O. Saied, J. L. Sullivan and A. M. Abbot, "*Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment*", Journal of Physics D: Applied Physics, 22 (1989) 1185.

- [152] H. Gnaser, A. Orendorz, C. Ziegler, E. Rowlett and W. Bock, "*TOF-SIMS study of photocatalytic decomposition reactions on nanocrystalline TiO₂ films*", Applied Surface Science, 252 (2006) 6996-6999.
- [153] A. Orendorz, C. Ziegler and H. Gnaser, "*Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study*", Applied Surface Science, 255 (2008) 1011-1014.
- [154] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu and T. Mochizuka, "*Hydrophilic property of SiO₂/TiO₂ double layer films*", Thin Solid Films, 502 (2006) 121 – 124.
- [155] K. Miyashita, S. Kuroda, T. Ubukata, T. Ozawa and H. Kubota, "*Enhanced effect of vacuum-deposited SiO₂ overlayer on photo-induced hydrophilicity of TiO₂ film*", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 36 (2001) 3877-3884.
- [156] M. Karches, M. Morstein, P. von Rohr, R. L. Pozzo, J. L. Giombi and M. A. Baltanas, "*Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination*", Catalysis Today, 72 (2002) 267-279.

Chapitre II Matériaux et méthodes

Sommaire

INTRODUCTION.....	73
PARTIE II-A SUBSTRATS ORGANIQUES.....	74
II-A. 1 Substrats textiles.....	74
II-A. 2 Substrats papiers et non-tissés Tyvek®	74
PARTIE II-B SYNTHÈSE DE MATERIAUX COMPOSITES A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	75
II-B. 1 Dioxydes de titane.....	76
II-B. 1. 1 TiO ₂ Evonik P25.....	76
II-B. 1. 2 TiO ₂ Nanostructured & Amorphous Materials	76
II-B. 2 Synthèse d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques.....	76
II-B. 2. 1 Produits chimiques	77
II-B. 2. 2 Synthèse de la matrice sol-gel hybride	77
II-B. 2. 3 Préparation du revêtement composite	77
II-B. 2. 4 Traitements thermiques ou UV	77
II-B. 3 Synthèse de films sol-gel SiO ₂ /TiO ₂ et de microparticules SiO ₂ /TiO ₂	78
II-B. 3. 1 Synthèse de films sol-gel SiO ₂ /TiO ₂	78
II-B. 3. 2 Synthèse de microparticules SiO ₂ /TiO ₂	79
PARTIE II-C CARACTERISATION DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES : DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL	80
II-C. 1 Protocoles des tests d'activité photocatalytique en milieu aqueux	80
II-C. 1. 1 Photoréacteur et type d'échantillon	81
II-C. 1. 2 Source lumineuse et filtres optiques	82
II-C. 1. 3 Choix du polluant modèle.....	82
II-C. 1. 4 Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	84
II-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques par ellipsométrie <i>in situ</i> (LCMCP)	87
II-C. 3 Caractérisation de la mouillabilité : mesures d'angles de contact.....	88
II-C. 4 Test de photovieillissement accéléré (LPMM)	90
PARTIE II-D TECHNIQUES DE CARACTERISATION PAR ANALYSE DE SURFACE	93
II-D. 1 Caractérisation de la topographie et cartographie chimique par SEM/EDS.....	93
II-D. 1. 1 Principe de la technique SEM/EDS	93
II-D. 1. 2 Instrumentation de la technique SEM/EDS	95
II-D. 2 Etude qualitative et semi-quantitative de la composition chimique par spectroscopies d'analyse de surface XPS et ToF-SIMS	97
II-D. 2. 1 Spectroscopie XPS	97
II-D. 2. 2 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	105

CONCLUSION.....	107
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108

Introduction

L'objectif du projet collaboratif COMPHOSOL2 est d'apporter des propriétés photocatalytiques aux substrats organiques tels que les textiles et les papiers. Pour ce faire, des matériaux composites ont été synthétisés à partir de la chimie sol-gel dans le but d'intégrer un photocatalyseur (TiO_2) sous forme de nanoparticules puis ont été déposés en surface de ces substrats organiques. Tout au long de cette étude, les propriétés photocatalytiques de ces matériaux composites auront été caractérisées à travers différents tests décrits dans ce chapitre. Des caractérisations de surface ont également été réalisées par des techniques de microscopie (SEM) et de spectroscopie (XPS et ToF-SIMS) dont les méthodes d'analyses sont détaillées dans ce chapitre. Enfin, le photovieillissement des matériaux photocatalytiques déposés en surface des substrats organiques a été étudié à travers un test dont le protocole est également décrit dans ce chapitre.

Le chapitre II « Matériels et Méthodes » est structuré de la façon suivante. La partie II-A présente les substrats organiques utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. La partie II-B expose les méthodes de synthèse des nouveaux matériaux composites à propriétés photocatalytiques selon les différentes approches entreprises dans le projet (approche du revêtement photocatalytiques ou approche des microparticules photocatalytiques) et les tests de photovieillissement accéléré réalisés par le LPMM (Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire – Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand) . La partie II-C décrit les méthodes de caractérisation des propriétés photo-induites de ces matériaux composites. Enfin, la partie II-D présente les différentes techniques d'analyse de surface utilisées pour améliorer la compréhension des mécanismes permettant l'obtention de propriétés photocatalytiques optimisées.

Partie II-A Substrats organiques

Les substrats organiques destinés à être modifiés pour obtenir des propriétés photocatalytiques et proposés par les partenaires industriels du projet sont du textile, du papier et du non-tissé. Ces substrats sont généralement composés d'un support recouvert d'une enduction sur laquelle est déposé un vernis appelé aussi « top-coat », comme schématisé sur la Figure II-1.

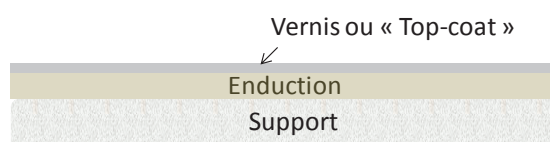


Figure II-1 Schéma de composition des substrats organiques (textiles, papiers et non-tissés) utilisés dans ce travail

Par ailleurs, lors des étapes d'optimisation de synthèse des différents matériaux photocatalytiques, ces substrats sont remplacés par des substrats de silicium.

II-A. 1 Substrats textiles

Le substrat textile est basé sur un support constitué de fibres de PolyÉthylène Téréphtalate (PET) tissés. Différentes enductions peuvent ensuite être déposées sur ces supports :

- ❖ une enduction PVC (polychlorure de vinyle) contenant des charges de CaCO_3 , d'antimoine/de brome, de la silice, des pigments, des plastifiants DINP (di-isononyl-phtalates) et des additifs comme des stabilisants, des agents mouillants, etc.
- ❖ une enduction PU (polyuréthane)
- ❖ une enduction PA (polyacrylique)

En dernière couche, le vernis ou top-coat est un latex de polymère (un latex de polymère étant constitué d'une suspension de particules de polymère dans l'eau stabilisées par un tensio-actif). Dans le cas des substrats textiles, le latex polymère utilisé est généralement un latex acrylique.

Néanmoins, dans le cadre de ce travail, les substrats textiles utilisés n'ont pas de vernis en surface, ils sont uniquement constitués du support PET et d'une enduction PVC.

II-A. 2 Substrats papiers et non-tissés Tyvek®

Des substrats de type papiers ou non-tissés ont également été utilisés dans ce travail. Le substrat papier, qui est un papier pour plaque de plâtre, est constitué de fibres de cellulose (Figure II-2). Le

substrat non-tissé de marque Tyvek® est constitué de fibres de polyéthylène haute densité (HDPE) non tissées (Figure II-3).

Ces deux substrats constitués de fibres textiles, sont généralement enduits de latex polymériques tels que le latex styrène/butadiène (référéncé XZ94) ou le latex styrène/acrylique (référéncé XZ95).

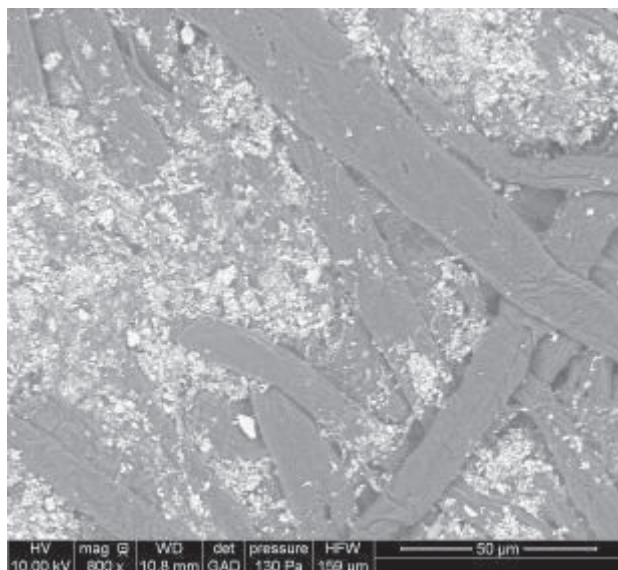


Figure II-2 Image SEM (électrons rétrodiffusés) du substrat papier pour plaque de plâtre

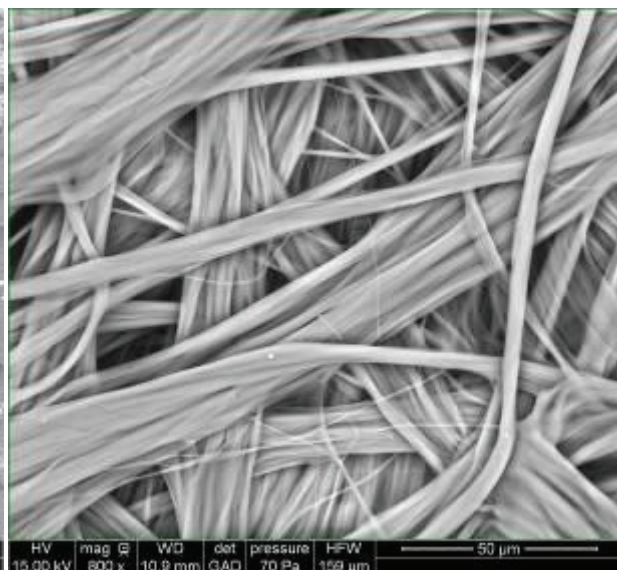


Figure II-3 Image SEM (électrons rétrodiffusés) du substrat non-tissé Tyvek®

Dans le cadre de ce travail, les substrats papiers et non-tissés utilisés ne sont ni enduits ni vernis.

Partie II-B Synthèse de matériaux composites à propriétés photocatalytiques

L'apport de propriétés photocatalytiques aux substrats organiques est proposé en intégrant des nanoparticules de TiO_2 en surface de ces substrats. Pour ce faire, deux approches ont été envisagées. La première consiste à intégrer des nanoparticules de TiO_2 commerciales dans une matrice sol-gel hybride qui sera ensuite déposée en surface des substrats organiques. La seconde approche consiste à immobiliser en surface des substrats organiques des microparticules constituées de nanoparticules de TiO_2 dispersées dans une silice mésoporeuses, via leur intégration dans un liant. Ces matériaux composites intégrant les nanoparticules de TiO_2 ont été synthétisés par chimie sol-gel dont le principe général est rappelé dans l'annexe B-1.

II-B. 1 Dioxydes de titane

Dans ce travail, les deux dioxydes de titane utilisés comme photocatalyseurs sont le TiO_2 commercial Evonik P25 (anciennement Degussa P25) et une solution commerciale de TiO_2 en suspension de chez Nanostructured & Amorphous Materials.

II-B. 1. 1 TiO_2 Evonik P25

Le TiO_2 Evonik P25 a été choisi pour être intégré dans une matrice sol-gel hybride avant d'être déposé en surface des substrats organiques. C'est le photocatalyseur le plus souvent utilisé comme référence dans les travaux de photocatalyse de par sa très grande efficacité^[1].

Ce dioxyde de titane est issu de l'oxydation du chlorure de titane TiCl_4 dans un réacteur à flamme. Il est vendu sous forme de poudre blanche et les particules sont de tailles nanométriques. Ses caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 Evonik P25

Nom Commercial	Fournisseur	Structure cristalline	Structure spécifique	Taille moyenne des particules
TiO_2 Evonik P25	Evonik	80% anatase 20% rutile	50 m^2/g	32 nm

II-B. 1. 2 TiO_2 Nanostructured & Amorphous Materials

Cette solution est composée de nanoparticules de TiO_2 (environ 15 nm de diamètre et de structure cristallographique anatase) dispersées à une concentration de 15% en masse dans l'eau. Elle provient de chez Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (Houston, TX77084, USA). Cette suspension de nanoparticules de TiO_2 a été choisie pour la synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ par voie aérosol.

II-B. 2 Synthèse d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques

L'une des approches proposées dans le cadre de ce travail est le développement d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques constitué d'une matrice sol-gel hybride incorporant des nanoparticules de dioxyde de titane commerciales (TiO_2 P25) déposé par dip-coating en surface des substrats. Le protocole de synthèse est résumé dans le sous-paragraphe II-B.2.2^[2].

II-B. 2. 1 Produits chimiques

Le précurseur utilisé pour la synthèse sol-gel de la matrice hybride est du méthyltriéthoxysilane (MTEOS) provenant de chez ABCR. Le solvant et le dispersant sont respectivement de l'éthanol absolu et de l'acide acétique provenant de chez Carlo Erba. De l'acide chlorhydrique (Carlo Erba) et du diéthyl ether (Sigma Aldrich) sont également utilisés dans cette synthèse.

II-B. 2. 2 Synthèse de la matrice sol-gel hybride

La matrice sol-gel hybride a été synthétisée par hydrolyse acide du précurseur MTEOS. Le précurseur a été ajouté à de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (i.e. avec un pH = 3,8) avec un ratio molaire de 14. Le sol de silice alors obtenu a par la suite été extrait de l'eau par distillation avec l'éthanol puis une séparation de phase avec de l'éther a été réalisée. Le résidu solide séché après évaporation des solvants représente 34% en masse.

II-B. 2. 3 Préparation du revêtement composite

Dans un premier temps, les nanoparticules de TiO_2 Evonik P25 (0,83 g) ont été dispersées dans un mélange éthanol (6,7 mL)/acide acétique (0,62 mL) sous sonication pendant 1 minute. Par la suite, le sol de silice (2,4 g) a été ajouté à la solution de TiO_2 dispersé sous sonication pendant 1 minute. Les substrats utilisés dans cette étude (silicium ou substrats organiques), initialement de taille $9 \times 9 \text{ cm}^2$, ont été imprégnés dans le sol, puis ont été retirés avec une vitesse de retrait de 50 mm/min. Ils ont subi en dernière étape de synthèse un traitement thermique à 120°C pendant 20 heures afin d'éliminer tout composé résiduel (solvant, dispersant, etc.).

II-B. 2. 4 Traitements thermiques ou UV

Dans le cadre de cette étude, les traitements appliqués sur le revêtement composite sont des traitements thermiques ou UV. Le traitement thermique est la dernière étape de synthèse du revêtement composite. Le traitement thermique initialement appliqué correspond à un séchage à $120^\circ\text{C}/20\text{h}$ mais pour cette étude, la température et le temps ont été modifiés à $120^\circ\text{C}/7\text{jours}$ ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours.

Un traitement sous UV correspond à une exposition prolongée aux UV appliquée après le traitement thermique. Le revêtement composite est alors placé dans une boîte à UV (Figure II-4) (Bio-link, Fischer Scientific) constituée de six lampes UV-A (365 nm) ou UV-C (254 nm), en présence d'eau. Le temps d'irradiation peut varier et le flux photoniques à 365 nm (UV-A) est de $6 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

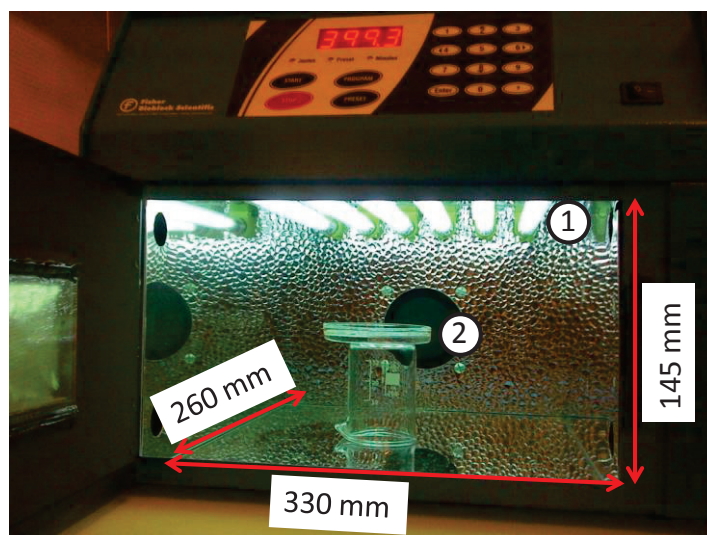


Figure II-4 Boîte à UV de chez Bio-link Fischer Scientific constituée de six lampes UV (1) en présence du revêtement composite immergé dans l'eau (2)

II-B. 3 Synthèse de films sol-gel $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

II-B. 3. 1 Synthèse de films sol-gel $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Dans le cadre de ce travail, c'est le LCMCP (partenaire du projet) qui était en charge de l'élaboration de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives. Dans un premier temps, des dépôts composés d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO_2 mésoporeuse (de quelques nanomètres d'épaisseur), ont été synthétisés et déposés sur substrats de silicium (Figure II-5).

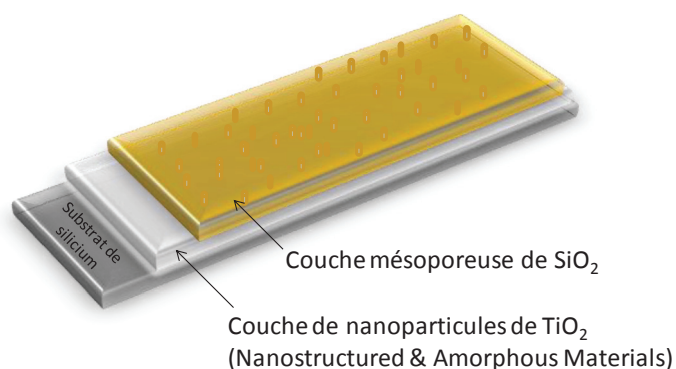


Figure II-5 Schéma de composition d'un dépôt constitué d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO_2 mésoporeuse, déposé sur un substrat de silicium

II-B. 3. 1. a) Préparation de la couche de TiO_2

La couche de TiO_2 a été déposée par trempage à partir de la solution commerciale de TiO_2 Nanostructured & Amorphous materials diluée dans de l'éthanol (66% en volume) avec une vitesse

de retrait de 4 mm/s. Le film a ensuite été traité à 500°C pendant 10 min. L'indice de réfraction a été estimé par ellipsométrie à $n_{700nm} = 1,98$.

II-B. 3. 1. b) Préparation de la couche de SiO₂ mésoporeuse

La couche de SiO₂ mésoporeuse a été réalisée à partir d'une solution initiale composée d'un mélange de TEOS/CTAB/H₂O/EtOH avec un rapport molaire (1:0,05:5:25). Le TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) a été dissous dans une solution contenant de l'éthanol (EtOH), de l'acide chlorhydrique (HCL) à 2M et de l'eau. Le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) a ensuite été ajouté. La solution obtenue a été agitée pendant au moins 2h avant d'être déposée par dip-coating sur des substrats de silicium à température ambiante avec une humidité relative contrôlée de 40%. L'épaisseur des films obtenus varie entre 10 nm et 200 nm selon la vitesse de retrait lors du dépôt, (1 et 4 mm/secondes). Ils ont ensuite été traités à 500 °C pendant 10 min.

II-B. 3. 2 Synthèse de microparticules SiO₂/TiO₂

Les microparticules SiO₂/TiO₂ ont été synthétisées par système aérosol par le partenaire du projet Pylote (partenaire du projet COMPHOSOL2) selon le protocole établi par le LCMCP. Le schéma du protocole de synthèse des microparticules SiO₂/TiO₂ est illustré dans la Figure II-6.

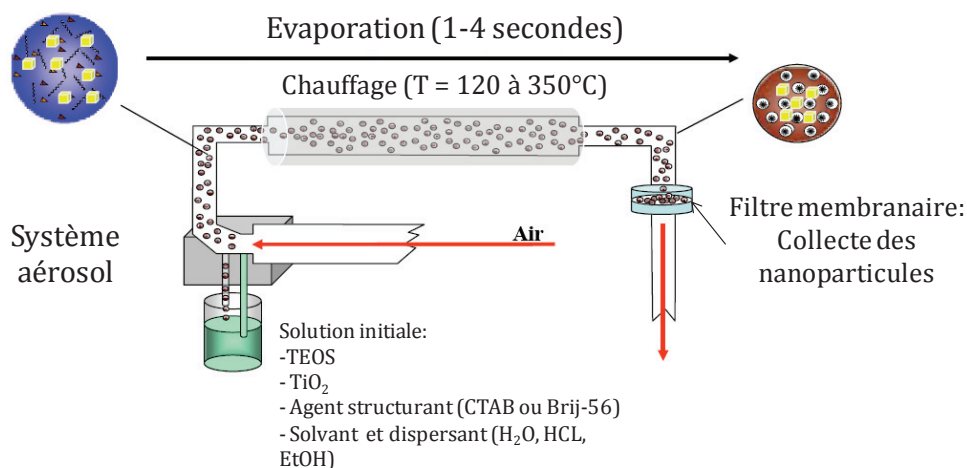


Figure II-6 Synthèse de microparticules SiO₂/TiO₂ par voie aérosol

La solution initiale est composée d'un précurseur TEOS, d'un solvant et d'un dispersant (éthanol, eau et acide chlorhydrique), d'un agent porogène (CTAB ou Brij-56 (Polyéthylène glycol hexadécyl éther)) et d'une solution commerciale de nanoparticules de TiO₂ (Nanostructured & Amorphous materials). Après nébulisation de la solution, les gouttelettes d'aérosol sont chauffées entre 120°C et 350°C pendant 1 à 4 secondes. Les particules obtenues à la fin de cette synthèse par voie aérosol ont ensuite subi un traitement thermique (600°C/3h).

Partie II-C Caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux composites : dispositif et protocole expérimental

Dans le cadre de ce travail de thèse, les caractérisations des propriétés photocatalytiques des matériaux composites ont été réalisées via un test en milieu aqueux présenté ci-dessous. Par ailleurs, lors de l'étude sur l'intérêt de la silice (Chapitre IV), le principe des caractérisations des propriétés photocatalytiques réalisées par le LCMCP en utilisant l'ellipsométrie a été présenté.

La caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux composites a été réalisée via le suivi de la concentration d'un polluant en solution aqueuse sous irradiation UV. Le polluant modèle choisi est l'acide formique (ne formant pas d'intermédiaires de réaction). Néanmoins, certaines caractérisations ont été réalisées avec le phénol comme polluant modèle.

II-C. 1 Protocoles des tests d'activité photocatalytique en milieu aqueux

Le matériau composite à tester a été introduit dans un photoréacteur contenant 30 ml de la solution de polluant dont la concentration initiale était de 50 ppm dans le cas de l'acide formique et de 20 ppm dans le cas du phénol. La solution a été agitée à l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur. Cette agitation continue permettait une bonne dissolution de l'oxygène nécessaire à l'oxydation photocatalytique ainsi qu'une bonne répartition du catalyseur quand celui-ci était une poudre en solution. Après les 30 min à l'obscurité, l'échantillon a été irradié et des prélèvements de la solution ont été effectués toutes les 30 min pendant 360 min. Ces prélèvements ont été filtrés à travers des filtres Millipore (porosité 0,45 μm) dans le cas d'un échantillon de type poudre. Ils ont ensuite été analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Le dispositif expérimental d'un test photocatalytique en milieu aqueux était composé (Figure II-7) :

- D'un réacteur contenant l'échantillon à tester (appelé aussi photoréacteur)
- D'une lampe UV (source d'irradiation)
- De filtres optiques
- D'un agitateur magnétique
- D'un système de circulation d'eau (système de refroidissement de la lampe)

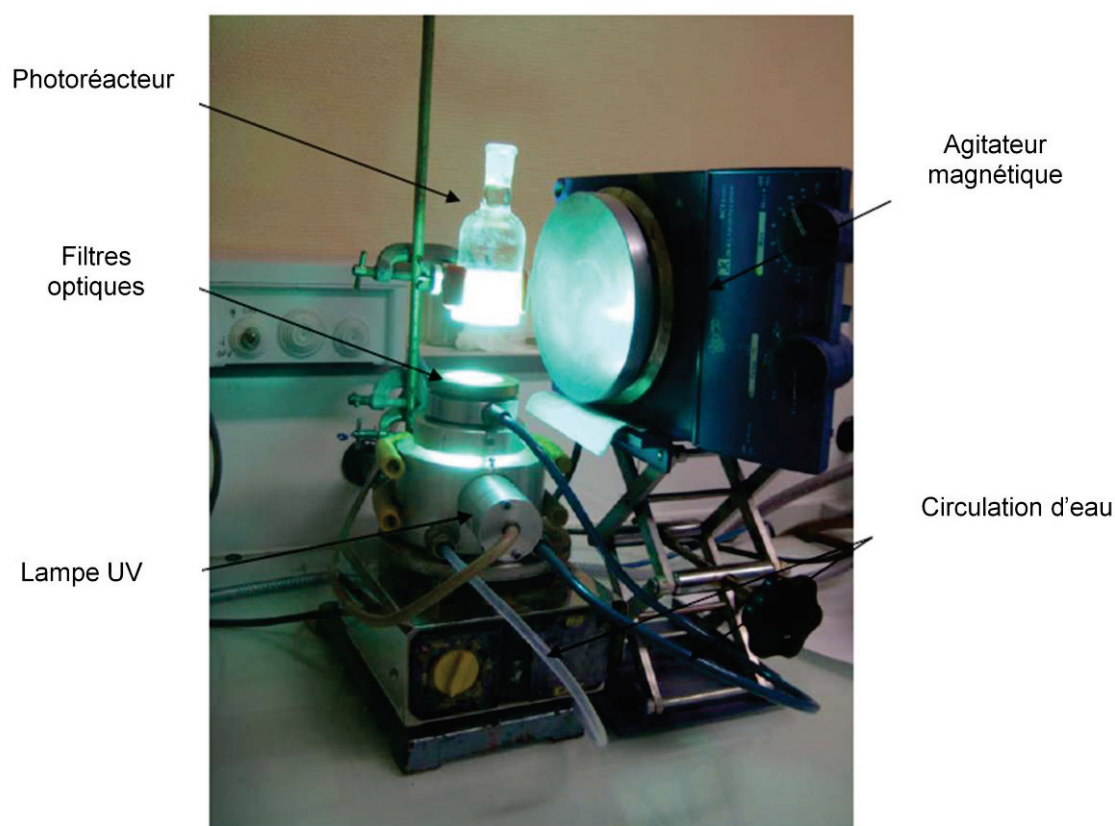


Figure II-7 Dispositif expérimental du test photocatalytique en milieu aqueux

II-C. 1. 1 Photoréacteur et type d'échantillon

Le matériau composite à tester peut se présenter sous la forme d'une poudre, d'un film supporté ou non sur un substrat de silicium ou sur un substrat organique souple (textile ou papier).

En fonction du type d'échantillon, le réacteur utilisé était différent. Lorsque le catalyseur était une poudre, le photoréacteur utilisé était un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert dont la surface de base est de $12,5 \text{ cm}^2$ et le volume de 80 mL. Une concentration de $1 \text{ g/L}^{[3]}$ de catalyseur et 30 mL de solution de concentration initiale en polluant modèle de 50 ppm (pour l'acide formique) ou 20 ppm (pour le phénol) sont utilisées. Lorsque l'échantillon était un film (supporté ou non), le photoréacteur utilisé était un cylindre de pyrex sans col dont la surface de base est de $12,5 \text{ cm}^2$ et le volume de 80 mL. Ce dernier présentait trois picots sur lesquels était déposé l'échantillon de taille $3 \times 3 \text{ cm}^2$ permettant ainsi l'agitation du système par un barreau aimanté. Le film était placé dans 30 mL de solution de concentration initiale en polluant modèle de 50 ppm (pour l'acide formique) ou 20 ppm (pour le phénol). Une fois les échantillons mis en présence du polluant, leur surface a été irradiée à travers la face inférieure du photoréacteur.

II-C. 1. 2 Source lumineuse et filtres optiques

La source d'irradiation lumineuse était une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W dont le spectre d'émission, illustré sur la Figure II-8, est discontinu et présente un maximum à 365 nm.

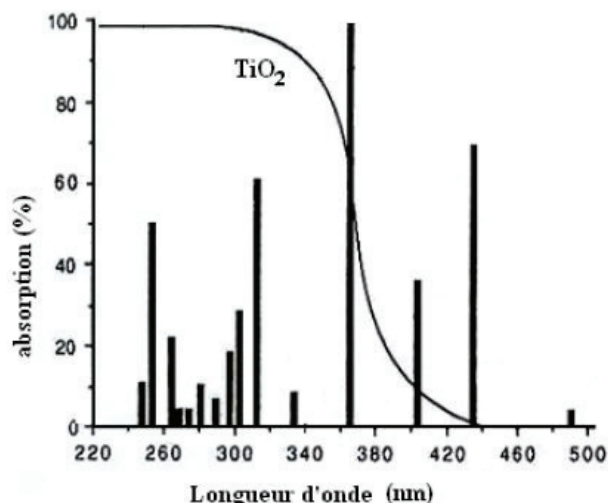


Figure II-8 Spectre d'absorption de la lampe Philips HPK 125W et d'absorption du TiO_2

Dans ce travail, des filtres optiques en Pyrex ont été utilisés pour les tests photocatalytiques en milieu aqueux de sorte à irradier les échantillons avec des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. L'irradiance (ou flux lumineux) a été fixée à 9 mW/cm² à 365 nm (1 mW/cm² à 312 nm).

L'irradiance des rayonnements UV-A et UV-B a été mesurée à chaque début de test à l'aide d'un radiomètre VLX-3W et de deux sondes (ou cellules photoélectriques) propres à chaque type de rayonnement ; la sonde CX-365 calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (correspondant aux rayonnements UV-A) et la sonde CX-312 calibrée pour la zone spectrale 280-320 nm (correspondant aux rayonnements UV-B). Ces sondes ont été placées à la même distance de la lampe que les échantillons pendant le test photocatalytique.

II-C. 1. 3 Choix du polluant modèle

II-C. 1. 3. a) Acide formique

L'acide formique a été choisi comme polluant modèle pour le test de « screening » de caractérisation des propriétés photocatalytiques. Aussi appelé acide méthanoïque (CH_2O_2 , $M_w = 46,03 \text{ g.mol}^{-1}$), c'est le plus simple des acides carboxyliques (Figure II-9).

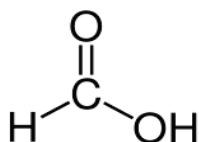


Figure II-9 Formule de Lewis et 3D de l'acide formique

Son mécanisme de minéralisation est simple et rapide dans les conditions expérimentales du test. Ce polluant ne forme pas d'intermédiaires de réaction. Initialement sous forme liquide, l'acide formique provient de chez Sigma Aldrich (CAS 64-18-6) et sa pureté est au moins égale à 98%. Il est utilisé dans les tests photocatalytiques à une concentration initiale de 50 ppm. C'est le suivi de sa concentration au cours du temps d'illumination qui déterminera l'efficacité photocatalytique du matériau composite.

II-C. 1. 3. b) Phénol

Par ailleurs, le choix du phénol (Figure II-10) comme autre polluant modèle a été fait dans le but de confirmer l'hypothèse selon laquelle la couche de silice mésoporeuse jouerait le rôle de « cage » dans la dégradation de polluant organique (Chapitre IV). Le phénol, appelé aussi hydroxybenzène, est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle, ce qui donne lieu à de nombreux composés intermédiaires lors de sa décomposition photocatalytique.

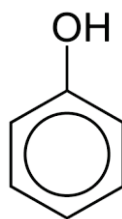


Figure II-10 Structure chimique du phénol

Des études ont montré qu'en présence de TiO_2 irradié sous UV, le phénol était dégradé, formant ainsi des intermédiaires de réactions jusqu'à minéralisation complète ^[4-6]. Le mécanisme de dégradation du phénol par photocatalyse est illustré dans la Figure II-11. Ce schéma traduit un processus qui correspond aux étapes suivantes : hydroxylation du phénol ; formation d'hydroquinone, benzoquinone et catéchol ; polymérisation possible pour former des polyaromatiques (si la concentration initiale en phénol est élevée) ; dégradations successives pour former des acides carboxyliques simples (maléique, acétique, formique) puis minéralisation en CO_2 et H_2O ^[7].

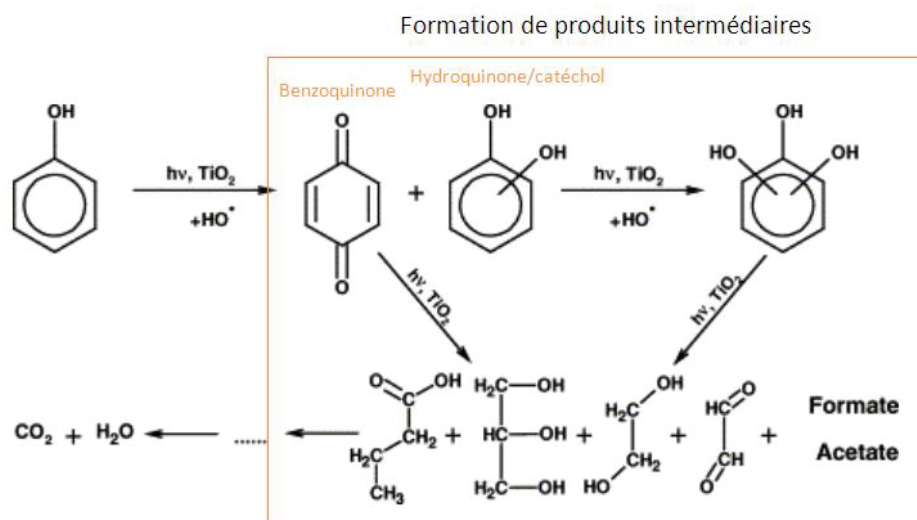


Figure II-11 Mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol sur du TiO_2 en suspension (anatase à 99,9 %, Aldrich), d'après Sobczynski et al.^[8]

Dans l'étude menée au Chapitre IV, c'est la disparition en phénol et l'apparition des composés intermédiaires (hydroquinone, benzoquinone et catéchol) qui seront suivis par HPLC.

II-C. 1. 4 Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Lors d'un test photocatalytique, la composition du milieu et en particulier les concentrations en polluant modèle et intermédiaires ont été suivies par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV dont les caractéristiques et les conditions d'analyses sont décrites dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 Caractéristiques et conditions d'analyses HPLC pour le suivi des concentrations en polluants modèles et intermédiaires au cours du test de caractérisation des propriétés photocatalytiques des matériaux composites

	Acide formique	Phénol et composés intermédiaires (hydroquinone, catéchol et benzoquinone)
Système	VARIAN	VARIAN
Colonne	Coregel SARASEP CAR-H (7,8 x 300 nm)	Hypersil DBS C18 (4 x 125 mm)
Phase stationnaire	PS-DVB (Polymères de polystyrène-divinylbenzène)	DBS (silice)
Eluant	H_2SO_4 (5 mmol/L)	H_2O / MeOH (75 : 25)
Débit d'éluant	0,7 mL/min	0,7 mL/min
Injecteur	Injecteur automatique ProStar 410	Injecteur automatique ProStar 410
Volume d'injection	50 μL	20 μL
Détecteur	Barrette de diodes Varian ProStar 330	Barrette de diodes Varian ProStar 330
Détection	$\lambda = 210 \text{ nm}$	$\lambda = 254 \text{ nm}$
Pompe	Pompe binaire Varian ProStar 230	Pompe binaire Varian ProStar 230

II-C. 1. 4. a) Suivi de la concentration en acide formique par HPLC au cours du test de caractérisation des propriétés photocatalytiques

La colonne utilisée pour le suivi de la concentration en acide formique était une SARASEP CAR-H (7,8 x 300 nm) qui fonctionne sur le mode d'exclusion ionique. Les composés tels que les acides organiques ou les alcools ont été séparés et élués en fonction de leur pKa. Cette colonne est composée d'une phase stationnaire à base de polystyrène-divinylbenzène (PSDVB) greffé par des groupements sulfoniques et est chargée négativement dans un éluant à base d'eau acidifiée (H_2SO_4). Les espèces à analyser portant des charges négatives sont repoussées par ces groupements tandis que les composés non ionisés sont retenus. L'identification des acides a été réalisée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux des étalons analysés dans les mêmes conditions. Le pic caractéristique de l'acide formique a un temps de rétention dans la colonne de 11,5 min. Le temps d'analyse était de 20 minutes. Afin de suivre la variation de concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur testé, une gamme d'étalonnage a été réalisée au préalable (Figure II-12).

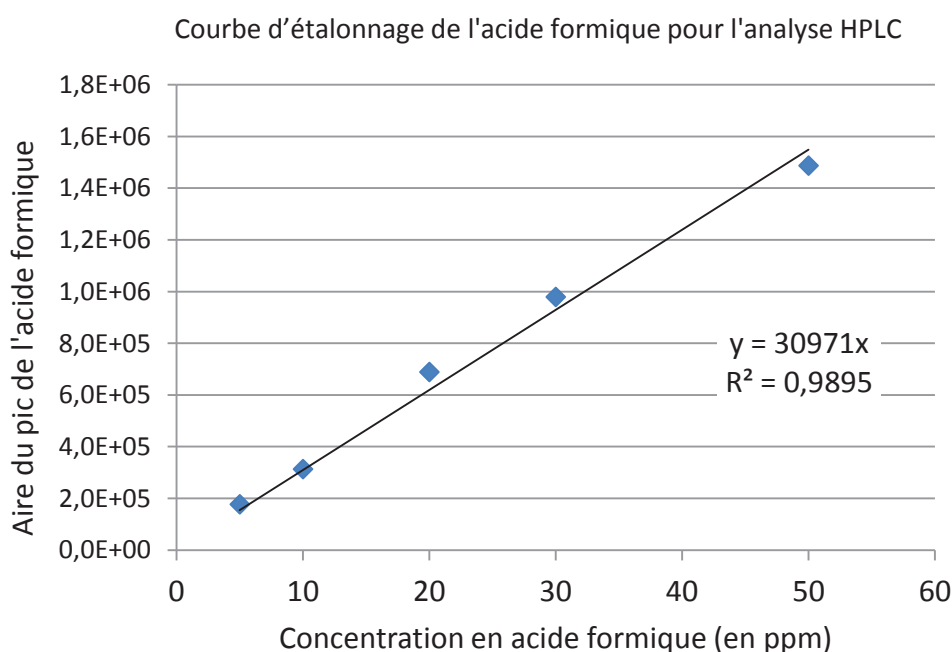
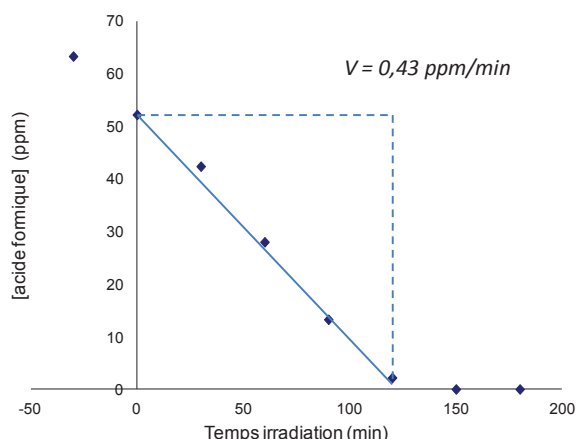


Figure II-12 Gamme d'étalonnage de l'acide formique pour la quantification lors de l'analyse par HPLC

Ainsi, les aires relevées sous le pic correspondant à l'acide formique pour chaque prélèvement permettent de suivre la concentration en polluant au cours du temps d'irradiation. Les propriétés photocatalytiques des matériaux composites sont définies par la vitesse initiale de disparition de l'acide formique correspondant à la pente de la droite (cf Figure II-13).



$$V = \frac{[AF]_0 - [AF]_{120}}{120} = 0,43 \text{ ppm/min}$$

Où $[AF]_0$: concentration en acide formique à 0 min d'irradiation
 $[AF]_{120}$: concentration en acide formique à 120 min d'irradiation

Figure II-13 Variation de la concentration en acide formique sous irradiation UV en présence de nanoparticules de TiO_2 P25 en solution aqueuse à 13,5 mg/l et calcul de la vitesse de dégradation de l'acide formique

Dans cette étude, l'incertitude sur la variation de la concentration en polluant (*i.e.* sur l'activité photocatalytique) a été difficile à quantifier car c'est la résultante de différentes erreurs difficilement quantifiables (erreur sur l'analyse, erreur sur la puissance lumineuse, erreur sur la volumétrie, erreur sur le prélèvement, erreur sur la chronométrie, etc.).

II-C. 1. 4. a) Suivi de la concentration en phénol et composés intermédiaires (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) par HPLC au cours du test de caractérisation des propriétés photocatalytiques

Afin de suivre la variation de concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur testé, une gamme d'étalonnage du phénol et de ses trois principaux composés intermédiaires ont été réalisées au préalable (Figure II-14).

Les aires relevées sous les pics correspondant au phénol, à l'hydroquinone, au catéchol et à la benzoquinone pour chaque prélèvement permettent de suivre la disparition du phénol et l'apparition de composés intermédiaires au cours du temps d'irradiation. La vitesse initiale de dégradation est estimée en travaillant à des % de conversion inférieur à 30% afin d'éviter la contribution des intermédiaires.

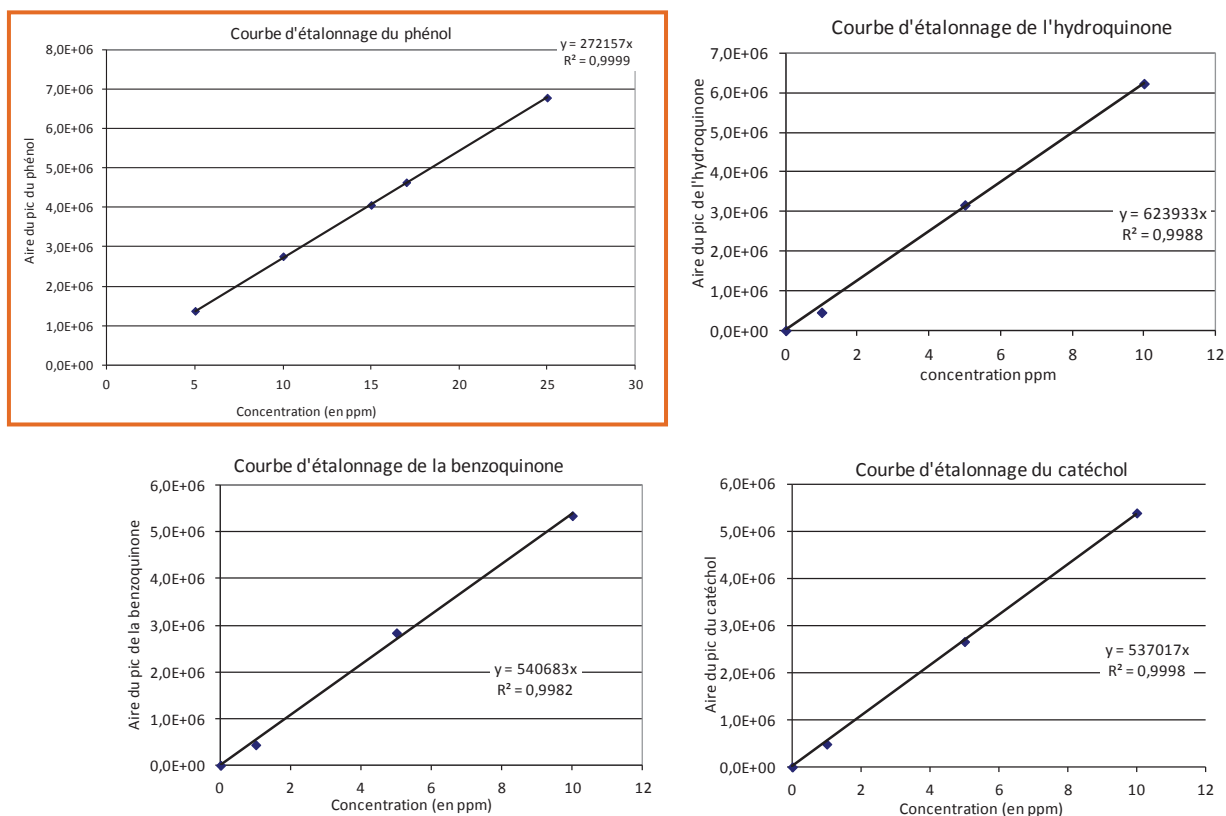


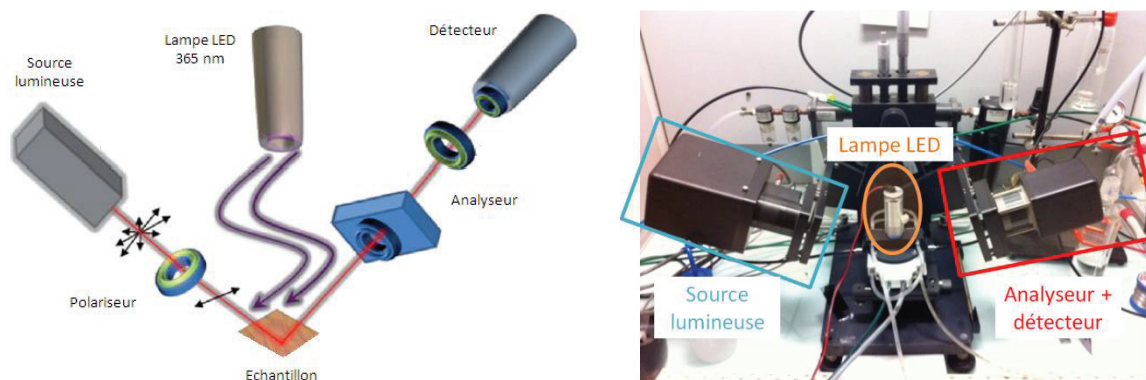
Figure II-14 Gamme d'étalonnage du phénol et des composés intermédiaires de réaction (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) pour la quantification lors de l'analyse par HPLC

II-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques par ellipsométrie *in situ* (LCMCP)

La technique d'ellipsométrie *in-situ* est une méthode mise en place par le LCMCP dans le but de caractériser les propriétés photocatalytiques d'un échantillon. Le principe consiste à suivre les variations de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'une ou de plusieurs couches constituant le échantillon à analyser en fonction du temps d'irradiation UV.

Pour rappel, l'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface très sensible, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion sur la surface plane d'un échantillon. Un appareillage ellipsométrique est alors composé d'une source lumineuse qui émet un faisceau lumineux qui sera ensuite polarisé linéairement grâce à un polariseur, avant d'être réfléchi à la surface d'un échantillon, ce qui modifiera son état de polarisation. Ce faisceau lumineux traverse ensuite un analyseur avant d'arriver dans un miroir reconduisant le faisceau dans une fibre optique relié au spectromètre^[9,10]. L'appareillage utilisé dans le cadre de ce travail est un ellipsomètre VASE® de chez J.A. Wollam Co. Les données collectées par le détecteur sont interprétées à

l'aide du logiciel Wvase32 d'après le modèle de Cauchy. Cet appareillage est couplé à une lampe LED Nichia NCSU033A, source d'irradiation UV ($\approx 40 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm), qui est placée à 5 cm de l'échantillon à analyser tel qu'illustré dans les figures suivantes.



Annexe II-1 Technique de caractérisation de l'activité photocatalytique par ellipsométrie in-situ

II-C. 3 Caractérisation de la mouillabilité : mesures d'angles de contact

La tension superficielle concerne toutes les interfaces : liquide/gaz, solide/gaz et solide/liquide. L'interface solide/liquide est importante dans le domaine des surfaces des matériaux, car elle permet de comprendre une partie du comportement des matériaux solides en présence d'un liquide. Quand une goutte d'un liquide connu est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre comme illustré dans la Figure II-15.

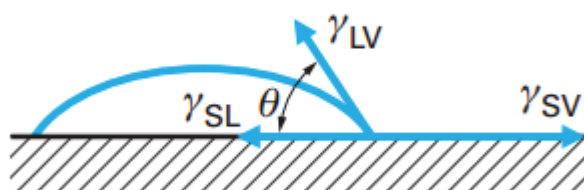


Figure II-15 Représentation des paramètres du modèle de Young

L'angle θ , dit de contact, résulte de l'équilibre des tensions aux trois interfaces solide/liquide (γ_{SL}), liquide vapeur (γ_{LV}) et solide/vapeur (γ_{SV}) ; ces grandeurs sont liées entre elles par la relation de Young:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

La valeur de l'angle θ permet de définir la mouillabilité (ou le caractère hydrophobe/hydrophile lorsque le liquide utilisé est l'eau) de la surface d'un matériau :

- ❖ Si θ tend vers 0° ; le mouillage est total, la surface du matériau est totalement hydrophile
- ❖ Si $0 < \theta < 90^\circ$; le mouillage est partiel, la surface est faiblement hydrophile
- ❖ Si $90^\circ < \theta < 180^\circ$; le mouillage est partiel, la surface est fortement hydrophobe
- ❖ Si θ tend vers 180° ; le mouillage est nul, la surface est totalement hydrophobe

Dans ce travail, la mesure de l'angle de contact a été réalisée par la méthode de la goutte posée. Cette technique a consisté à déposer en surface d'un substrat une goutte d'un liquide mouillant dont on connaît la tension superficielle. C'est l'eau ultra-pure qui a été utilisée. L'angle de contact (θ) entre la goutte et la surface du matériau a été obtenu via la formule suivante :

$$\theta = 2 * \arctg \left(\frac{2h}{D} \right)$$

Avec h correspondant à la hauteur de la goutte et D correspondant à la largeur à la base de la goutte^[11].

Le système de mesure, représenté en Figure II-16, est composé :

- ❖ D'un porte-échantillons
- ❖ D'un microrégulateur de goutte pour déposer un volume précis de liquide sur l'échantillon (volume de quelque μL afin de négliger les déformations des gouttes liées à la pesanteur par rapport aux forces de surface)
- ❖ D'une source lumineuse
- ❖ D'une caméra
- ❖ D'un système d'analyse et de traitements d'images
- ❖ D'un logiciel de mesure des angles de contact

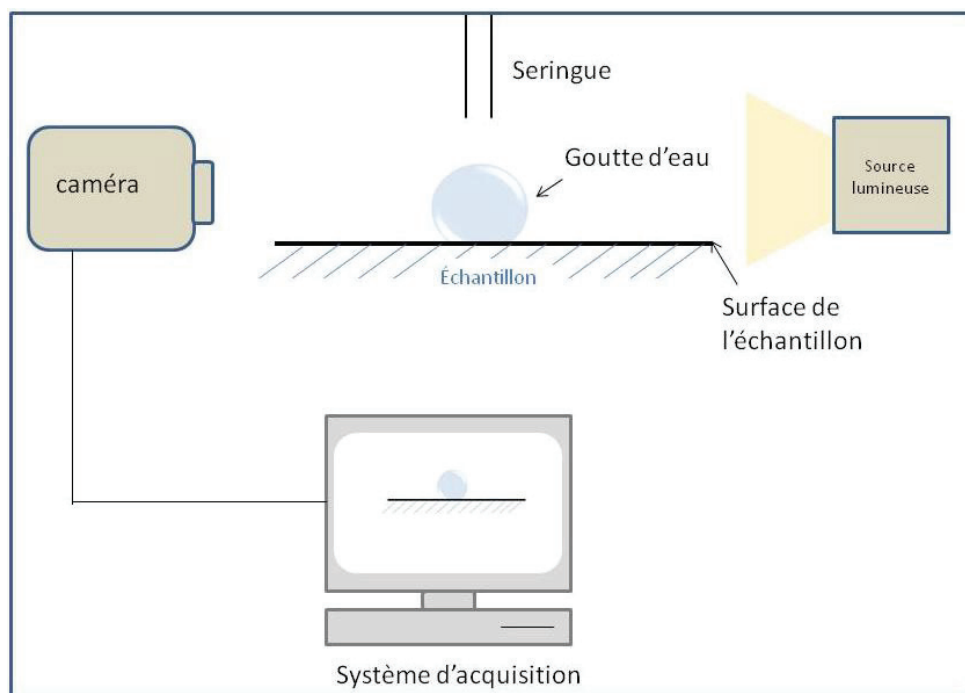


Figure II-16 Schéma d'un système de mesure d'angle de contact

L'appareillage utilisé au sein de l'IRCELYON est un Contact Angle Meter de Digidrop GBX. Il est constitué d'une caméra CCD 2/3" (Nikon), d'un système d'analyse et de traitement d'images et d'un logiciel de mesures automatiques des angles de contact (logiciel Windrop ++). Le volume des gouttes déposées est de 4 μ L.

II-C. 4 Test de photovieillissement accéléré (LPMM)

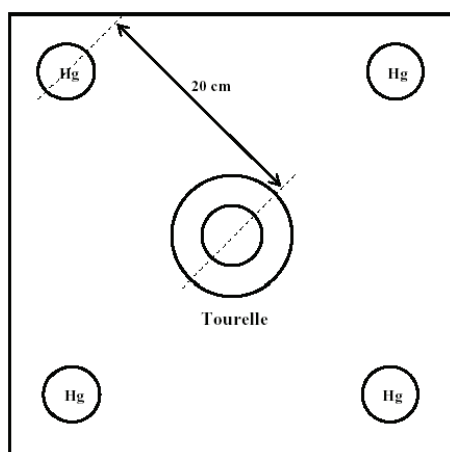
II-C. 4. 1. a) Principe du test de photovieillissement accéléré

La prédiction du vieillissement des matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail permet de garantir la fiabilité de ces matériaux en démontrant une efficacité photocatalytiques durable et une protection des substrats dans le temps.

Des tests de photovieillissement accéléré ont été mis en place pour simuler de façon artificielle le vieillissement sous irradiation d'un matériau à propriétés photocatalytiques. Des enceintes spécifiques ont été construites en 1978 par le Service de Photovieillissement Accéléré des Polymères (SEPAP) du laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) unité de recherche associée à l'Université Blaise Pascal et au CNRS (Clermont-Ferrand)^[12].

L'excitation lumineuse a été assurée par quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400 Watts disposées aux quatre angles d'un parallélépipède comme illustré sur la Figure II-17. Ces lampes ont une enveloppe en verre borosilicate qui permet la filtration des longueurs d'ondes

inférieures à 300 nm. Leur irradiance est estimée à 150 W/m^2 pour une longueur d'onde entre 300 et 400 nm (Figure II-18). La température des surfaces exposées est contrôlée par une thermosonde et est maintenue à 60°C . Une tourelle pouvant contenir jusqu'à 48 échantillons de taille $1 \times 5 \text{ cm}^2$ est au centre de ces quatre lampes. Elle est animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme dont la vitesse de rotation est de 4 tours par minute permettant une irradiation homogène des échantillons. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte est inférieur à 2%.



(a) (b)
Figure II-17 (a) Schéma et (b) photo de l'enceinte d'irradiation SEPAP 12/24^[12]

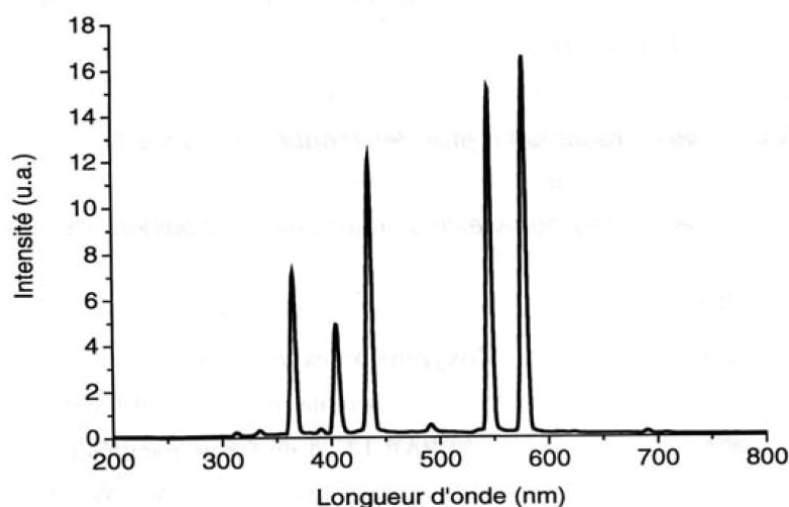


Figure II-18 Spectre d'émission des lampes utilisés dans le SEPAP 12/24

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été irradiés pendant certaines d'heures et des analyses par spectroscopie FTIR-ATR ont été réalisées sur l'échantillon à intervalle de temps d'irradiation régulier.

II-C. 4. 1. b) Spectroscopie FTIR-ATR

La spectroscopie Infra-Rouge, est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par un matériau. Comme illustré Figure II-19, l'échantillon à analyser est plaqué contre un cristal faiblement absorbant dont l'indice de réfraction est élevé. Le faisceau infrarouge pénètre dans le cristal (élément de réflexion interne) et est réfléchi plusieurs fois à l'interface cristal-échantillon. A chaque réflexion, le faisceau pénètre sur une courte distance (onde évanescente) dans l'échantillon, ce qui provoque les absorptions. C'est la méthode dite de la réflexion totale atténuée (ATR = attenuated total reflexion). Ce sont les réflexions des radiations infrarouges en surface qui vont provoquer des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de l'échantillon^[13].

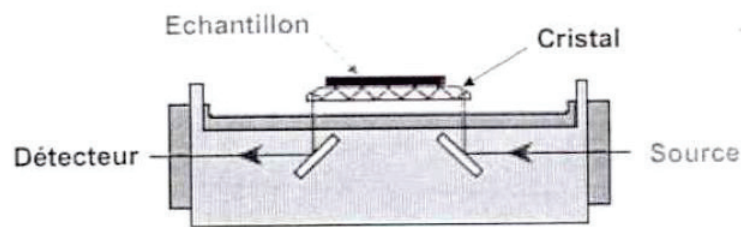


Figure II-19 Schéma de fonctionnement de l'ATR^[14]

L'ATR est une technique de surface qui sonde les 2 à 3 premiers micromètres de l'échantillon. Cette profondeur (D_p) est déterminée par la formule suivante^[14]:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

Où :

- λ est la longueur d'onde
- θ est l'angle d'incidence du faisceau
- n_1 est l'indice de réfraction du cristal
- n_2 est le rapport des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon

Dans le cadre des tests de photovieillissement accéléré réalisé par le LPMM, l'appareil utilisé était un spectromètre NICOLET Magma-IR 860 équipé d'un accessoire ATR mono-réflexion muni d'un cristal Diamant (4 cm^{-1} , 64 scans).

Partie II-D Techniques de caractérisation par analyse de surface

II-D. 1 Caractérisation de la topographie et cartographie chimique par SEM/EDS

II-D. 1. 1 Principe de la technique SEM/EDS

La technique SEM combinée à l'EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) est une technique d'observation de la topographie et de la composition chimique des surfaces. La technique SEM est principalement fondée sur la détection d'électrons émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons incidents qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec une résolution (ou pouvoir séparateur) nanométrique et une grande profondeur de champ^[11].

En effet, la résolution latérale d'un microscope (ou grossissement) est définie comme étant la distance minimum séparant deux points discernables. Elle est proportionnelle au sinus du demi-angle d'ouverture des rayons entrant dans l'objectif (ouverture du diaphragme α) et à la longueur d'onde λ :

$$d = \frac{0,61 \lambda}{\sin \alpha}$$

Ainsi, l'utilisation d'électrons fortement accélérés permet d'obtenir un grossissement important car la longueur d'onde équivalente à leur énergie devient faible ($\lambda = h/m$ avec $h = 6,626068 \times 10^{-34}$ J.S et m la masse de la particule) contrairement à un microscope optique dont la résolution va être limitée par la longueur d'onde de la lumière visible.

En microscopie électronique, lorsque le faisceau d'électrons primaires pénètre dans un échantillon, des interactions élastiques et inélastiques ont lieu. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques (ionisation) et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire.

La taille caractéristique du volume d'interaction des électrons dans l'échantillon est de l'ordre du μm . Elle est d'autant plus grande que les éléments constituant l'échantillon sont lourds (plus de diffusion). La forme et la profondeur de la zone d'interaction varient aussi avec la tension d'accélération, cette variation étant le reflet de la variation de la section efficace de l'ionisation en

fonction de son énergie. La Figure II-20 illustre les diverses émissions électroniques ou électromagnétiques provenant de zones d'interactions plus ou moins profondes et plus ou moins élargies selon les émissions correspondantes.

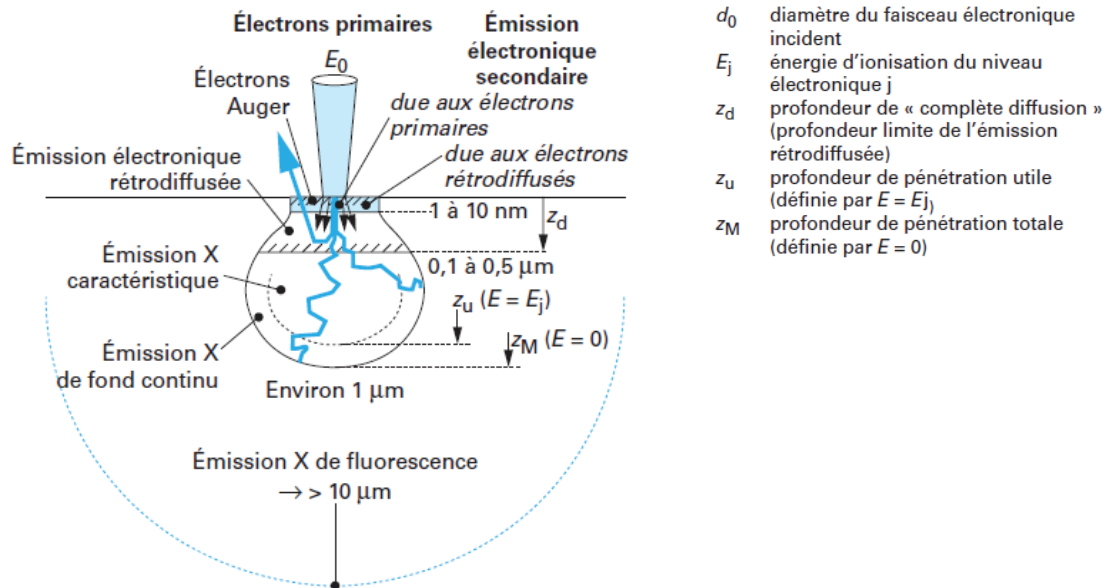


Figure II-20 Zones d'émissions électroniques et électromagnétiques issues de l'interaction électrons-matière^[15]

Ces diverses émissions dépendant de l'énergie des électrons (incidents, puis dans leur trajectoire) de la nature des atomes (caractérisés par leur numéro atomique Z) constituant l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire avec la surface de l'échantillon. Parmi ces émissions, on distingue:

- ❖ *L'émission électronique rétrodiffusée*, constituée d'électrons primaires et d'électrons dont la trajectoire est aléatoire et résulte d'un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux. Ils peuvent revenir vers la surface et sont détectés à leur sortie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir des images présentant un contraste chimique selon le numéro atomique de l'élément (la section efficace de rétrodiffusion étant fonction de Z^2/E^2). Cette émission provient d'une zone de quelques centaines de nanomètres de profondeur ($\approx 10^4$ à 10^6 nm³) lorsque le faisceau primaire est de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre.
- ❖ *L'émission électronique secondaire*, résultant soit de l'ionisation des atomes présents soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques. Ces électrons ont une énergie généralement comprise entre 0 et 50 eV. Ils permettent d'obtenir des images de contraste topographique avec une résolution nanométrique. Cette émission

provient principalement d'une petite zone de quelques nm³, située au niveau de l'impact du faisceau primaire lorsque celui-ci est de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre.

- ❖ *L'émission d'électrons Auger*, due à un mécanisme de désexcitation (ou relaxation) non radiative après ionisation. La détection de ces électrons Auger, principalement perdus dans l'ensemble des électrons rétrodiffusés en MEB, nécessite un analyseur en énergie hémisphérique ou cylindrique (AES – Auger Electron Spectroscopy).
- ❖ *L'émission de rayons X*, issus de la relaxation radiative suite à l'ionisation des atomes. Ces photons X sont détectables avec deux types de détecteur : EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry – mesure de l'énergie du photon émis) qui est le système de détection le plus souvent utilisé dans le cas du couplage avec la technique SEM et WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry – mesure la longueur d'onde du photon émis). L'analyse des rayons X correspond à la technique appelée SEM/EDS, et elle permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Ces rayons X proviennent d'une zone de grand volume, de l'ordre du μm³, lorsque le faisceau primaire est de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre.
- ❖ *L'émission d'un rayonnement électromagnétique* situé dans le visible ou proche du visible dans le cas de phases semi-conductrices ou isolantes (phénomène appelé cathodoluminescence).

Ces diverses émissions électroniques ou électromagnétiques permettent d'obtenir soit des informations sur la morphologie de surface des échantillons par contraste topographique (électrons secondaires) ou sont des informations sur des variations de composition chimique en surface de l'échantillon par contraste de numéro atomique (électrons rétrodiffusés) ou sur la composition chimique par cartographie chimique (rayons X). Ces informations sont obtenues en fonction du détecteur utilisé lors de l'analyse (détecteurs SE, BSE, EDS).

II-D. 1. 2 Instrumentation de la technique SEM/EDS

Comme illustré Figure II-21, un microscope électronique à balayage est constitué^[15,16] :

- ❖ D'une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages et un dispositif de balayage électronique du faisceau

- ❖ D'une chambre d'introduction de l'échantillon
- ❖ D'un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- ❖ D'un ensemble de détecteurs permettant de recueillir toutes les émissions électroniques ou électromagnétiques
- ❖ D'un système de visualisation des images et d'un ensemble de pilotage et de contrôle informatique

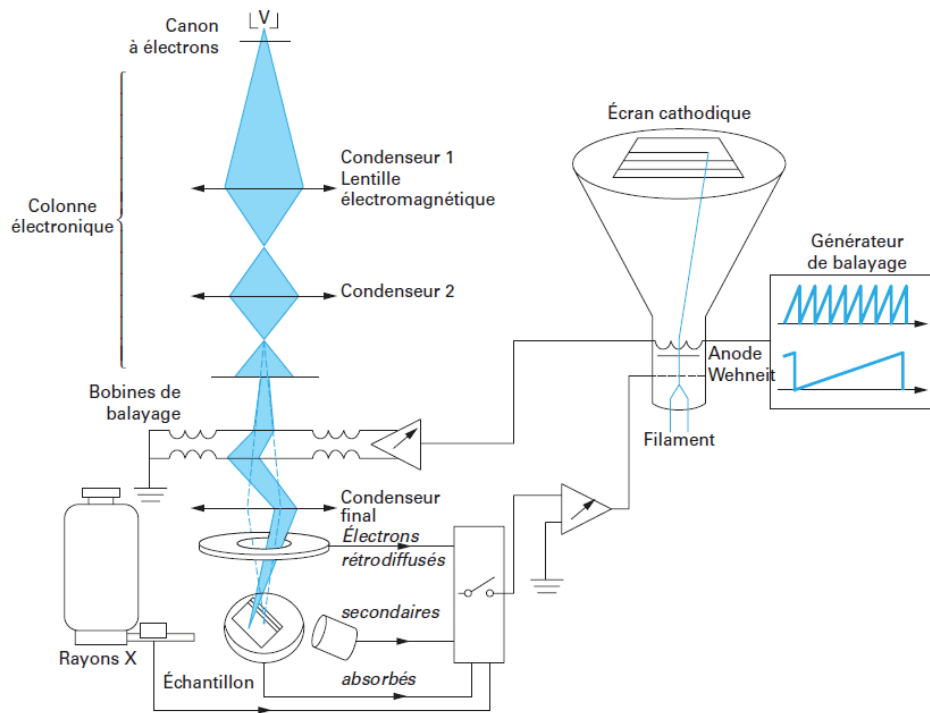


Figure II-21 Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage^[15]

Les canons à électrons, générateurs et accélérateurs d'électrons permettent de balayer la surface de l'échantillon. Ce système est composé d'une cathode émissive portée à un potentiel négatif, d'une électrode légèrement plus négative que la cathode (le Wehnelt), d'une anode au potentiel zéro et d'un système d'alignement mécanique et électromagnétique avec l'axe de la colonne. Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon. La zone d'émission des électrons doit être la plus fine et la plus intense possible afin d'obtenir des images de haute qualité avec une grande résolution.

Il existe différents types de source émettrice d'électrons :

- ❖ soit basées sur *l'effet thermoélectronique*, c'est-à-dire par chauffage à haute température d'un filament. C'est le cas du filament de tungstène ou du cristal d'hexaborure de lanthane LaB_6 ou de cérium CeB_6 , placé à l'extrémité d'un filament de tungstène
- ❖ soit à *émission de champ* (Field Emission Gun FEG), c'est-à-dire par extraction directe en appliquant un champ électrique très intense en pointe de cathode. C'est le cas de la source « Schottky » ou de la cathode froide (Cold Field Emission Gun)

Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé par des lentilles électromagnétiques. Après balayage de l'échantillon, les électrons et rayons X émis sont détectés via les différents systèmes de détection.

Cette technique a été utilisée en surface et en coupe transversale dans le cas du revêtement composite déposé sur les différents substrats. Une préparation par enrobage dans une résine et un polissage ont été réalisés de manière à pouvoir visualiser les coupes sur leur tranche. Même si l'on ne peut positionner strictement perpendiculairement les échantillons, cette méthode de préparation permet d'estimer l'épaisseur des dépôts sur les différents substrats. De plus, si la préparation ne conduit pas à un « beurrage », il est possible de visualiser la structure du dépôt dans son épaisseur. Dans le cas des poudres, du scotch carbone a été utilisé. Enfin, dans le cas d'échantillons pas ou peu conducteurs, les analyses ont été réalisées à très faible tension ou en pression dégradée (injection de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse).

Dans ce travail le microscope électronique à balayage utilisé était un SEM/FEG Quanta (FEI, Hillsboro, USA) situé à Science et Surface (Ecully, France). Il était équipé de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons X (détecteur EDX Brüker).

II-D. 2 Etude qualitative et semi-quantitative de la composition chimique par spectroscopies d'analyse de surface XPS et ToF-SIMS

II-D. 2. 1 Spectroscopie XPS

II-D. 2. 1. a) Principe de la spectroscopie XPS

Egalement nommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface permettant d'identifier et de quantifier de façon relative les éléments présents en extrême surface (profondeur d'information de quelques 10 nm) ainsi que leurs environnements

chimiques. C'est une technique basée sur l'effet photoélectrique suite à une irradiation par rayons $X^{[17]}$.

Les atomes sont ionisés sous bombardement photonique. Comme illustré Figure II-22, ce bombardement peut entraîner l'éjection d'électrons appelés photoélectrons ou électrons Auger caractéristiques des éléments.

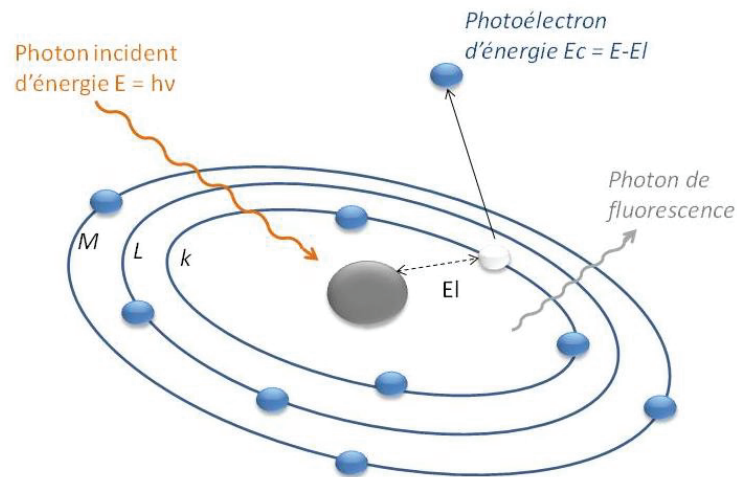


Figure II-22 Schéma de principe de l'effet photoélectrique

D'après la loi de conservation de l'énergie (ou relation d'Einstein), après absorption d'un photon d'énergie $E = h\nu$ par l'atome, l'énergie cinétique E_c d'un photoélectron mesurée via un analyseur A est^[11] :

$$E_c = h\nu - EI - \Phi_A$$

Où E_c est l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur, EI est l'énergie de liaison d'un électron d'un niveau donné prise par rapport au niveau de Fermi et Φ_A est le travail de sortie de l'analyseur (constante de l'appareillage) qui est déterminé par un étalonnage (réalisé sur un échantillon de référence).

Suite à cet étalonnage, l'énergie cinétique des électrons permet alors de connaître quelle était leur énergie de liaison. Ces énergies de liaison sont caractéristiques des éléments présents en surface de l'échantillon analysé, ce qui permet une analyse élémentaire.

A noter que cette technique d'analyse ne permet pas de détecter l'hydrogène et l'hélium car la probabilité d'ionisation de ces atomes par une source monochromatique de photons tels qu' $Al_{K\alpha}$ (1486,6 eV) ou $Mg_{K\alpha}$ (1253,6 eV) (utilisées pour leurs faibles dispersions en énergies) est très faible.

Comme illustré sur la Figure II-23- (a), un spectre XPS est composé de pics photoélectriques caractéristiques des éléments présents sur, au maximum, la première dizaine de nanomètres de la surface l'échantillon. L'allure générale d'un spectre XPS est en escalier en raison des photoélectrons ayant perdu de l'énergie et qui contribuent au bruit de fond.

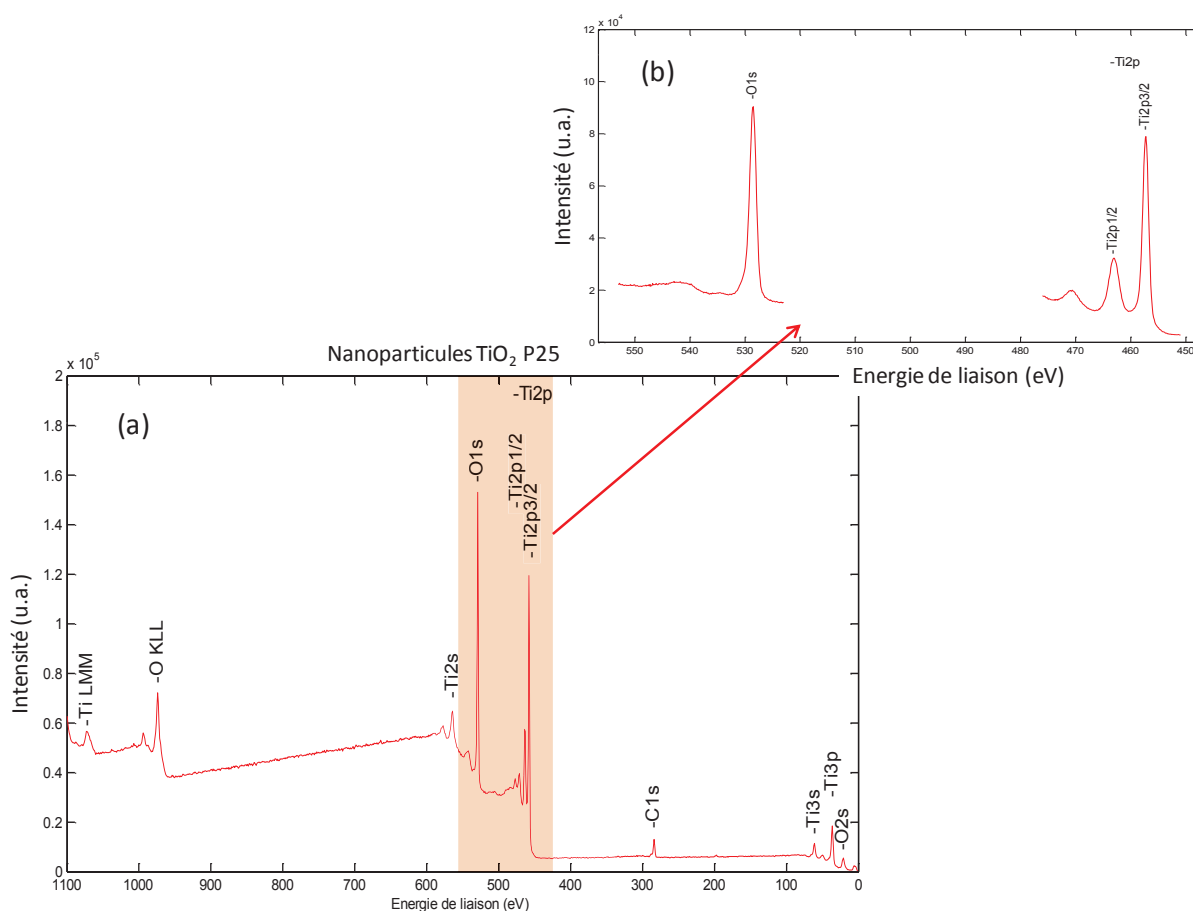


Figure II-23 Spectre XPS d'une poudre de TiO₂ Degussa P25 (a) Spectre général et (b) Spectre à haute résolution en énergie des pics photoélectriques Ti2p et O1s

Des spectres à haute résolution en énergie (Figure II-23 – (b)) permettent d'appréhender plus finement l'environnement chimique dans lequel se situe chaque élément.

Le pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon est proportionnel au nombre de photoélectrons détectés^[18]. Ces photoélectrons sont différenciés par leur énergie cinétique ainsi que par leur probabilité d'être créés. La concentration atomique relative pour un élément est définie par l'équation :

$$C_x = (A_x / [\sigma_x \lambda_x T_x]) / \sum_i [A_i / \sigma_i \lambda_i T_i]$$

A = aire sous le pic considéré

σ = section efficace d'ionisation du niveau électronique considéré

λ = libre parcours moyen du photoélectron créé

T = efficacité du compteur, elle est fonction de l'énergie cinétique des électrons

La proportion relative de chaque élément est donc proportionnelle à l'aire sous un pic photoélectrique correspondant à l'atome.

Par ailleurs, l'environnement chimique de chaque atome peut être déterminé par les déplacements chimiques. Le déplacement chimique, illustré par une variation en énergie, traduit une modification de niveaux d'énergie des électrons de cœur, provoquée par des liaisons chimiques. Ainsi après calibration du spectre sur une énergie de référence (en général C1s), les déplacements en énergie des pics photoélectriques permettent de connaître l'environnement chimique de chaque atome et donc de déterminer et de quantifier de façon relative les liaisons présentes en extrême surface de l'échantillon analysé.

II-D. 2. 1. b) Instrumentation XPS

Comme illustré Figure II-24, l'instrumentation XPS est en général constituée d'une chambre d'analyse sous ultravide (de $1,3 \times 10^{-6}$ à $1,3 \times 10^{-8}$ Pa), d'un sas d'introduction, d'une source de rayons X (anticathode Al et/ou Mg), d'un analyseur en énergie des électrons (le plus souvent de type hémisphérique), d'un système de détection des électrons (channeltron ou photomultiplicateur) et d'un système d'acquisition de données.

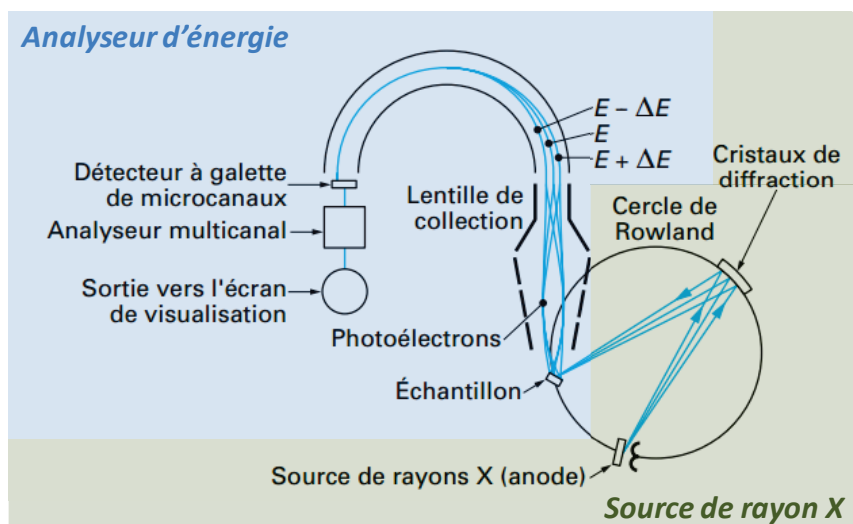


Figure II-24 Schéma de l'instrumentation XPS^[18]

Dans le cadre du projet, les analyses XPS ont été réalisées en surface des échantillons tels que reçus. Dans le cas d'échantillons pas ou peu conducteurs, une neutralisation a été faite via l'utilisation d'un canon à électrons de faible énergie. Pour l'analyse, les échantillons (films et poudres) ont été fixés

sur du scotch double face. L'instrument utilisé était celui du partenaire du projet Science et Surface. Il s'agit d'un spectromètre PHI Quantera SXM. Cet appareil est équipé d'un analyseur hémisphérique à 180° et d'une source monochromatique (Al K α (1486,6 eV, 15 kV et 4 mA)). La zone d'analyse était de 200 μm x 200 μm et l'angle de détection par rapport à la surface du substrat de 45°. La résolution en énergie était de 0,5 eV pour les spectres généraux et de 0,1 eV pour les spectres à haute résolution en énergie. Les données ont été analysées avec le logiciel PHI MultiPakTM. Pour chaque échantillon, un spectre général et deux spectres à haute résolution en énergie sur des régions choisies ont été réalisés (permettant ainsi d'obtenir un écart-type sur les proportions relatives en éléments détectés en surface).

II-D. 2. 1. c) Méthodologie d'interprétation des résultats XPS

► Calibration

Afin de déterminer l'environnement chimique des éléments de la façon la plus précise, la calibration doit être rigoureuse. Dans la littérature, la calibration est souvent faite sur la composante C-C/C-H du pic C1s (I-C.2.1).

Pour rappel, deux types d'échantillons ont été étudiés dans ce travail (cf Partie II-B). Le premier est un sol de silice hybride (de motif CH₃-SiO_{1,5}) intégrant des particules de TiO₂ P25 à déposer sur les différents substrats utilisés dans cette étude. Le second est une poudre constituée de microparticules SiO₂/TiO₂ à intégrer dans un liant en dernière couche des substrats de silicium, textile ou non-tissé. Ces échantillons sont donc essentiellement composés de dioxyde de titane (TiO₂), de silice (SiO₂) ou de silice « hybride » (intégrant une partie organique).

Pour l'analyse XPS d'un sol hybride, le pic C1s comporte, entre autres, les composantes C-C/C-H et C-Si, toutes deux ayant des énergies de liaisons très proches dont la différence varie selon les références entre 0,3 et 0,8 eV. La calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s pour des échantillons de ce type-là paraît délicate. Dans ce cas, il a donc été proposé que la calibration des spectres XPS soit faite sur le pic Ti2p_{3/2} à 458,8 eV, correspondant au titane de type TiO₂. En effet, dans la synthèse de ce type de matériau, les particules de TiO₂ Evonik P25 ont été incorporées dans la matrice hybride sans liaison chimique avec les éléments de celle-ci. Par ailleurs, ni l'activité photocatalytique ni les traitements thermiques ou UV ne devraient avoir d'influence sur l'état chimique du TiO₂. Le choix de cette énergie de liaison est lié à la table de données « Handbook of Photoelectron-Spectroscopy »^[19] qui a été la table de référence pour l'interprétation des déplacements chimiques. Dans cette table, l'énergie de liaison du pic Ti2p_{3/2}, lorsque le Ti est de type TiO₂, est de 458,8 eV, la différence d'énergie entre les pics Ti2p_{1/2} et Ti2p_{3/2} est de 5,5 eV et la

différence d'énergie entre les pics $Ti2p_{3/2}$ et $O1s$ est de 71,2 eV. Lorsque les échantillons ne contiennent pas de dioxyde de titane, la calibration des spectres est faite sur la composante du pic $Si2p$ caractéristique de la matrice ($R-SiO_{1,5}$) à 102,8 eV.

Enfin, pour le second type d'échantillons analysés par XPS dans cette étude (*i.e.* la poudre SiO_2/TiO_2) la calibration peut être faite comme dans la littérature sur la composante C-C/C-H à 284,8 eV car il n'y aurait *a priori* pas de liaison C-Si qui pourrait interférer dans la calibration.

Une fois la calibration faite, les principaux pics peuvent être décomposés pour connaître l'environnement chimique des éléments présents en surface des échantillons

► Schéma de décomposition des pics

Comme indiqué précédemment, chaque pic d'un spectre XPS correspond à un photoélectron caractéristique d'un élément présent en surface. La forme d'un pic renseigne sur les liaisons dans lesquelles l'élément est engagé. Ce pic peut alors être décomposé en plusieurs composantes de forme Gausso-Lorentzienne^[20] et de position connue correspondant à des environnements chimiques différents. Sur base des données bibliographiques (I-C. 2. 1), un schéma de décomposition est proposé dans le Tableau II-3 valable pour les échantillons où le carbone est engagé dans des liaisons avec du silicium et par conséquent où la calibration est faite sur la composante $Ti2p_{3/2}$ du pic $Ti2p$.

Un second schéma de décomposition est proposé dans le Tableau II-4 pour les échantillons sans matrice hybride lorsque la calibration est faite sur la composante C-C/C-H du pic $C1s$ à 284,8 eV.

► Etude quantitative

Les échantillons étudiés dans ce travail sont principalement composés de carbone, de silicium, d'oxygène et de titane. Afin de quantifier les environnements chimiques de chacun de ces atomes, des rapports peuvent être calculés comme exposé dans le Tableau II-5.

Ces rapports calculés avec les proportions relatives en élément et en composantes (obtenues par la décomposition des pics) sont comparés en fonction des différents échantillons. Ils vont permettre de mettre en évidence toute modification de surface après tests photocatalytiques ou après traitements thermiques ou UV.

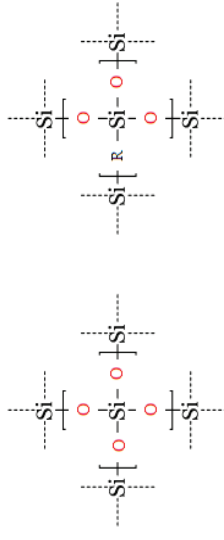
Tableau II-3 Schéma de décomposition des principaux pics C1s, O1s et Si2p (pour les échantillons avec matrice hybride dont la calibration des spectres a été faite sur Ti2p_{3/2} à 458 eV)

<i>C1s</i>			<i>O1s</i>			<i>Si2p</i>					
Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/Loretzienne)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/Loretzienne)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/Loretzienne)			
C-Si	284,6 ± 0,1	1,3-1,6	80-100%	O-Ti	530 ± 0,2	1,3-2	70-100%	Si°	99 ± 0,2	1,5-1,9	80-100%
C-C/C-H	285,1 ± 0,1	1,3-1,6	80-100%	O=C	531,1 ± 0,2	1,3-2	70-100%	R ₃ -SiO _{0,5}	101 ± 0,2	1,5-1,9	80-100%
C-O	286,3 ± 0,1	1,3-1,6	80-100%	O-Si	532,6 ± 0,3	1,3-2	70-100%	R ₂ -SiO ₁	101,7 ± 0,2	1,5-1,9	80-100%
C=O/O-C-O	287,5 ± 0,1	1,3-1,6	80-100%	O-H	533,5 ± 0,2	1,3-2	70-100%	R-SiO _{1,5}	102,7 ± 0,2	1,5-1,9	80-100%
O-C=O	289,2 ± 0,2	1,3-1,6	80-100%					SiO ₂	103,7 ± 0,2	1,5-1,9	80-100%

Tableau II-4 Schéma de décomposition des principaux pics C1s, O1s et Si2p (pour les échantillons sans matrice hybride dont la calibration des spectres a été faite sur C-C/C-H à 284,8 eV)

C1s			O1s			Si2p		
Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/ Loretzienne)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/ Loretzienne)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme (Gaussienne/ Loretzienne)
C-C/C-H	284,8	80-100%	O-Ti	530 ± 0,2	70-100%	Si°	99 ± 0,2	80-100%
C-O	286,3 ± 0,1	80-100%	O=C/ Si-O-Ti	531,1 ± 0,2	70-100%	R ₃ -SiO _{0,5}	101 ± 0,2	80-100%
C=O/O-C-O	287,5 ± 0,1	80-100%	O-Si	532,6 ± 0,3	70-100%	R ₂ -SiO ₁	101,7 ± 0,2	80-100%
O-C=O	289,2 ± 0,2	80-100%	O-H	533,5 ± 0,2	70-100%	R-SiO _{1,5}	102,7 ± 0,2	80-100%
						SiO ₂	103,7 ± 0,2	80-100%

Tableau II-5 Calcul des rapports pour l'interprétation des résultats XPS

	Environnement chimique du carbone (à calculer uniquement pour les échantillons contenant une matrice hybride)	Environnement chimique de l'oxygène (à calculer pour tous les échantillons étudiés dans ce travail)
Rapports à calculer	$C-Si/Si = \frac{\%(C-Si) * \%at.C}{\%(R-Si) * \%at.Si}$ % (C-Si) : proportion relative de la composante C-Si du pic C1s % (R-Si) : somme des proportions relatives des composantes R-Si du pic Si2p %at. C : proportion relative atomique en carbone %at. Si : proportion relative atomique en silicium	$O-Si/Si = \frac{\%(O-Si) * \%at.O}{\%at.Si}$ % (O-Si) : proportion relative de la composante O-Si du pic O1s %at. O : proportion relative atomique en oxygène %at. Si : proportion relative atomique en silicium
Interprétation	Lorsque C-Si/Si = 1 alors le carbone n'est engagé qu'une seule fois avec le silicium Lorsque C-Si/Si → 0 alors le nombre de liaisons C-Si diminue	$O-Ti/Ti = \frac{\%(O-Ti) * \%at.O}{\%at.Ti}$ % (O-Ti) : proportion relative de la composante O-Ti du pic O1s %at. O : proportion relative atomique en oxygène %at. Ti : proportion relative atomique en titane Lorsque O-Si/Si = 2 l'oxygène est engagé dans des liaisons de type SiO₂ et lorsque O-Si/Si = 1,5 alors l'oxygène est engagé dans des liaisons de type R-SiO_{1,5} : 

II-D. 2. 2 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

II-D. 2. 2. a) Principe de la technique ToF-SIMS

La spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique d'analyse à très haute sensibilité qui permet de caractériser la composition élémentaire et moléculaire de l'extrême surface (profondeur d'information de une à quelques monocouches) d'un matériau en analysant les ions secondaires éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires (Figure II-25). Tous les éléments et leurs isotopes sont détectables.

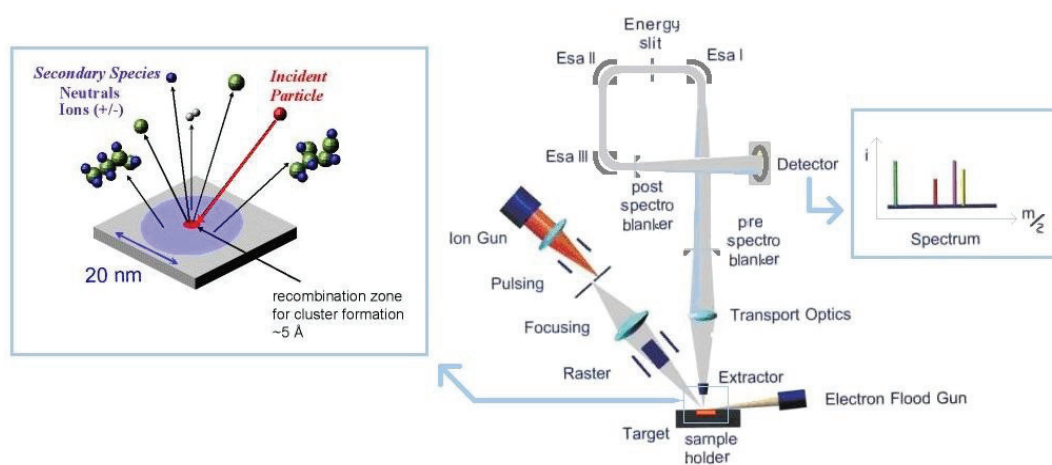


Figure II-25 Schéma de principe d'une analyse ToF-SIMS

Ainsi, une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques (Ar^+ , Cs^+ , Ga^+ , Bi_n^+ , Au_n^+ , etc...) possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon, ce qui engendre la production d'ions secondaires issus des premières couches. Ils sont accélérés à une même énergie cinétique pour voler ensuite dans le tube de l'analyse. Ils sont séparés en phase gazeuse en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) avant d'être détectés.

Par ailleurs, cette technique peut également fournir des images de la surface de l'échantillon (cartographie chimique et moléculaire), dont la résolution est inférieure au micromètre. Des profils en profondeur peuvent aussi être réalisés. C'est une méthode peu destructrice (la dose ionique est volontairement faible pour être en conditions dites statiques : dose ionique $< 10^{12}$ ions/cm²) qui ne permet toutefois pas de faire aisément d'analyse quantitative à cause d'importants effets de matrice. Cependant les ions analysés permettent de remonter jusqu'à la structure chimique des molécules présentes et pas seulement à l'identification des atomes présents, ce qui constitue un de ses intérêts principaux avec sa très haute sensibilité (plus grande que celle de l'XPS). Les techniques XPS et ToF-SIMS apparaissent ainsi très complémentaires.

II-D. 2. 2. b) Instrumentation ToF-SIMS

Dans le cadre de cette étude, l'instrument utilisé était un ToF-SIMS TRIFT III (Physical Electronics, Chanhassen, USA) situé à l'institut des Sciences Analytiques (ISA, Villeurbanne, France). Le dispositif expérimental était constitué de plusieurs parties :

- ❖ un système de pompage permettant d'obtenir l'ultra vide : jusqu'à 10^{-8} Torr
- ❖ un système d'introduction de l'échantillon (sas d'introduction)
- ❖ une source d'ionisation : canon à ions Au^+ pulsé de 22 keV (courant ionique de 2 nA)
- ❖ un canon à électrons utilisé en mode pulsé à faible énergie pour obtenir la compensation de charge
- ❖ un analyseur en masse à temps de vol
- ❖ un détecteur
- ❖ un système d'exploitation des données : logiciel WinCadence™

Tous les matériaux compatibles avec l'ultravide peuvent être analysés par ToF-SIMS. Ils peuvent être sous forme de films ou de poudres, supportés ou non. La poudre a été pressée sur un substrat d'indium de très haute pureté. La taille des échantillons était de l'ordre du cm^2 . Comme pour la technique XPS, le ToF-SIMS étant une technique d'analyse très sensible et d'extrême surface, le résultat est souvent conditionné par les conditions de manipulations des échantillons (stockage, prélèvement, conditionnement) avant analyse. C'est pourquoi beaucoup de précautions ont été mises en œuvre pour éviter tout risque de contamination de surface (transport et conservation dans du papier aluminium, manipulation avec des ustensiles nettoyés, etc.).

Pour l'analyse, les échantillons ont été placés dans une chambre d'introduction et mis sous vide. Le temps de pompage pour atteindre un vide inférieur à 10^{-8} Torr dépend de la nature de l'échantillon. Dans le cas des échantillons pas ou peu conducteur, une neutralisation a été faite via l'utilisation d'un canon à électrons de faible énergie. Une fois introduits dans la chambre d'analyse, les échantillons ont été bombardés sur au moins trois zones différentes par polarité (en mode positif (analyse des ions chargés positivement) et en mode négatif (analyse des ions chargés négativement)) avec une aire d'analyse de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Les ions secondaires résultant du bombardement ont ensuite été analysés par un analyseur à très haute résolution en masse (temps de vol - ToF), qui sépare ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) puis détectés. Le temps d'acquisition d'un spectre de 0 à 3000 unités de masse était de 3 minutes. Les spectres obtenus donnent l'intensité (nombre d'ions secondaires détectés) en fonction de leur rapport masse sur charge.

II-D. 2. 2. c) Méthodologie d'exploitation des résultats ToF-SIMS

La calibration en masse a été réalisée avec au moins les ions secondaires présentés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 Pics de calibration des spectres ToF-SIMS en mode positif ou en mode négatif

En mode positif	En mode négatif
H^+ à $m/z = 1,007825$	H^- à $m/z = 1,007825$
CH_3^+ à $m/z = 15,0235$	OH^- à $m/z = 17,0027$
$C_2H_5^+$ à $m/z = 29,0391$	Cl^- à $m/z = 24,9688$

Les intensités issues des spectres en mode positif et en mode négatif ont été normalisées par rapport à l'intensité totale moins celle de $H^{+/-}$ (à cause de la faible reproductibilité de ce signal en fonction d'une très légère variation des conditions d'analyse). Pour chaque échantillon analysé, les écarts types ont été calculés via les résultats obtenus sur les trois zones analysées en positif et en mode négatif.

Conclusion

Dans le contexte du projet, les caractérisations des propriétés photocatalytiques et les caractérisations par techniques d'analyse de surface ont été réalisées tout au long de l'optimisation de synthèse des matériaux composites élaborés par le LC et le LCMCP. Le test photocatalytique dans l'acide formique a été utilisé comme test de screening pour caractériser les propriétés photocatalytiques. Les techniques SEM, XPS et ToF-SIMS ont été utilisées afin de mettre en évidence toute modification de surface des matériaux composites.

La suite de ce manuscrit présente les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Le chapitre III concerne les résultats des caractérisations des propriétés photocatalytiques et d'analyse de surface du revêtement composite synthétisé par le LC. Ces différents résultats devront permettre d'optimiser l'efficacité photocatalytique du revêtement composite déposé sur substrats textiles et papiers. Le Chapitre IV présente les résultats des caractérisations des propriétés photocatalytiques et d'analyse de surface pour l'élaboration de microparticules photoactives SiO_2/TiO_2 . Une étude fondamentale mettra en évidence l'apport de la silice pour une application sur les substrats organiques et le transfert industriel sera une nouvelle fois pris en compte. Dans ces deux études, il sera mis en évidence l'apport des caractérisations et leur corrélation sera plus spécifiquement établie.

Références bibliographiques

- [1] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li and R. Abe, "*What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179-182.
- [2] D. Gregori, Thèse: "*Revêtement à propriétés photocatalytiques pour substrats organiques souples*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2014).
- [3] M. El Madani, C. Guillard, N. Perol, J. M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh and J. M. Herrmann, "*Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers*", *Applied Catalysis B-Environmental*, 65 (2006) 70-76.
- [4] D. Chen and A. K. Ray, "*Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 143–157.
- [5] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou and C.-Y. Chang, "*Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 21 (1999) 1-8.
- [6] . P. Peña, "*High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use*", *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 1-10.
- [7] R. Huchon, Thèse: "*Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») : application à la conception d'un photoreacteur pilote*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2006).
- [8] A. Sobczyński, Ł. Duczmal and W. Zmudziński, "*Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism*", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213 (2004) 225-230.
- [9] K. D. Moller, "*Optics*", Ouvrage publié par University Science Books, (1988).
- [10] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, "*Ellipsometry and polarised light*", Ouvrage publié par North-Holland, (1977).
- [11] C. Brunon, Thèse: "*Application des caractérisations de surface par XPS, ToF-SIMS, SIMS, EELS, SEM, AFM et TEM à la compréhension des mécanismes de protection antimicrobienne de textiles modifiés par traitements de surface*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2010).

- [12] Y. Malajati, Thèse: "*Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*", Université Blaise Pascal, (2009).
- [13] Page Web: "<http://hosting.umons.ac.be/php/lpsi/fr/SpectroIR>", visitée le 03/03/2014
- [14] P.-O. BUSSIERE, Thèse: "*Etude des consequences de l'evolution de la structure chimique sur la variation des proprietes physiques de polymeres soumis à un vieillissement photochimique*", Université Blaise Pascal, (2005).
- [15] Document: "*Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*", Techniques de l'ingénieur.
- [16] Page Web: "<http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm>", visitée le 03/03/2014
- [17] G. Beamson and D. Briggs, "*Hight Resolution XPS of Organic Polymers: The Science ESCA300 Database*", Ouvrage publié par (1992).
- [18] Document: "*Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*", Techniques de l'ingénieur.
- [19] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, "*Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy (Physical electronics)*", Ouvrage publié par (1992).
- [20] Page Web: "<http://www.lasurface.com/xps/article4.php>", visitée le 03/03/2014

Chapitre III Apport des caractérisations de surface pour l'élaboration et l'application d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques sur des substrats organiques

Sommaire

INTRODUCTION.....	113
PARTIE III-A CARACTERISATION D'UN REVETEMENT COMPOSITE A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DEPOSE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM.....	115
III-A. 1 Caractérisation de surface du revêtement composite déposé sur substrat de silicium.....	116
III-A. 1. 1 Activité photocatalytique du TiO ₂ inclut dans une matrice sol-gel hybride	116
III-A. 1. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	117
III-A. 1. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	119
III-A. 2 Activité photocatalytique du revêtement composite et corrélation avec les caractérisations de surface.....	127
III-A. 2. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite	127
III-A. 2. 2 Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite après test photocatalytique ...	129
III-A. 2. 3 Discussions de l'impact des tests photocatalytiques sur la stabilité du revêtement composite	135
PARTIE III-B APPORT DES CARACTERISATIONS DE SURFACE POUR L'OPTIMISATION DU REVETEMENT COMPOSITE A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	139
III-B. 1 Influence des traitements thermiques	139
III-B. 1. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite traité thermiquement	139
III-B. 1. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite traité thermiquement	141
III-B. 1. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité thermiquement	143
III-B. 2 Influence des traitements UV	150
III-B. 2. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite traité sous UV	150
III-B. 2. 2 Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité sous UV	151
III-B. 2. 3 Discussion sur l'intérêt d'un traitement UV pour la stabilisation du revêtement composite	155
PARTIE III-C DEPOT DU REVETEMENT COMPOSITE SUR DES SUBSTRATS ORGANIQUES (TRANSFERT INDUSTRIEL).....	157
III-C. 1 Objectifs.....	157
III-C. 2 Caractérisation des substrats organiques (textiles et non tissés) utilisés dans le contexte du projet COMPHOSOL2.....	157
III-C. 2. 1 Caractérisation de surface des substrats textiles avant dépôt du revêtement composite	158
III-C. 2. 2 Caractérisation de surface des substrats non-tissés Tyvek® avant dépôt du revêtement composite ..	164
III-C. 3 Caractérisation du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	167
III-C. 3. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	167
III-C. 3. 2 Caractérisation par SEM-EDS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®).....	169

III-C. 3. 3	Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	171
III-C. 3. 4	Caractérisation de la mouillabilité des substrats (silicium, textile et non-tissé Tyvek®) avant et après dépôt du revêtement composite	180
III-C. 3. 5	Application d'un traitement UV sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textiles et non-tissés)	181
III-C. 4	Test de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	185
III-C. 4. 1	Résultats des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	185
III-C. 4. 2	Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré	189
III-C. 4. 3	Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré	190
III-C. 4. 4	Discussions sur l'effet des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)	192
III-C. 5	Conclusions sur le transfert industriel	193
CONCLUSIONS		194
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		197

Introduction

Dans le cadre du projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, l'une des approches, proposée par le Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon (LC), est l'élaboration d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques visant à remplacer le vernis actuellement utilisé en couche superficielle des substrats organiques proposés par les industriels (textiles et papiers). Pour rappel, les principaux objectifs du projet visent une efficacité photocatalytique tout en évitant la moindre dégradation du substrat et tout en conservant l'ensemble de ces propriétés dans le temps.

Pour ce faire, le LC a choisi de s'orienter vers la synthèse d'un revêtement composite à base d'une matrice sol-gel hybride incorporant des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) reconnues pour leur grande efficacité photocatalytique^[1]. La matrice sol-gel hybride a pour but de protéger le substrat organique de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 . Elle est composée d'un réseau inorganique (silice) incluant une partie organique (groupements méthyles), ce qui permet d'apporter la flexibilité nécessaire pour une application sur des substrats organiques souples tels que le textile ou le papier. Afin de permettre l'optimisation de la synthèse et une caractérisation facilitée de ce revêtement, les premiers dépôts ont été réalisés sur un substrat modèle (wafer de silicium). C'est une fois la synthèse et l'efficacité photocatalytique du revêtement composite optimisées sur les substrats silicium, que le revêtement a été appliqué comme couche superficielle des substrats organiques des partenaires industriels.

Les substrats organiques concernés par cette approche sont les substrats textiles de chez Dickson. En effet, l'application d'une formulation sol-gel utilisant un solvant de type alcool (éthanol dans le cas de la synthèse du revêtement composite) n'est pas envisageable dans le domaine de la papeterie. Ceci explique que les substrats papiers de chez Gerex (papier pour plaque de plâtre et non-tissés Tyvek®) ne sont pas concernés par cette approche. Néanmoins, afin de comparer l'influence du substrat sur les propriétés du revêtement composite, l'étude qui suit concernera son application en surface des textiles de chez Dickson mais également en surface des non-tissés Tyvek® de chez Gerex.

Dans cette partie du projet, le Laboratoire de Chimie (LC), l'Institut des Sciences Analytique (ISA), Science et Surface, l'Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) et le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macro-moléculaire (LPMM) ont travaillé en étroite collaboration pour optimiser le revêtement composite à propriétés photocatalytiques. C'est le LC qui était en charge du développement du revêtement dont l'activité photocatalytique a été testée à l'IRCELYON (travail qui s'est inscrit dans le cadre de la thèse de Mlle Damia Gregori). L'ISA et Science et Surface ont travaillé en collaboration au niveau de la caractérisation de surface du revêtement

composite, de la phase de conception et d'optimisation jusqu'à la phase de développement dans le cadre de l'application industrielle. Enfin, le LPMM était en charge de tester le photovieillissement des substrats industriels revêtus du dépôt photocatalytique.

Le chapitre III est structuré de la manière suivante. La Partie III-A présente les caractérisations de surface par SEM, XPS et ToF-SIMS effectuées dans le cadre de l'élaboration d'un revêtement composite déposé sur substrat de silicium (substrat modèle). Les résultats des tests photocatalytiques y sont exposés et une discussion est proposée sur l'optimisation de l'activité photocatalytique du revêtement composite en relation avec ses propriétés physico-chimiques de surface. La Partie III-B présente l'apport des résultats des caractérisations de surface et des tests photocatalytiques pour la compréhension des effets des différents traitements (thermiques ou UV) réalisés sur le revêtement composite déposé sur substrat de silicium. Enfin, la Partie III-C présente les résultats des caractérisations de surface et des tests photocatalytiques du revêtement composite après dépôt sur les substrats organiques des partenaires industriels (textiles et non-tissés Tyvek®). Dans ce chapitre, la complémentarité des résultats d'analyse de surface et de ceux issus des tests photocatalytiques sont mis en avant pour comprendre les différences d'activité photocatalytique des différents revêtements étudiés.

Partie III-A Caractérisation d'un revêtement composite à propriétés photocatalytiques déposé sur substrat de silicium

Le revêtement composite à propriétés photocatalytiques synthétisé par le LC (thèse de Damia Gregori)^[2] a été élaboré sur base de travaux antérieurs. Il est composé à 50% en masse d'une matrice sol-gel hybride, dont le motif est de type organique-inorganique ($\text{CH}_3\text{-SiO}_{1,5}$), et à 50% en masse de nanoparticules de TiO_2 commerciales P25 (Evonik) (cf II-B.2.3), comme schématisé dans la Figure III-1. Les études d'optimisation du revêtement composite réalisées par Damia Gregori dans le cadre de son travail de thèse ont montré que la proportion de nanoparticules de TiO_2 avait une influence sur la macro/mésoporosité du revêtement. Une proportion en masse supérieure à 50% génère une auto-organisation des nanoparticules de TiO_2 dans la matrice sol-gel hybride telle que leur disponibilité pour la dégradation de polluants diminue. Par ailleurs, une proportion en masse de matrice sol-gel hybride supérieure à 50% diminue l'accessibilité aux nanoparticules de TiO_2 affectant ainsi l'efficacité photocatalytique du revêtement composite^[2]. Ce revêtement composite (50% en masse de nanoparticules de TiO_2 P25 et 50% en masse de matrice sol-gel hybride) a ensuite été déposé par dip-coating en surface des différents substrats utilisés dans ce travail (silicium, textiles, non-tissés Tyvek®) selon le protocole décrit dans le Chapitre II (II-B.2.3).

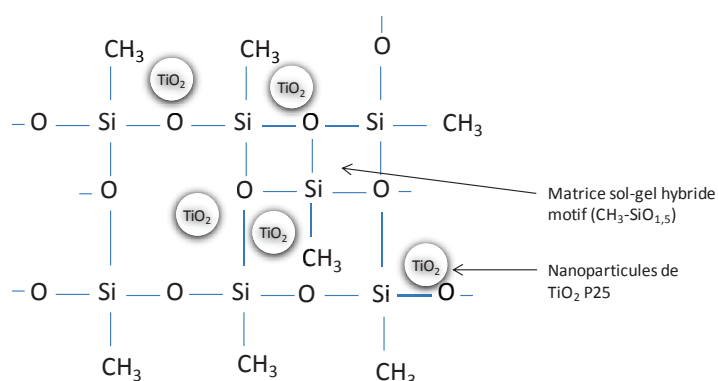


Figure III-1 Schéma du revêtement composite synthétisé par le LC

Dans cette partie, en complément des résultats des tests photocatalytiques réalisés par Damia Gregori, ce sont les résultats des caractérisations SEM, XPS et ToF-SIMS des nanoparticules de TiO_2 , de la matrice sol-gel hybride déposée sur substrat de silicium et du revêtement composite déposé sur substrat de silicium qui sont exposés. La technique SEM permet d'observer la morphologie en surface du revêtement composite ; la macro/mésoporosité ; l'homogénéité du dépôt sur le substrat ou encore l'épaisseur du dépôt. La technique XPS est sensible aux modifications physico-chimiques en surface, ainsi elle permet d'obtenir des informations sur la disponibilité du TiO_2 en surface ; une modification du revêtement composite ou encore la présence de contamination en

surface. Enfin, la technique ToF-SIMS étant une technique plus sensible avec une information moléculaire et une plus faible profondeur d'information que la technique XPS, elle permet donc une analyse moléculaire plus en extrême surface et reste complémentaire aux techniques SEM et XPS.

III-A. 1 Caractérisation de surface du revêtement composite déposé sur substrat de silicium

III-A. 1. 1 Activité photocatalytique du TiO_2 inclus dans une matrice sol-gel hybride

Les activités photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2 avant et après intégration dans une matrice sol-gel hybride (revêtement composite) ont été caractérisées (Figure III-2). Pour rappel, le test photocatalytique utilisé est l'étude de la variation de la concentration en polluant modèle (acide formique) en phase aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV (II-B.2.4).

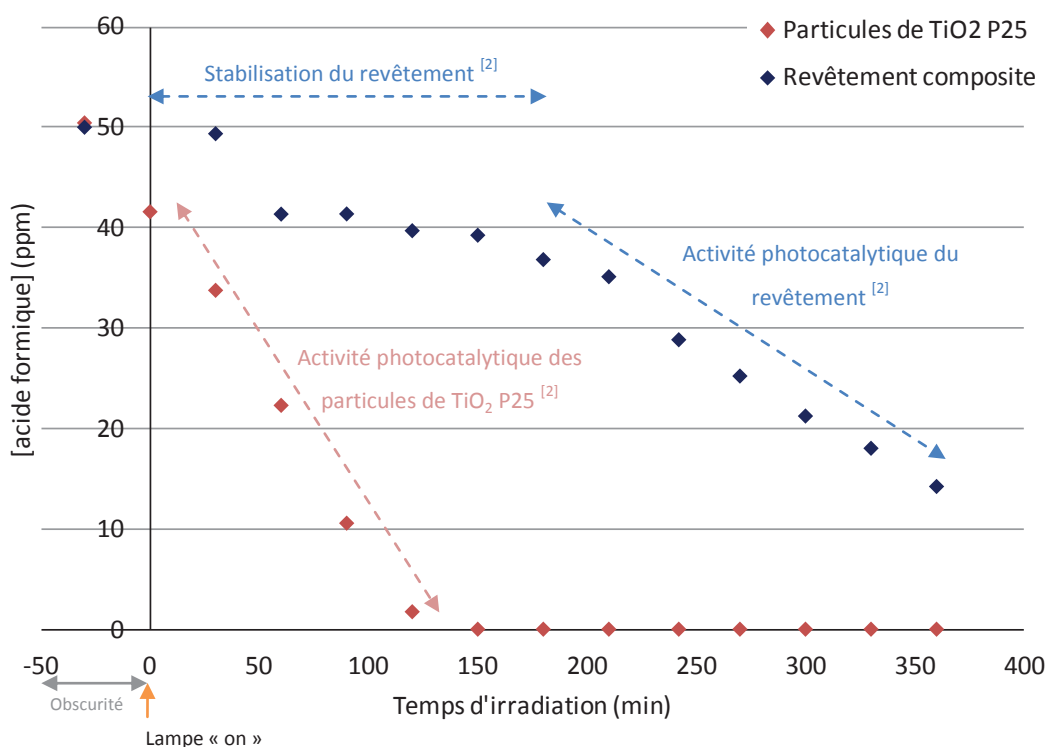


Figure III-2 Variation de la concentration en acide formique en présence de nanoparticules TiO_2 intégrées dans une matrice sol-gel hybride (revêtement composite) ou en suspension ($[\text{TiO}_2] = 13,5 \text{ mg/l}$)

L'activité photocatalytique du revêtement composite a été calculée comme étant la vitesse de dégradation de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation après la phase de stabilisation du revêtement^[2]. De manière prévisible, pour une même quantité de nanoparticules de TiO_2 en solution ($\approx 13 \text{ mg/l}$), la vitesse de dégradation de l'acide formique lorsque les nanoparticules de TiO_2 sont

incluses dans la matrice sol-gel hybride (revêtement composite - 0,13 ppm/min) est inférieure à la vitesse de dégradation de l'acide formique par les nanoparticules de TiO_2 en l'absence de matrice (0,38 ppm/min). En effet, la présence de la matrice sol-gel hybride (revêtement composite) diminue l'accessibilité des polluants aux nanoparticules de TiO_2 . Néanmoins, ces résultats montrent également que cette matrice n'inhibe pas totalement l'efficacité photocatalytique.

Des analyses SEM, XPS et ToF-SIMS ont été réalisés pour caractériser le revêtement composite.

III-A. 1. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur substrat de silicium

Le TiO_2 commercial P25 (Evonik) utilisé par le LC comme photocatalyseur dans la synthèse du revêtement composite se présente sous forme de poudre blanche composée de nanoparticules de TiO_2 dont la forme cristallographique est un mélange anatase/rutile (dans une proportion relative 80%/20%)^[1]. Dans cette étude, la poudre a été utilisée et analysée telle que reçue. Une image SEM en électrons secondaires en surface de la poudre de TiO_2 est illustrée en Figure III-3. La matrice sol-gel hybride a également été analysée par SEM indépendamment (Figure III-4).

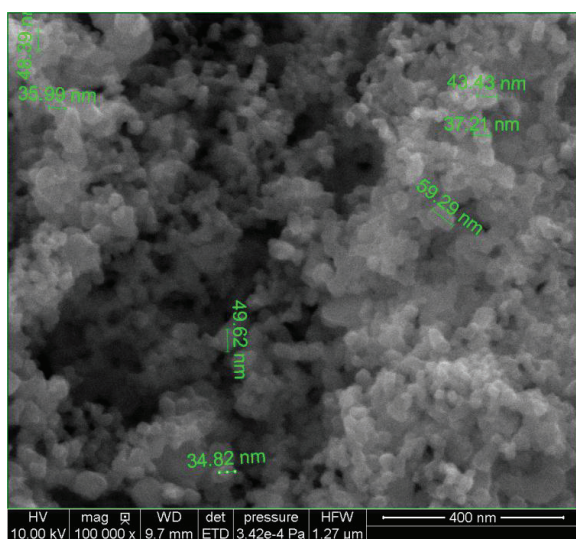


Figure III-3 Image SEM (en électrons secondaires) des nanoparticules de TiO_2 P25



Figure III-4 Image SEM (électrons rétrodiffusés) de la matrice sol-gel hybride déposée sur substrat de silicium

L'image SEM de la Figure III-3 montre que la poudre de TiO_2 P25 est composée de nanoparticules sphériques dont le diamètre varie entre 10 et 70 nm. Par ailleurs, ces nanoparticules ont tendance à s'agglomérer. L'image SEM de la Figure III-4 indique que l'épaisseur du dépôt de la matrice sol-gel sur substrat de silicium est de l'ordre de 130 nm.

Le revêtement composite (50% en masse de matrice hybride et à 50% en masse de nanoparticules de TiO_2) a par la suite été analysé par SEM. Des images en surface ont été réalisées afin d'observer la morphologie du revêtement (Figure III-5) tandis que des images en coupe transversales ont été réalisées afin d'estimer l'épaisseur du dépôt sur le substrat de silicium (Figure III-6).

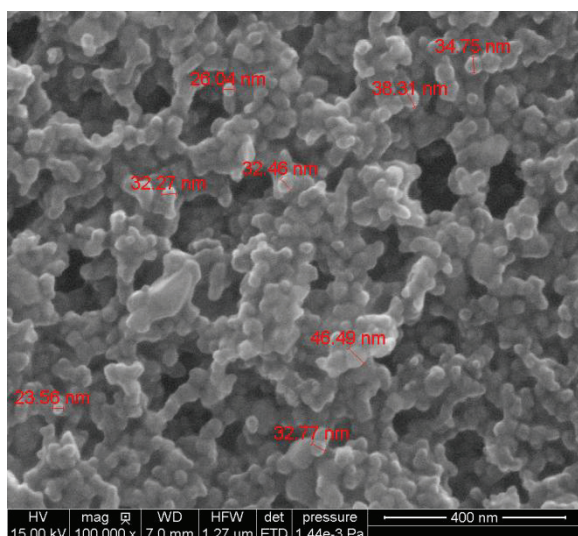


Figure III-5 Image SEM (électrons secondaires) de la surface d'un revêtement composite (50% en masse de nanoparticules de TiO_2 + 50 % en masse de matrice sol-gel hybride) déposé sur un substrat de silicium

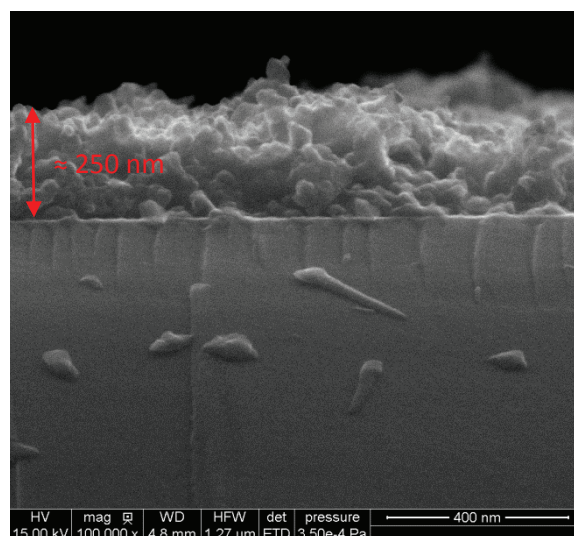


Figure III-6 Image SEM (électrons secondaires) en coupe transversale d'un revêtement composite (50% en masse de nanoparticules de TiO_2 + 50 % en masse de matrice sol-gel hybride) déposé sur un substrat de silicium

Les nanoparticules de TiO_2 sont discernables en surface et la continuité du revêtement est assurée par la matrice sol-gel hybride. Les nanoparticules sont sphériques et de diamètre variant entre 10 et 70nm, comme initialement observé avant qu'elles ne soient introduites dans la matrice sol-gel hybride (Figure III-3). Cette image SEM permet également d'observer la macro-porosité et la mésoporosité du revêtement composite générée sans ajout d'un agent porogène. Par ailleurs, des images avec de plus faibles agrandissements montrent l'homogénéité du revêtement déposé sur le substrat de silicium (images présentées en Annexe C-5). Enfin, l'image SEM (électrons secondaires - Figure III-6) en coupe transversale montre que l'épaisseur du revêtement composite déposé sur un substrat de silicium est d'environ 250 nm.

L'observation par microscopie électronique à balayage du revêtement composite en surface et sur sa coupe a permis de montrer que les nanoparticules de TiO_2 sont en partie intégrées dans la matrice sol-gel hybride, mais affleurent également en surface, en cohérence avec l'observation d'une activité photocatalytique (Figure III-2). Leurs caractéristiques morphologiques sont similaires à celle de la poudre commerciale utilisée dans le procédé de synthèse. Une porosité importante (observée mais non mesurée) est également observée suite à l'ajout des nanoparticules de TiO_2 dans la matrice sol-gel hybride.

Des analyses spectroscopiques par XPS et ToF-SIMS en extrême surface ont également été réalisées afin de déterminer la composition chimique du revêtement composite en surface.

III-A. 1. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur substrat de silicium

La technique XPS dont la profondeur d'information est de l'ordre de quelques nanomètres, permet de déterminer tous les éléments présents en surface (excepté l'hydrogène et l'hélium) avec un seuil de détection de 0,1% à 0,5% atomique. Elle permet par ailleurs une analyse quantitative de ces éléments avec une précision variant de 2 à 5% selon la teneur. Enfin, la décomposition des pics, correspondant aux photoélectrons des éléments présents en surface, renseignent sur les différentes liaisons chimiques en surface. Cette technique a été utilisée dans le cadre de cette partie du travail pour caractériser les nanoparticules de TiO_2 , la matrice sol-gel hybride seule puis le revêtement composite.

Les éléments détectés par XPS en surface des nanoparticules de TiO_2 , de la matrice sol-gel hybride seule et du revêtement composite, sont notés sur les spectres illustrés sur la Figure III-7 et leurs pourcentages atomiques (%at.) sont rassemblés dans le Tableau III-1.

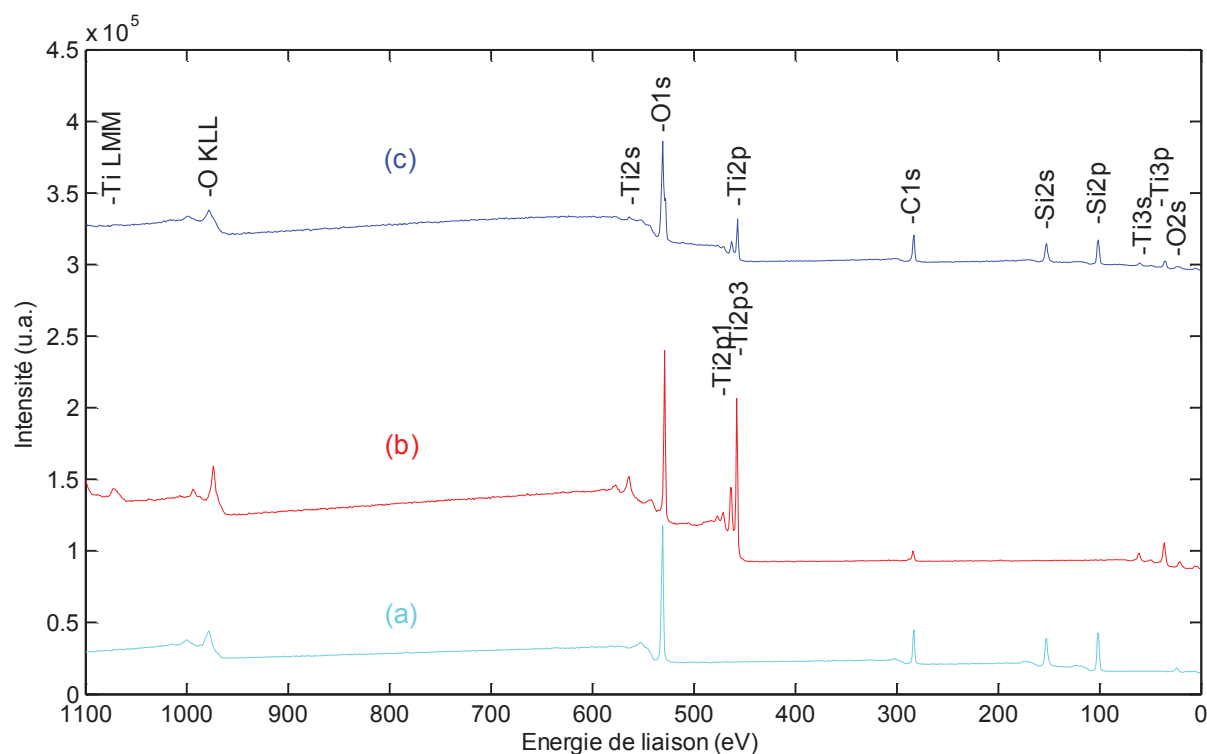


Figure III-7 Spectres généraux XPS mesurés à la surface (a) de la matrice sol-gel hybride seule, (b) des nanoparticules de TiO_2 et (c) du revêtement composite

Tableau III-1 Pourcentage atomique des éléments présents en surface détectés par XPS des nanoparticules de TiO_2 , de la matrice sol-gel hybride et du revêtement composite

%at.	C	O	Si	Ti
Nanoparticules de TiO_2	$11,8 \pm 0,0$	$62,2 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$26,0 \pm 0,0$
Matrice sol-gel hybride	$26,8 \pm 0,6$	$45,4 \pm 0,6$	$27,8 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
Revêtement composite	$25,6 \pm 0,2$	$49,0 \pm 0,1$	$19,2 \pm 0,9$	$6,2 \pm 0,0$

Dans la limite de sensibilité de la technique les éléments détectés en surface des nanoparticules de TiO_2 sont le carbone (environ 12%), l'oxygène (environ 62%) et le titane (environ 26%). Ces nanoparticules présentent une contamination carbonée en surface. Ce résultat n'est pas surprenant vu la sensibilité à l'extrême surface (contamination permettant de réduire la tension superficielle).

Les éléments détectés en surface du revêtement composite sont le carbone, l'oxygène, le silicium et le titane. Ce sont les éléments caractéristiques de la matrice sol-gel hybride (silicium, oxygène et carbone) et des nanoparticules de TiO_2 (titane, oxygène et carbone de contamination). Le rapport des proportions relatives en titane et en silicium (%at. Ti / %at. Si) vaut $0,3 \pm 0,0$. Or le revêtement composite est composé à 50% en masse de matrice sol-gel hybride (dont la signature spécifique est

le silicium) et à 50% en masse de nanoparticules de TiO_2 (dont la signature spécifique est le titane). Ce rapport, inférieur à 1, indique que la matrice est davantage présente en surface.

Par ailleurs, les décompositions des pics correspondant aux photoélectrons du carbone, de l'oxygène, du silicium et du titane (Annexe C-6) ont permis de calculer les rapports C-Si/Si, O-Ti/Ti et O-Si/Si dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-2. Pour rappel, le calcul de ces rapports est détaillé dans le Tableau II-5 du Chapitre II.

Tableau III-2 Calcul des rapports C-Si/Si, O-Ti/Ti et O-Si/Si issus des décompositions des pics XPS C1s, O1s et Si2p, des nanoparticules de TiO_2 , de la matrice sol-gel hybride seule et du revêtement composite

	C-Si/Si	O-Ti/Ti	O-Si/Si
Nanoparticules de TiO_2	*	$2,1 \pm 0,2$	*
Matrice sol-gel hybride	$1,0 \pm 0,2$	*	$1,5 \pm 0,1$
Revêtement composite	$1,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$

* Ces rapports ne peuvent pas être calculés car les pourcentages atomiques de Si ou de Ti en surface de ces échantillons sont nuls.

Les rapports C-Si/Si et O-Si/Si ont été calculés pour identifier la structure chimique de la matrice. Les résultats montrent qu'en présence des nanoparticules de TiO_2 , cette structure ne change pas et est de type $\text{CH}_3\text{-SiO}_{1,5}$. De même, en présence de la matrice, le rapport (O-Ti/Ti) ≈ 2 , ce qui indique que le titane est toujours observé en tant que TiO_2 . L'écart en énergies de liaison entre la composante O-Ti du pic O1s et la composante $\text{Ti}2p_{3/2}$ du pic Ti2p vaut $71,2 \pm 0,1$ eV, ce qui est propre aux nanoparticules de TiO_2 P25 comme le souligne la littérature^[3].

Des analyses ToF-SIMS ont également été effectuées sur les nanoparticules de TiO_2 , la matrice sol-gel hybride seule et le revêtement composite afin de compléter la caractérisation physico-chimique en extrême surface. La technique ToF-SIMS est une technique d'analyse plus sensible en extrême surface que la technique XPS (profondeur d'information limitée aux premières couches atomiques et apporte une information moléculaire caractéristique de la structure chimique mais les données sont plus complexes à quantifier.

Les spectres ToF-SIMS sont présentés en annexe (Annexes C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8). La Figure III-8 représente une comparaison des spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) des nanoparticules de TiO_2 , de la matrice sol-gel hybride et du revêtement composite.

► Les nanoparticules de TiO_2 P25

En mode positif (Annexe C-1), l'analyse ToF-SIMS des nanoparticules de TiO_2 montre la présence d'une contamination hydrocarbonée en surface qui confirme les résultats XPS. Les pics liés à cette

contamination correspondent, entre autres, aux ions CH_3^+ détecté à $m/z = 15,023$ (m/z exact = 15,023), C_3H_9^+ détecté à $m/z = 45,070$ (m/z exact = 45,070) et d'autres pics correspondant à C_xH_y^+ . De plus, les principaux pics caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 sont détectés à $m/z = 47,929$ et à $m/z = 63,943$ correspondant respectivement à l'ion monoatomique Ti^+ (m/z exact = 47,948) et à l'ion moléculaire TiO^+ (m/z exact = 63,929) (ainsi que les pics liés aux différents isotopes du titane). Le rapport d'intensité normalisée de ces deux pics est égal à $2,3 \pm 0,06$. Ce rapport n'a pas de signification spécifique mais il est caractéristique de l'état de l'extrême surface des nanoparticules de TiO_2 telles qu'utilisées dans cette étude.

En mode négatif (Annexe C-2), outre les signatures élémentaires liées à l'oxygène, au carbone et aux contaminations (dont F^- et Cl^-), les principaux pics caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 sont détectés, entre autres, à $m/z = 79,953$ correspondant à l'ion TiO_2^- (m/z exact = 79,938), à $m/z = 80,959$ correspondant à l'ion TiO_2H^- (m/z exact = 80,946) et à $m/z = 96,957$ correspondant à l'ion TiO_3H^- (m/z exact = 96,940).

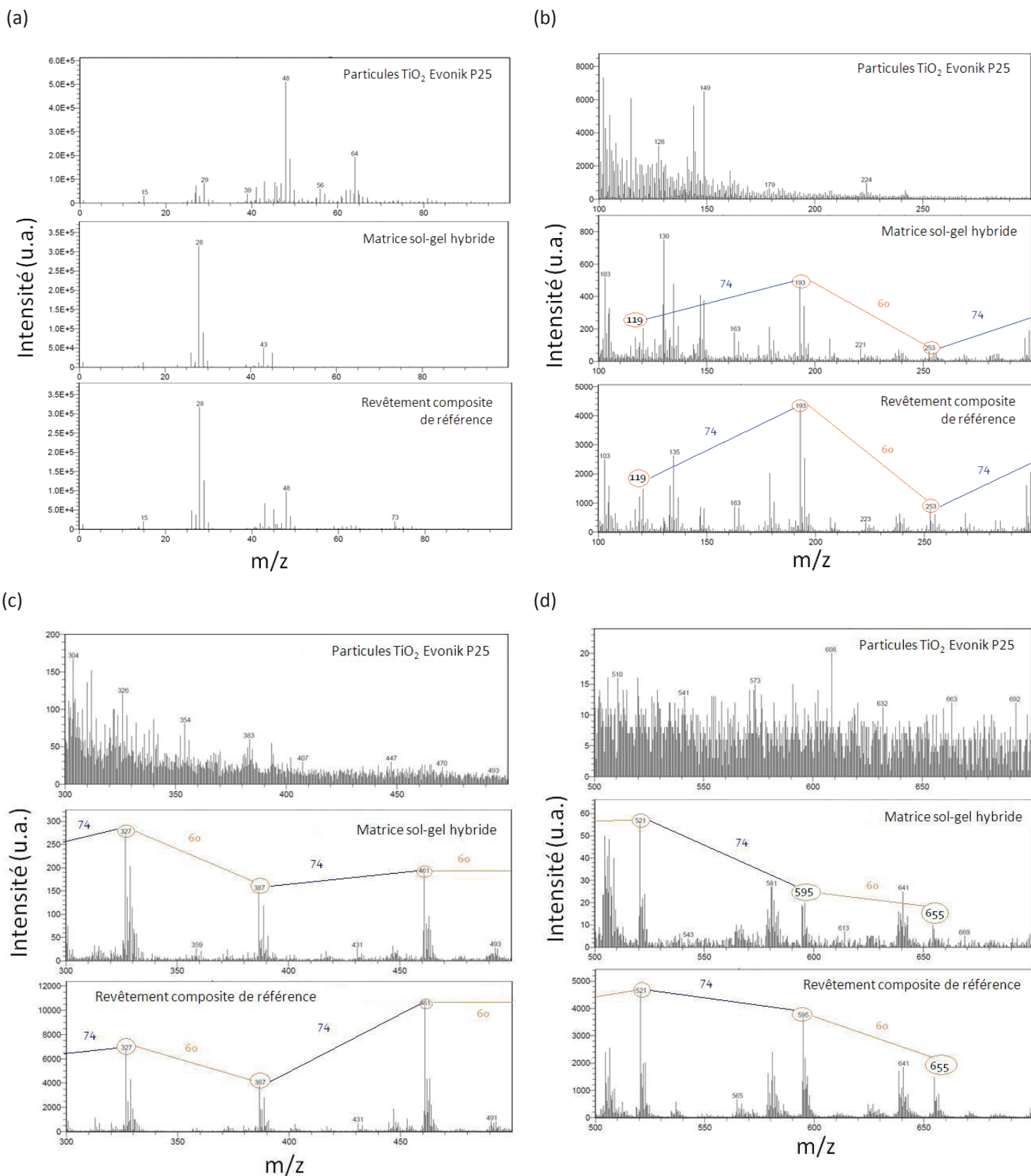


Figure III-8 Spectres ToF-SIMS en mode positif de la poudre de TiO_2 Degussa P25, de la matrice sol-gel hybride seule et du revêtement composite à (a) $m/z = 0$ à 100, (b) $m/z = 100$ à 300, (c) $m/z = 300$ à 500 et (d) $m/z = 500$ à 700. Spectres disponibles en Annexes C-1, C-3 et C-7).

► La matrice sol-gel hybride

L'analyse ToF-SIMS de la matrice sol-gel hybride (spectres en mode négatif et en mode positif) montre la présence de pics caractéristiques de la partie inorganique (silice). En mode positif (Annexe C-3), les pics détectés à $m/z = 27,963$ et $m/z = 44,978$ correspondant respectivement aux ions Si^+ (m/z exact = 27,977) et SiOH^+ (m/z exact = 44,980). En mode négatif, le pic détecté à $m/z = 59,927$ correspond à l'ion SiO_2^- (m/z exact = 59,967) ; le pic détecté à $m/z = 75,945$ correspond à l'ion SiO_3^- (m/z exact = 75,962) et le pic détecté à $m/z = 136,902$ correspond à l'ion $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}^-$ (m/z exact = 136,936).

Par ailleurs, le spectre ToF-SIMS en mode positif de la matrice sol gel hybride présente de nombreux pics moléculaires qui témoignent de la structure chimique par des séries de pics présentant des écarts réguliers. A l'aide d'une étude approfondie des spectres, les séries et les écarts réguliers ont pu être identifiés^[4]. La Figure III-9 montre les séries partant du pic à $m/z = 119$ (détecté à $m/z = 118,996$ correspondant à l'ion $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{Si}_2^+$ dont le rapport exact $m/z = 118,998$) ou du pic à $m/z = 103$ (détecté à $m/z = 102,973$ correspondant à l'ion $\text{CH}_3\text{O}_2\text{Si}_2^+$ dont m/z exact = 102,965). Dans ces séries les écarts réguliers entre les pics de plus forte intensité correspondent respectivement à SiO_2 (écart de m/z exact = 59,968) ou à Si_2H_4 (écart de m/z exact = 59,985) et SiO_2CH_2 (écart de m/z exact = 73,982) ou à $\text{Si}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (écart de m/z exact = 74,001).

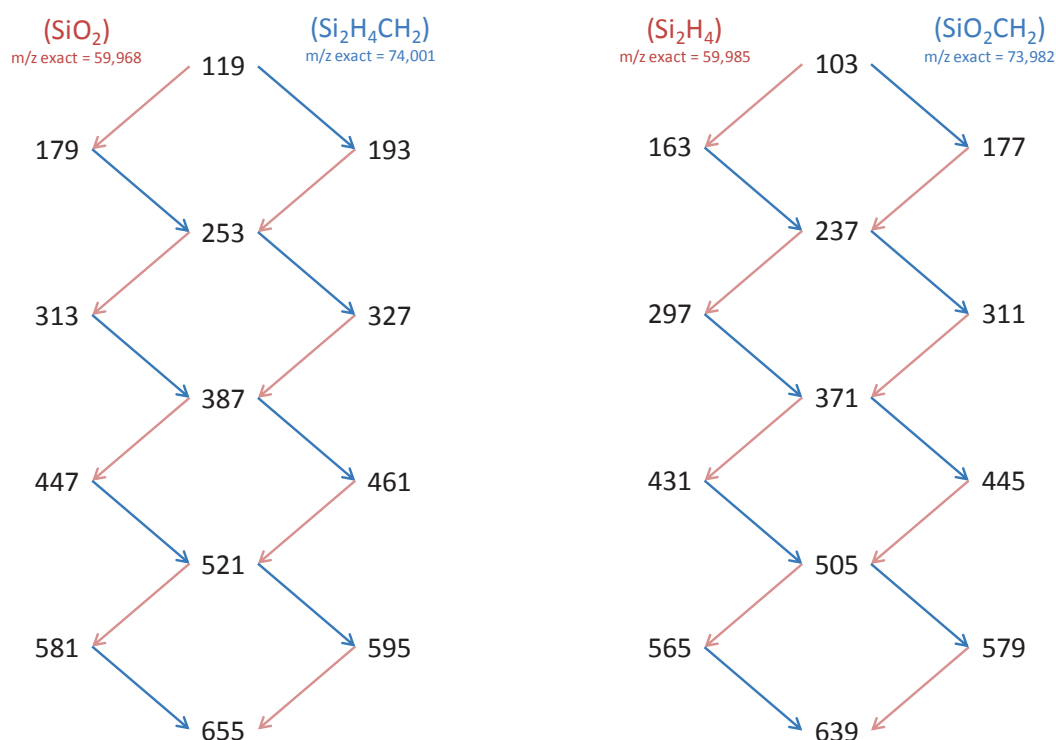


Figure III-9 Schéma représentant 4 séries différentes reliant les pics ToF-SIMS de plus forte intensité par des écarts réguliers de $m/z \approx 59,968$ ou $59,985$ ou $m/z \approx 74,001$ ou $73,982$, en partant de $m/z = 119$ ou $m/z = 103$

L'identification des séries de pics dans la Figure III-9 a été faite en combinant les propositions données par le logiciel de traitement des données, la répétition de certains écarts de masses identifiés et les informations théoriques sur la composition de la matrice. Les résultats de cette identification sont rassemblés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 Tableau d'identification des pics ToF-SIMS caractéristiques de la matrice sol-gel hybride du revêtement composite en mode positif

Pics	m/z détecté	m/z exact	Identification	Pics	m/z détecté	m/z exact	Identification
103	102,965	102,967	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{Si}_2^+$	387	386,952	386,934	$\text{C}_4\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Si}_8^+$
119	118,998	118,998	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{Si}_2^+$	431	430,897	430,887	$\text{C}_3\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Si}_{10}^+$
163	162,952	162,952	$\text{CH}_7\text{O}_2\text{Si}_4^+$	447	446,924	446,900	$\text{C}_4\text{H}_{19}\text{O}_8\text{Si}_9^+$
179	178,970	178,965	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_4\text{Si}_3^+$	461	460,948	460,934	$\text{C}_5\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Si}_{10}^+$
193	192,994	192,999	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Si}_4^+$	505	504,879	504,870	$\text{C}_4\text{H}_{21}\text{O}_8\text{Si}_{11}^+$
237	236,950	236,971	$\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_4\text{Si}_5^+$	521	520,915	520,901	$\text{C}_5\text{H}_{25}\text{O}_8\text{Si}_{11}^+$
253	252,971	252,966	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Si}_5^+$	565	564,871	564,855	$\text{C}_4\text{H}_{25}\text{O}_8\text{Si}_{13}^+$
297	296,912	296,920	$\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Si}_7^+$	581	580,887	580,868	$\text{C}_5\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{Si}_{12}^+$
313	312,955	312,933	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Si}_6^+$	595	594,937	594,902	$\text{C}_6\text{H}_{31}\text{O}_8\text{Si}_{13}^+$
327	326,968	326,967	$\text{C}_4\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Si}_7^+$	639	638,861	638,837	$\text{C}_5\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{Si}_{14}^+$
371	370,901	370,902	$\text{C}_3\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Si}_8^+$	655	654,904	654,869	$\text{C}_6\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{Si}_{14}^+$

Les spectres ToF-SIMS de la matrice sol-gel hybride en mode négatif (Annexe C-4) présentent également une régularité dans la distribution des pics. Des séries sont observées, en partant de $m/z = 103$ avec les mêmes écarts qu'en mode positif. Toutefois, les écarts entre les pics des suites sont moins reproductibles dans le cas du mode négatif. Ceci explique que, par la suite, l'analyse des spectres ToF-SIMS se fera préférentiellement en mode positif.

► Le revêtement composite

L'étude du revêtement composite par analyse ToF-SIMS (Annexes C-7 et C-8), les spectres en mode positif montrent les pics caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 et de la matrice sol-gel hybride. En effet, il y a la présence des pics à $m/z = 47,921$ correspondant à l'ion Ti^+ (m/z exact = 47,948) et $m/z = 63,920$ correspondant à l'ion TiO^+ (m/z exact = 63,929) qui sont caractéristiques des nanoparticules TiO_2 , du pic à $m/z = 27,959$ correspondant à l'ion Si^+ (m/z exact = 27,977) ainsi que tous les pics caractéristiques de la matrice sol-gel hybride résumés dans le Tableau III-3. Le rapport des intensités normalisées des pics Ti^+ et TiO^+ ont été calculés. Ce rapport Ti^+/TiO^+ étant égal à $10,3 \pm 0,1$, il est très différent du rapport Ti^+/TiO^+ calculé pour la poudre de TiO_2 seule (égal à $2,3 \pm 0,1$).

Sachant que l'analyse XPS n'a décelé aucune modification de la structure chimique des nanoparticules (comme attendu), à l'évidence les deux ions (Ti^+ et TiO^+) voient leur création changer de probabilité. Cela peut être lié à un effet de matrice et donc au fait que les nanoparticules soient au moins partiellement intégrées dans la matrice sol-gel hybride.

Par ailleurs, les intensités normalisées des pics appartenant aux séries identifiées lors de l'analyse de la matrice sol-gel seule, varient. Pour l'illustrer, les rapports des intensités normalisées (intensité normalisée du pic X dans le spectre ToF-SIMS de la matrice hybride) / (intensité normalisée du pic X dans le spectre ToF-SIMS du revêtement composite) ont été calculés pour les pics de plus forte intensité correspondant aux séries décrites précédemment. Ces rapports sont illustrés sur la Figure III-10.

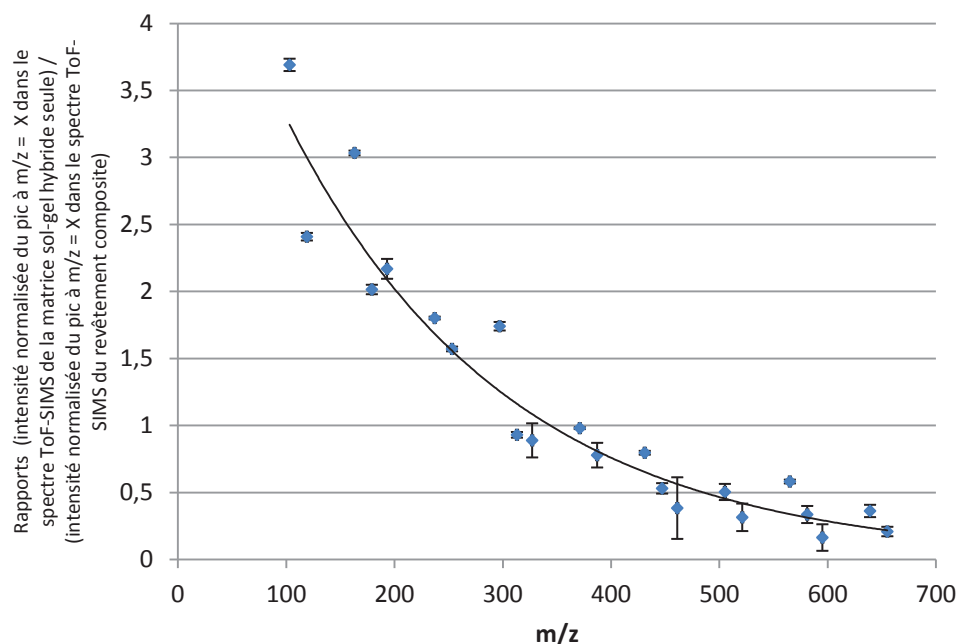


Figure III-10 Rapports des intensités normalisées des pics caractéristiques (Tableau III-3) présents sur les spectres ToF-SIMS en mode positif de la matrice sol-gel hybride et du revêtement composite en fonction de m/z

La Figure III-10 montre que la proportion d'ions à m/z élevés est bien plus faible pour la matrice sol-gel hybride que pour le revêtement composite tandis que la proportion d'ion à m/z faibles augmente. Contrairement au revêtement composite, la matrice sol-gel hybride seule favorise l'observation d'ions secondaires de faibles m/z dans son spectre ToF-SIMS. Cela pourrait s'expliquer par l'absence de nanoparticules de TiO_2 qui ne perturbent pas la régularité de la structure chimique de la matrice. En effet, la matrice sol-gel peut alors se développer de la même façon dans toutes les directions. Cette observation souligne que la présence ou non des nanoparticules de titane a un impact sur la structure globale de la matrice.

En conclusion, le revêtement composite, synthétisé par Damia Gregori (LC), a été caractérisé par différentes techniques d'analyse de surface telles que la microscopie SEM et les techniques de spectroscopie XPS et ToF-SIMS après avoir été déposé sur des substrats de silicium. Les images SEM ont montré que le revêtement était déposé de façon homogène sur le substrat de silicium et que son épaisseur était de l'ordre de 250 nm. Sa structure en surface s'est révélée poreuse (macro/mésoporosité). De plus, les images SEM ainsi que les proportions relatives en titane mesurées par XPS et ToF-SIMS ont montré que les nanoparticules de TiO_2 affleuraient en surface de ce revêtement. Néanmoins, le calcul du rapport des proportions relatives en silicium et en titane par XPS ($\% \text{at.Ti} / \% \text{at.Si} = 0,3$) et celui du rapport des intensités ToF-SIMS normalisées $\text{Ti}^+ / \text{TiO}^+$ ($=10,3$) indiquent que la matrice sol-gel hybride recouvre en partie les nanoparticules de TiO_2 (le rapport $\text{Ti}^+ / \text{TiO}^+$ étant plus faible (2,3) que lors de l'analyse des nanoparticules de TiO_2 commerciales non incluses dans la matrice).

En XPS, le calcul des rapports O-Si/Si ($=1,5$) et C-Si/Si ($=1$) démontre une structure chimique de la matrice sol-gel hybride de type $\text{CH}_3\text{-SiO}_{1,5}$. Par ailleurs, les résultats ToF-SIMS ont montré des séries de pics, c'est-à-dire des ensembles de pics de forte intensité séparés par des écarts de m/z réguliers, très caractéristiques du revêtement composite. Par ailleurs l'identification de ces séries de pics est apparue plus facile en mode positif.

Les caractéristiques photocatalytiques et physico-chimiques de surface du revêtement composite déposé sur substrat de silicium vont servir de base de comparaison pour la compréhension des mécanismes impliqués dans la variation de l'activité photocatalytique suite aux différentes applications.

III-A. 2 Activité photocatalytique du revêtement composite et corrélation avec les caractérisations de surface

III-A. 2. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite

Comme discuté auparavant, l'activité photocatalytique du revêtement composite a été testée en présence d'un polluant modèle, l'acide formique (Figure III-2). La Figure III-11 représente à nouveau le résultat du test photocatalytique pour le revêtement composite, c'est-à-dire la variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV (II-C-1). Pour rappel, les résultats montrent une diminution de la concentration en acide formique en solution en présence du revêtement composite en fonction du temps d'irradiation UV. La vitesse initiale de dégradation de l'acide formique est alors de 0,08 ppm/min.

Toutefois, il apparaît qu'à partir de 210 minutes d'irradiation, il y a formation d'acide acétique en solution (environ 2 ppm). Afin de confirmer cette observation, le revêtement composite a subi un autre test photocatalytique en solution aqueuse mais en l'absence de polluant. Les résultats de ce test, illustrés dans la Figure III-12 confirment la formation d'acide acétique (environ 2 ppm) après 200 minutes d'irradiation mais aussi la formation d'acide formique (environ 2 ppm) quasi immédiatement après le début de l'irradiation.

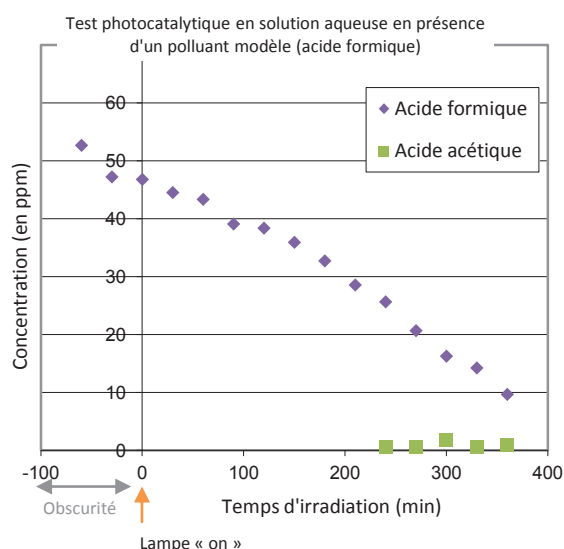


Figure III-11 Suivi de la concentration en acide formique et en acide acétique du revêtement composite lors du test photocatalytique en présence d'acide formique en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation

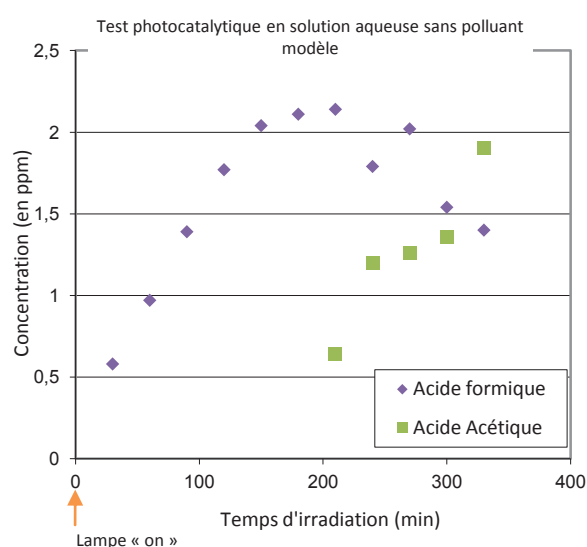


Figure III-12 Suivi de la concentration en acide formique et en acide acétique du revêtement composite lors du test photocatalytique en solution aqueuse sans polluant en fonction du temps d'irradiation

Ainsi, le revêtement composite apparaît efficace dans la dégradation du polluant organique lorsqu'il est soumis à une irradiation UV, mais les tests ont montré qu'il générerait également des composés organiques tels que l'acide formique ou l'acide acétique.

Dans le cadre de l'application industrielle, la libération depuis le revêtement de composés organiques lorsque celui-ci est soumis à une irradiation pose problème. Ce revêtement une fois déposé en surface des textiles doit être non seulement dépolluant mais aussi ne devrait pas générer de composés organiques, même en faible proportion.

Afin de déterminer la source de ces composés organiques, le revêtement composite a été analysé par SEM, XPS et ToF-SIMS après test photocatalytique.

III-A. 2. 2 Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite après test photocatalytique

Des images SEM (en électrons secondaires) du revêtement composite après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique) ont été obtenues à la surface (Figure III-13) et en coupe (Figure III-14).

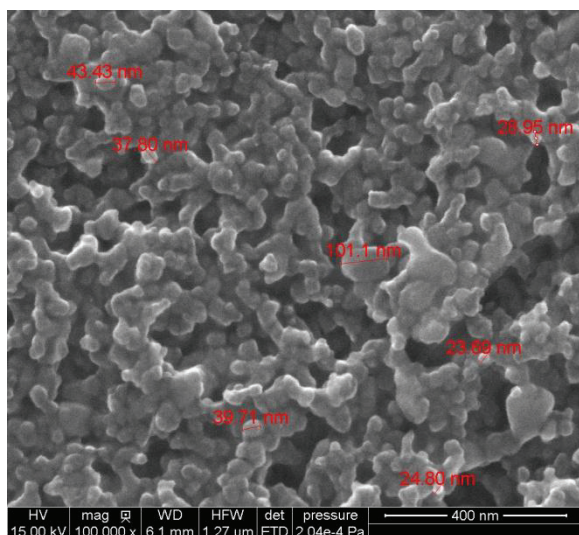


Figure III-13 Image SEM (électrons secondaires) de la surface du revêtement composite déposé sur un substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'acide formique

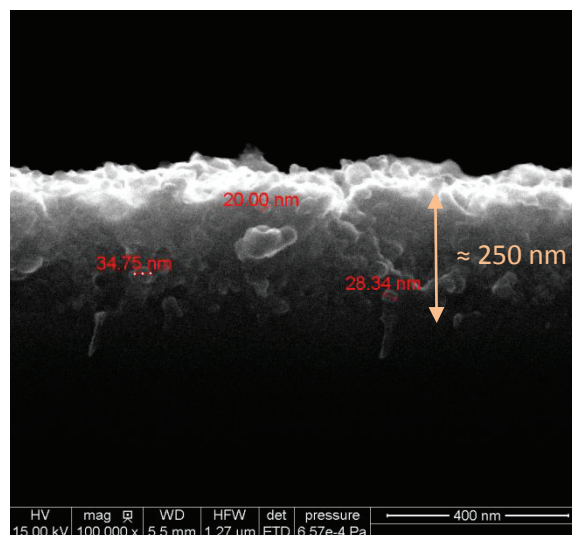


Figure III-14 Image SEM (électrons secondaires) en coupe transverse du revêtement composite déposé sur un substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'acide formique

Les images SEM ne montrent pas de différence ni en surface ni au niveau de l'épaisseur (≈ 250 nm) du revêtement après test photocatalytique. Les nanoparticules de TiO_2 qui affleurent en surface sont de taille sphérique et leur diamètre n'a pas changé (entre 10 et 70 nm). Elles apparaissent intégrées pour partie dans la matrice et il existe toujours une macroporosité.

Des analyses complémentaires par XPS et ToF-SIMS ont alors été faites, permettant de s'intéresser cette fois-ci à une éventuelle modification de la composition chimique en extrême surface du revêtement après test photocatalytique. Les résultats XPS et ToF-SIMS ont permis de mettre en évidence une modification dans la composition chimique en surface du revêtement après test photocatalytique. En effet, le revêtement est toujours composé en surface de carbone ($\approx 15,3\%$ at.), d'oxygène ($\approx 62,3\%$ at.), de silicium ($\approx 13,8\%$ at.) et de titane ($\approx 7,9\%$ at.) mais les résultats XPS ont montré une variation dans les concentrations atomiques de chaque élément. D'après la Figure III-15, après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique), les concentrations atomiques en carbone et en silicium diminuent tandis que celles en oxygène et en titane augmentent. De plus, il existe une légère contamination azotée en surface après test

photocatalytique. Cela indique déjà que la proportion relative entre la matrice et les nanoparticules a changé au profit de celles-ci.

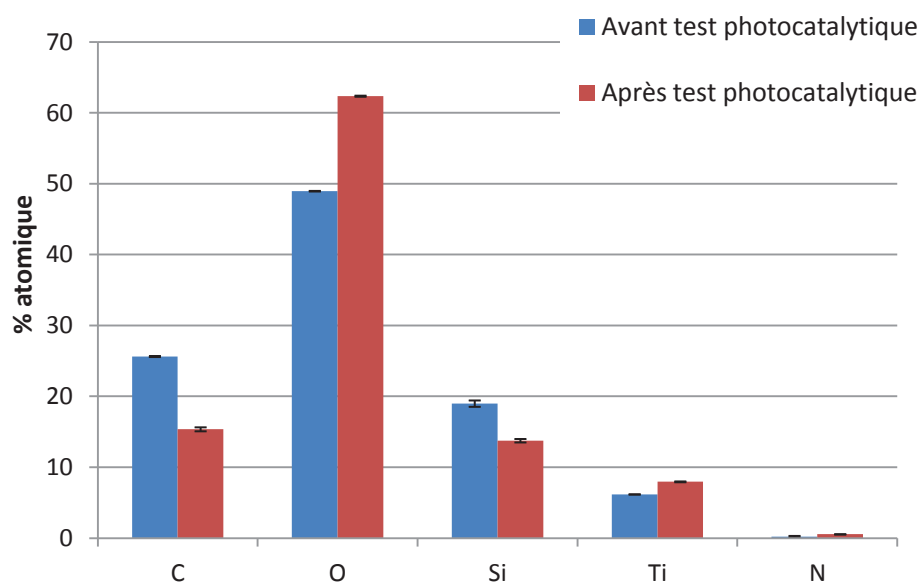


Figure III-15 Comparaison des pourcentages atomiques des éléments détectés en surface par XPS d'un revêtement composite avant et après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique)

Par ailleurs, une première observation sur la position et la forme des pics correspondant aux photoélectrons C1s, O1s et Si2p avant et après test photocatalytique a été réalisée pour compléter cette observation (Figure III-16).

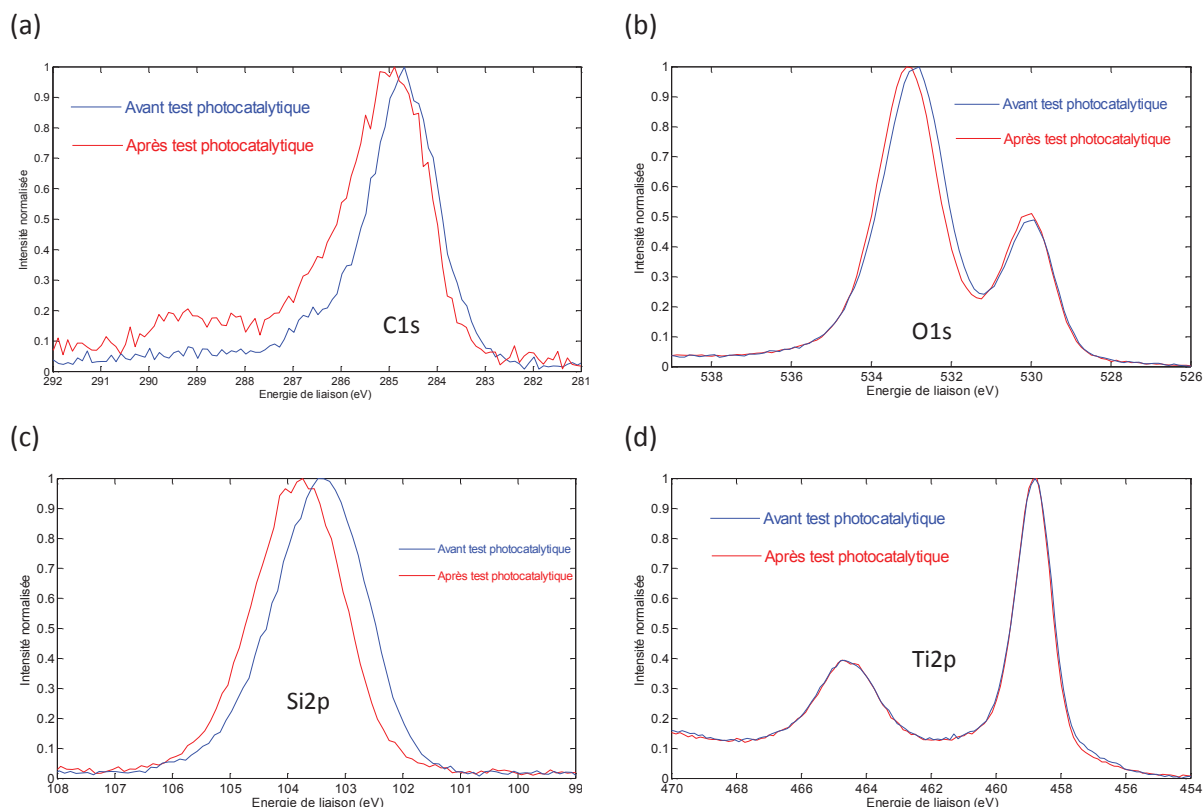


Figure III-16 Pics XPS (a) C1s, (b) O1s, (c) Si2p et (d) Ti2p d'un revêtement composite avant et après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique)

Après test photocatalytique, le maximum du pic XPS Si2p se décale vers une énergie de liaison plus grande. Dans la littérature^[5-8], ce décalage du pic Si2p vers une énergie de liaison plus grande témoigne d'une augmentation des liaisons à l'oxygène, correspondant donc à diminution des liaisons R-SiO_{1,5} en faveur des liaisons SiO₂. Par ailleurs, plusieurs auteurs^[9-13] ont montré que l'écart en énergie de liaison des deux composantes principales du pic O1s, correspondant aux liaisons O-Si et O-Ti, augmentait lorsque le silicium n'était plus lié qu'à des atomes d'oxygène (i.e. de type SiO₂). Cette augmentation est également observable sur la Figure III-15. Ce décalage du pic Si2p vers une plus grande énergie de liaison et l'augmentation de l'écart en énergie des composantes O-Si et O-Ti, indiquent *a priori* la perte organique de la matrice sol-gel hybride. Dans la suite de cette étude, il aura été vérifié que les tendances de décalage des pics sont cohérentes avec ce qui est décrit ci-dessus et seules les décompositions des pics seront étudiées.

Afin de confirmer l'hypothèse de la perte organique de la matrice sol-gel hybride, les pics C1s, O1s et Si2p ont été décomposés pour les revêtements composites de référence avant et après test photocatalytique (en présence du polluant modèle (acide formique) (Annexe C-9). La décomposition des pics combinée aux concentrations atomiques a permis de calculer les rapports C-Si/Si, O-Si/Ti et O-Ti/Ti. Les résultats sont exposés dans le Tableau III-4. Pour rappel, le calcul de ces rapports est détaillé dans le Tableau II-5 du Chapitre II.

Tableau III-4 Calcul des rapports XPS C-Si/Si, O-Ti/Ti et O-Si/Si pour le revêtement composite avant et après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique)

<i>Revêtement composite</i>	C-Si/Si	O-Ti/Ti	O-Si/Si
Avant test photocatalytique	1,0 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,5 ± 0,1
Après test photocatalytique	0,1 ± 0,05	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,1

Dans un premier temps, il est à noter que le rapport O-Ti/Ti est environ égal à 2 avant et après test photocatalytique, ce qui montre que la forme chimique du titane ne change pas, comme attendu.

Par ailleurs, les principales modifications observées confirment bien la modification de la matrice sol-gel hybride. En effet, la décomposition du pic C1s montre que la proportion de liaisons C-Si diminue (rapport C-Si/Si diminue) et de plus la proportion de liaison O-C=O augmente. La décomposition du pic Si2p indique que la forme majoritaire du silicium en surface du revêtement composite après test photocatalytique est de type SiO₂. Enfin, la décomposition du pic O1s, permet l'identification de la proportion O-Si permettant le calcul du rapport O-Si/Si. Ce rapport O-Si/Si égal à 2 ± 0,2 indique que le silicium présent en surface est bien sous la forme SiO₂.

En conclusion, les analyses XPS sur le revêtement composite après test photocatalytique après 360 minutes d'irradiation en solution aqueuse ont permis de mettre en évidence de manière très cohérente divers résultats indiquant une modification de la structure de la matrice sol-gel hybride se traduisant par la diminution de la proportion relative en liaisons C-Si et donc que le motif de la matrice sol-gel hybride est SiO₂ alors qu'avant test photocatalytique le motif était majoritairement de type R-SiO_{1,5}. Par ailleurs, comme attendu, la structure chimique des nanoparticules de TiO₂ n'est pas modifiée.

La technique ToF-SIMS a ensuite été utilisée pour confirmer l'hypothèse de la dégradation de la partie organique de la matrice sol-gel hybride après test photocatalytique et pour éventuellement apporter des informations complémentaires aux observations faites par SEM et XPS.

Les spectres ToF-SIMS en mode positif du revêtement composite avant et après test photocatalytique en présence de polluant modèle sont comparés en annexe (Annexes C-10 et C-11).

Cette comparaison permet de confirmer que lorsque le revêtement composite est soumis à un test photocatalytique, la matrice subit de fortes modifications en extrême surface. En effet, pour rappel, la caractérisation du revêtement composite avant test photocatalytique avait montré que les spectres ToF-SIMS en mode positif présentaient des séries de pics caractéristiques de la matrice sol-gel hybride avec des écarts en masse m/z réguliers correspondant à SiO₂ (m/z exact = 59,968) ou à

Si_2H_4 dont m/z exact = 59,985) et SiO_2CH_2 (m/z exact = 73,982) ou à $\text{Si}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (m/z exact = 74,001) (cf Tableau III-3). Après test photocatalytique, cette série de pics est significativement moins détectée. Les intensités normalisées des pics caractéristiques de la matrice sol-gel hybride, particulièrement avec des rapports m/z élevés, diminuent fortement. Les signatures principales sont les pics Si^+ (détecté à $m/z = 27,968$ dont m/z exact = 27,977) et SiOH^+ (détecté à $m/z = 44,991$ dont m/z exact = 44,980) ce qui correspond bien à une structure majoritairement de type SiO_2 .

Par ailleurs, les signatures caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 sont toujours présentes, Ti^+ (détecté à $m/z = 47,934$; m/z exact = 47,948) et TiO^+ (détecté à $m/z = 63,919$; m/z exact = 63,943).

Le calcul du rapport d'intensité Ti^+/TiO^+ permet d'avoir plus d'informations quant à la modification de la matrice sol-gel. La Figure III-17 montre la variation de ce rapport calculé avant et après test photocatalytique en présence de polluant modèle.

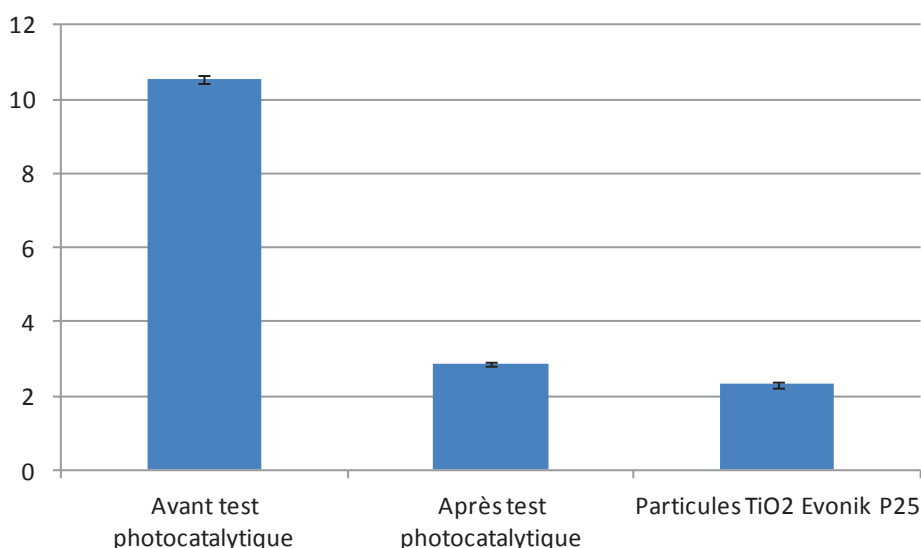


Figure III-17 Rapport Ti^+/TiO^+ pour le revêtement composite avant et après test photocatalytique

Il est à noter que le rapport Ti^+/TiO^+ diminue de manière importante. La valeur de ce rapport après test photocatalytique est très proche de celle des nanoparticules TiO_2 Evonik P25 non intégrées dans la matrice sol-gel hybride (cf III-A. 1. 3). D'après l'étude bibliographique, aucune référence à des variations de ce rapport n'a été décrite dans la littérature. À l'évidence l'intensité élevée du pic TiO^+ indique un changement de l'environnement chimique autour des nanoparticules, l'analyse ToF-SIMS pouvant en effet donner lieu à des effets de matrice importants.

Afin d'illustrer de manière plus précise la modification de la matrice après test photocatalytique, mise en évidence dans un premier temps par les analyses XPS, puis démontré par la forte diminution de l'intensité relative des séries de pics ainsi que par le changement du rapport Ti^+/TiO^+ , l'intensité normalisée des ions caractéristiques des liaisons « hybrides » (carbone-silicium) a été étudiée plus précisément.

En mode positif, l'ion directement caractéristique du motif de la matrice sol-gel hybride est l'ion CH_3Si^+ (détection à $m/z = 42,997$; m/z exact = 43,000). La Figure III-18 représente la variation de l'intensité normalisée de l'ion CH_3Si^+ (détection à $m/z = 42,997$). La diminution de l'intensité normalisée de cet ion après test photocatalytique est évidente. Même si une relation univoque entre un ion et une fonction chimique ne peut être facilement obtenue en ToF-SIMS, cette observation corrobore l'ensemble des conclusions précédentes.

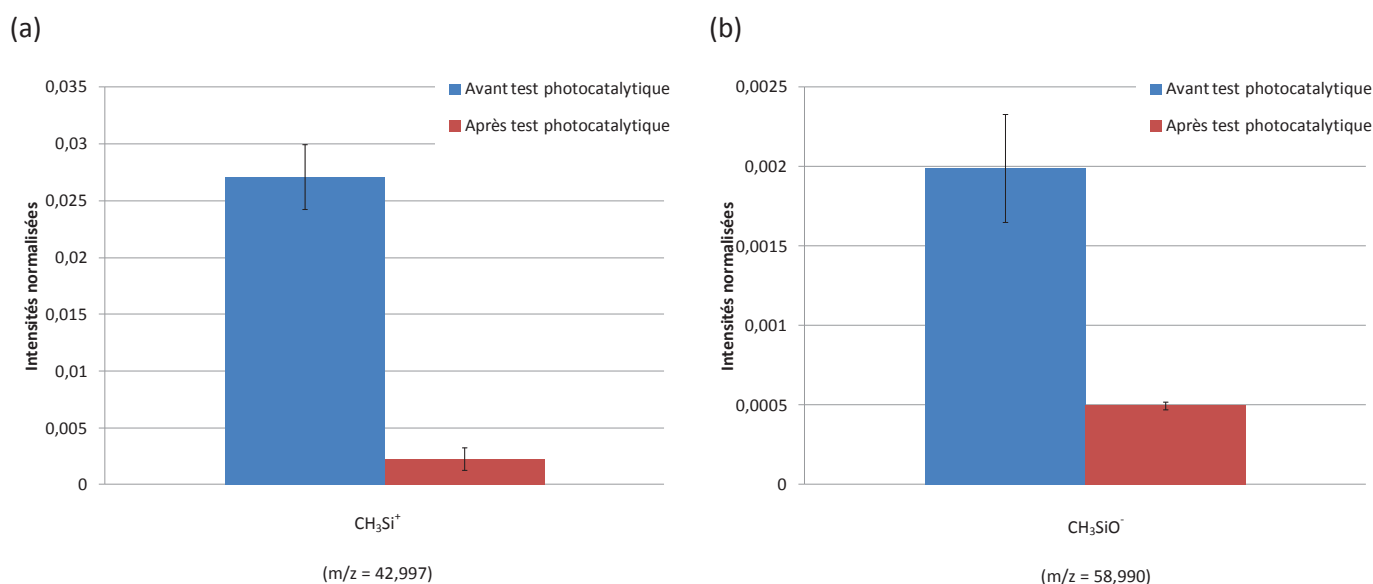


Figure III-18 Intensités normalisées des ions ToF-SIMS (a) CH_3Si^+ et (b) CH_3SiO^- caractéristiques du revêtement composite avant et après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (acide formique)

En mode négatif, après test photocatalytique, l'intensité normalisée du pic correspondant à CH_3SiO^- (détection à $m/z = 58,990$; m/z exact = 58,995) diminue fortement (Figure III-18). Ce résultat s'ajoute au précédent et l'ensemble des différentes observations très cohérentes confirme une modification de la partie organique en extrême surface. Par ailleurs, l'intensité normalisée du pic correspondant à l'ion CH_3COO^- augmente après tests photocatalytiques. Cette observation corrobore celle en XPS qui montrait l'augmentation de la proportion relative de la composante O-C=O du pic C1s après test photocatalytique. Ces deux informations semblent indiquer la présence de résidus liés au test photocatalytique.

Pour conclure sur les observations faites d'après les caractérisations d'extrême surface par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite après test photocatalytique en présence du polluant modèle (acide formique), il est possible de noter que :

- Les nanoparticules TiO_2 ne subissent aucune modification (observations SEM, rapport XPS O-Ti/Ti et forme du pic XPS $\text{Ti}2p$)
- Les nanoparticules de TiO_2 semblent plus accessibles en surface après test photocatalytique (augmentation de la concentration atomique en Ti, augmentation du rapport XPS Ti/Si)
- La matrice sol-gel hybride est modifiée en surface (modification du rapport ToF-SIMS Ti^+/TiO^+)
- La matrice sol-gel hybride subit des modifications plus spécifiquement au niveau des liaisons C-Si (rapports XPS O-Si/Si, C-Si/Si, décomposition du pic $\text{Si}2p$, forte diminution de l'intensité relative des séries de pics ToF-SIMS caractéristiques de la matrice sol-gel hybride et diminution significative en intensité normalisée des ions ToF-SIMS directement caractéristiques des liaisons C-Si (tels que CH_3Si^+ ou CH_3SiO^-)
- Des résidus du test photocatalytique sont observés en extrême surface (composante O-C=O du pic XPS $\text{C}1s$, intensité normalisée du pic ToF-SIMS CH_3COO^-)

III-A. 2. 3 Discussions de l'impact des tests photocatalytiques sur la stabilité du revêtement composite

Pour rappel, le dioxyde de titane est un photocatalyseur capable sous irradiation UV et en présence d'oxygène de dégrader tout composé organique. Dans le cas du revêtement composite, le TiO_2 est inclus dans une matrice sol-gel hybride contenant des parties organiques (des méthyles liés aux atomes de silicium). En milieu aqueux et sous irradiation, les résultats des tests photocatalytiques ont montré que le revêtement composite était actif car le polluant présent en solution a majoritairement été dégradé. Cette activité photocatalytique s'explique par la disponibilité de nanoparticules de TiO_2 en surface du revêtement telle qu'observée en SEM, XPS et ToF-SIMS. Toutefois, les résultats des tests photocatalytiques ont aussi indiqué que le revêtement générait des espèces organiques en solution.

Les caractérisations de surface du revêtement composite après test photocatalytique ont montré que la partie organique de la matrice sol-gel hybride était modifiée. Les nanoparticules de TiO_2 étant en contact direct avec la matrice sol-gel hybride, sous irradiation, les liaisons « hybrides » (liant la

partie organique – les méthyles, à la partie inorganique autour des atomes de Si) ont été rompues. Les espèces organiques en solutions générées lors du test photocatalytique apparaissent assez logiquement.

Ces deux conclusions apportent des indications importantes dans le contexte de l'application industrielle : lors du test photocatalytique (*i.e.* sous irradiation UV) le revêtement relargue des composés organiques mais permet d'obtenir plus de titane en surface qui est alors plus disponible. Dans ce contexte, il a été jugé intéressant de répéter le test photocatalytique pour le revêtement photocatalytique de référence. Ainsi, le test photocatalytique a été répété trois fois de suite et les résultats sont exposés sur la Figure III-19. Les tests photocatalytiques ont été répétés en présence du même polluant (acide formique) pour étudier l'activité photocatalytique mais également en l'absence de polluant (*i.e.* une irradiation de 360 minutes dans l'eau) dans le but de suivre le relargage éventuel de composés organiques.

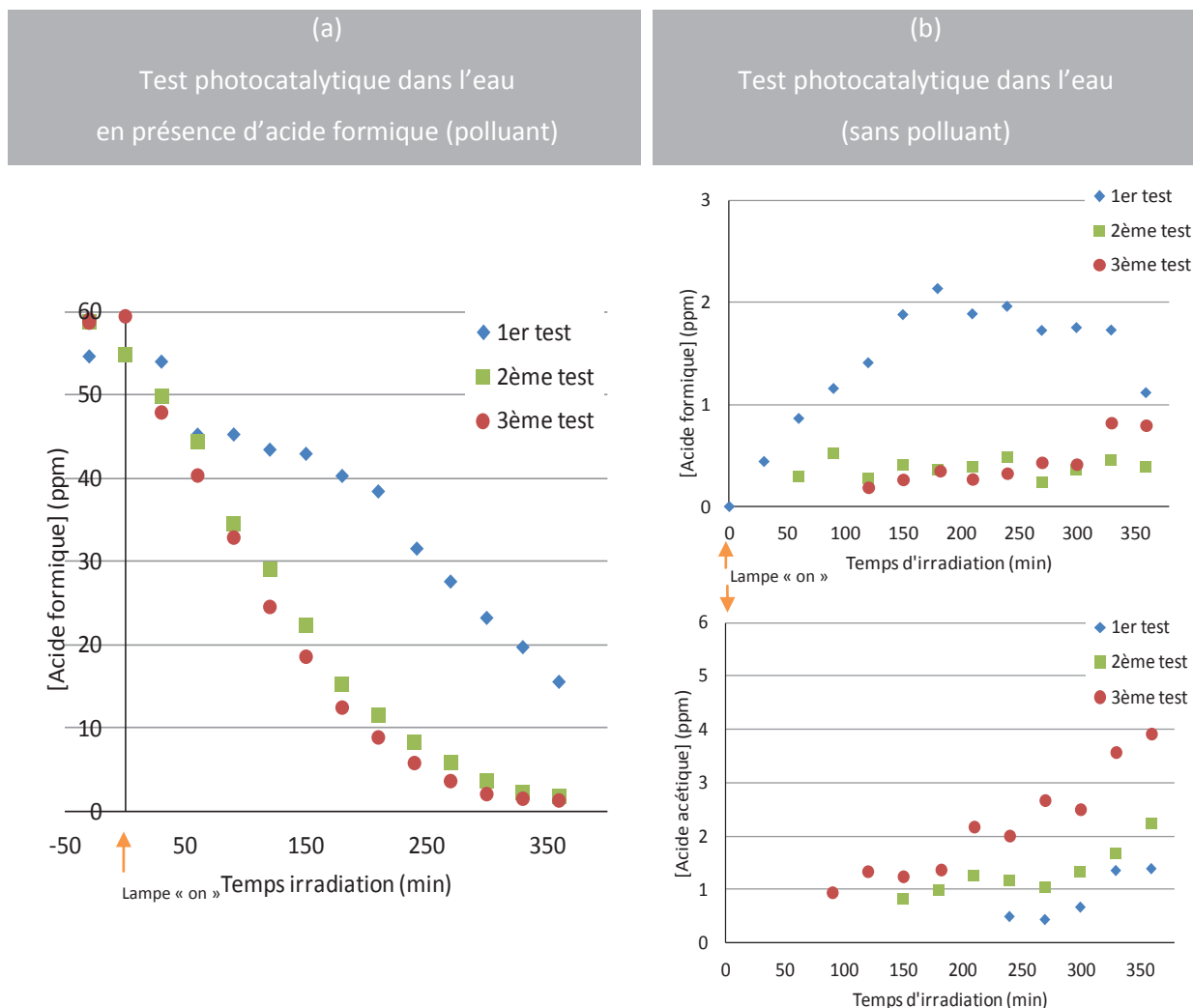


Figure III-19 Résultats des tests photocatalytiques pour le revêtement composite (a) dans l'acide formique et (b) dans l'eau, après 1, 2 ou 3 tests photocatalytiques successifs

Il est important de noter que les résultats des tests photocatalytiques réalisés dans une solution aqueuse d'acide formique indiquent que l'activité photocatalytique du revêtement composite augmente dès la première répétition du test photocatalytique.

Par ailleurs, les résultats des tests photocatalytiques sans polluant montrent que le revêtement continue à générer de l'acide formique et de l'acide acétique après chaque test. La proportion d'acide formique diminue toutefois avec le nombre de tests photocatalytiques tandis que la proportion en acide acétique augmente avec ce nombre.

D'après les conclusions établies suites aux caractérisations de surface du revêtement composite avant et après test photocatalytique, la formation d'acide formique serait *a priori* due à la modification de la matrice sol-gel hybride en milieu aqueux sous irradiation. La formation d'acide acétique pourrait provenir de l'éthanol résiduel, l'éthanol étant le solvant utilisé dans la synthèse sol-gel du revêtement. La proportion croissante d'acide acétique relargué en solution après plusieurs

tests photocatalytique laisse à supposer que le solvant résiduel est présent à cœur du revêtement et que la modification de la matrice après des tests consécutifs favorise la libération et la dégradation de ce solvant résiduel.

Ces observations et conclusions sont essentielles pour l'optimisation du revêtement composite. En effet, dans l'objectif de développer ce type de revêtements pour des applications industrielles, il est crucial que le revêtement formé soit stable dans le temps. Or la succession de tests photocatalytiques, c'est-à-dire l'augmentation du temps d'exposition aux UV, a montré que le revêtement composite était modifié dans sa composition chimique et que par ailleurs, il relarguait certains composés organiques.

Il a donc été proposé de soumettre les échantillons à des traitements pour entraîner une modification de la structure de la matrice, l'idée étant que cette modification soit finale quelles que soient les conditions d'irradiation (tests, applications industrielles) auxquelles pourrait être soumis ensuite l'échantillon. Le premier traitement envisagé est thermique. Il a pour but d'éliminer tout composé chimique résiduel utilisé lors de la synthèse du revêtement, devant ainsi diminuer le relargage de composés organiques lors de l'exposition UV. Le second traitement envisagé est un traitement sous UV. Il devrait permettre de stabiliser le revêtement composite tout en augmentant son activité photocatalytique. Le principe est d'irradier le revêtement composite sous UV, en présence d'eau pendant un temps suffisamment long pour qu'aucun relargage ne soit plus observable et que le revêtement présente une activité photocatalytique constante. De toute évidence, dans le contexte de la production du revêtement composite à l'échelle industrielle, le traitement thermique serait plus simple à mettre en œuvre mais son efficacité reste à démontrer (celui du traitement UV étant davantage prévisible).

Les résultats des tests photocatalytiques sur les revêtements composites traités thermiquement ou sous UV et leur caractérisation par analyse de surface sont une étape essentielle à l'optimisation du revêtement composite destiné à être déposé sur les textiles industriels. Cette optimisation fait l'objet de la Partie III-B

Partie III-B Apport des caractérisations de surface pour l'optimisation du revêtement composite à propriétés photocatalytiques

Le but du projet étant de produire un revêtement photoactif souple et stable dans le temps, il est apparu important d'essayer d'optimiser le revêtement afin (1) d'obtenir une activité photocatalytique optimale et stable en fonction du temps d'irradiation UV, et (2) d'éviter la formation de composés organiques sous irradiation UV. C'est, comme indiqué précédemment, le but des traitements thermique et UV.

Dans cette partie, les résultats des analyses de surface réalisées sur les revêtements composites traités thermiquement ou par UV sont exposés et comparés à ceux d'un revêtement composite non traité (considérés comme référence de comparaison dans cette partie I-B). Les corrélations avec les résultats des tests photocatalytiques sont également étudiées. Cette partie de l'étude est à nouveau menée sur des revêtements composites déposés sur substrats de silicium.

III-B. 1 Influence des traitements thermiques

III-B. 1. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite traité thermiquement

Comme indiqué dans le Chapitre II (II-B.2), une fois déposé sur un substrat de silicium, le revêtement composite est traité thermiquement à 120°C pendant 20 heures en étape finale du procédé de synthèse développé par le LC. Cette étape avait pour but d'éliminer tout résidu organique utilisé lors de la synthèse potentiellement encore présent dans le revêtement composite (résidus de solvant ou de dispersant).

Suite au relargage en acide acétique (identifié comme lié à de l'éthanol résiduel) observé lors des tests photocatalytiques, un traitement thermique plus soutenu (augmentation de la température et du temps) a alors été envisagé. Ainsi, le traitement thermique de référence initialement appliqué sur le revêtement composite (120°C/20h) a été modifié à 120°C pendant 7 jours et à 200°C pendant 20 heures ou 7 jours.

Les résultats des tests photocatalytiques sur le revêtement composite selon les différents traitements thermiques sont exposés sur la Figure III-20.

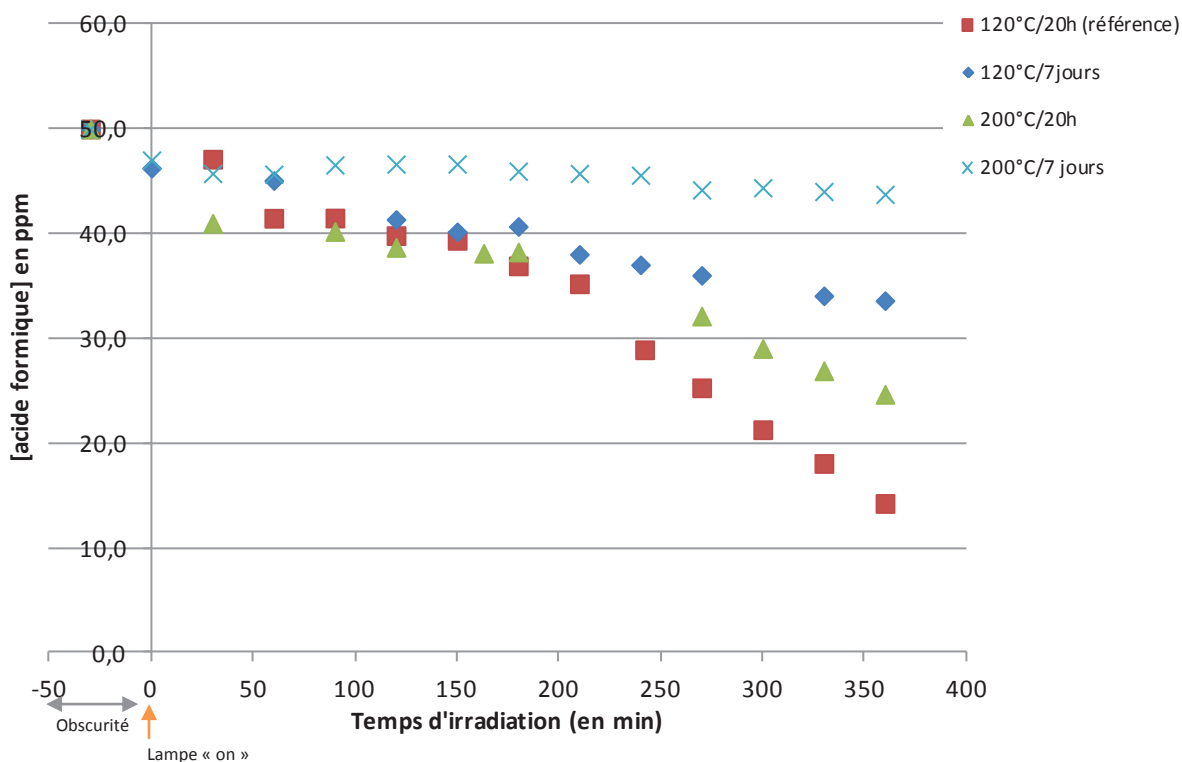


Figure III-20 Variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison avec un revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence)

La Figure III-20 montre que la vitesse de dégradation de l'acide formique est la plus grande (0,08 ppm/min) pour un revêtement composite traité à 120°C/20h (traitement thermique de référence). Le Tableau III-5 résume les résultats des tests photocatalytiques sur les revêtements composites traités thermiquement, en exposant les pourcentages d'acide formique dégradé après 360 min d'irradiation.

Tableau III-5 Pourcentage d'acide formique dégradé après 360 minutes d'irradiation pour le du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence)

		Température	
		120°C	200°C
Temps	20 heures	65 %	51 %
	7 jours	33 %	13 %

Le Tableau III-5 permet de constater que l'augmentation de la température et/ou du temps de séchage (par rapport au traitement thermique de référence de 120°C/20h) diminue l'activité photocatalytique du revêtement composite. C'est même très significatif si les deux sont augmentés.

L'activité photocatalytique de ce revêtement est donc optimale pour un traitement thermique de 120°C pendant 20 heures (revêtement composite de référence).

Par ailleurs, les résultats des tests photocatalytiques en solution aqueuse sans polluant modèle (non illustrés ici) ont montré qu'il y avait toujours formation d'acide formique et d'acide acétique sous irradiation quelque soit les conditions du traitement thermique.

III-B. 1. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite traité thermiquement

Afin d'expliquer les différences d'activité photocatalytique du revêtement composite selon les conditions du traitement thermique, des analyses SEM ont été effectuées. La Figure III-21 rassemble les images SEM en surface et en coupe transverse du revêtement composite traité thermiquement à 120°C ou 200°C pendant 20 heures ou 7 jours.

Dans un premier temps, les revêtements composites traités thermiquement ont été observés en surface (contraste topographique en mode électrons secondaires). Les résultats ont montré que les nanoparticules de TiO_2 , de forme sphérique et de diamètre variant entre 10 et 70 nm restent incluses dans la matrice sol-gel hybride. Les mêmes types de porosité (macroporosité et mésoporosité) sont observées en surface quel que soit le traitement thermique appliqué. Le traitement thermique ne semble donc pas avoir d'influence sur la morphologie du revêtement en surface.

Ensuite, des observations SEM en coupe transverse ont été réalisées. Les épaisseurs des différents revêtements composites traités thermiquement ont été estimées. Ces épaisseurs sont environ de 250 ± 50 nm dans les zones représentées dans la Figure III-21. Il apparaît donc que l'influence des traitements thermiques est négligeable sur l'épaisseur du revêtement composite.

Des analyses complémentaires par XPS et ToF-SIMS ont été réalisées afin d'observer d'éventuelles modifications physico-chimiques en extrême surface.

	120°C/20h (référence)	120°C/7j	200°C/20h	200°C/7j
Image en surface				
Image en coupe transverse				
Épaisseur estimée du revêtement *	≈ 250 nm	≈ 300 nm	≈ 250 nm	≈ 250 nm
	Echelle : 400 nm			

Figure III-21 Images SEM (électrons secondaires) en surface et en coupe transverse du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison avec le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence) (*épaisseur estimée du revêtement sur la zone représentée)

III-B. 1. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité thermiquement

La composition chimique du revêtement composite a été déterminée par XPS et ToF-SIMS pour étudier plus précisément l'effet du traitement thermique sur la structure chimique en surface du revêtement.

Les analyses XPS ont été réalisées sur les revêtements composites traités thermiquement à 120°C/20h (référence) ou à 120°C/7jours et 200°C pendant 20 heures ou 7 jours. Les spectres généraux de ces revêtements composites sont représentés dans la Figure III-22, tandis que les concentrations atomiques des éléments détectés en surface par XPS dans la limite de sensibilité de la technique (0,1 à 0,5 %at.), sont résumées dans la Figure III-23.

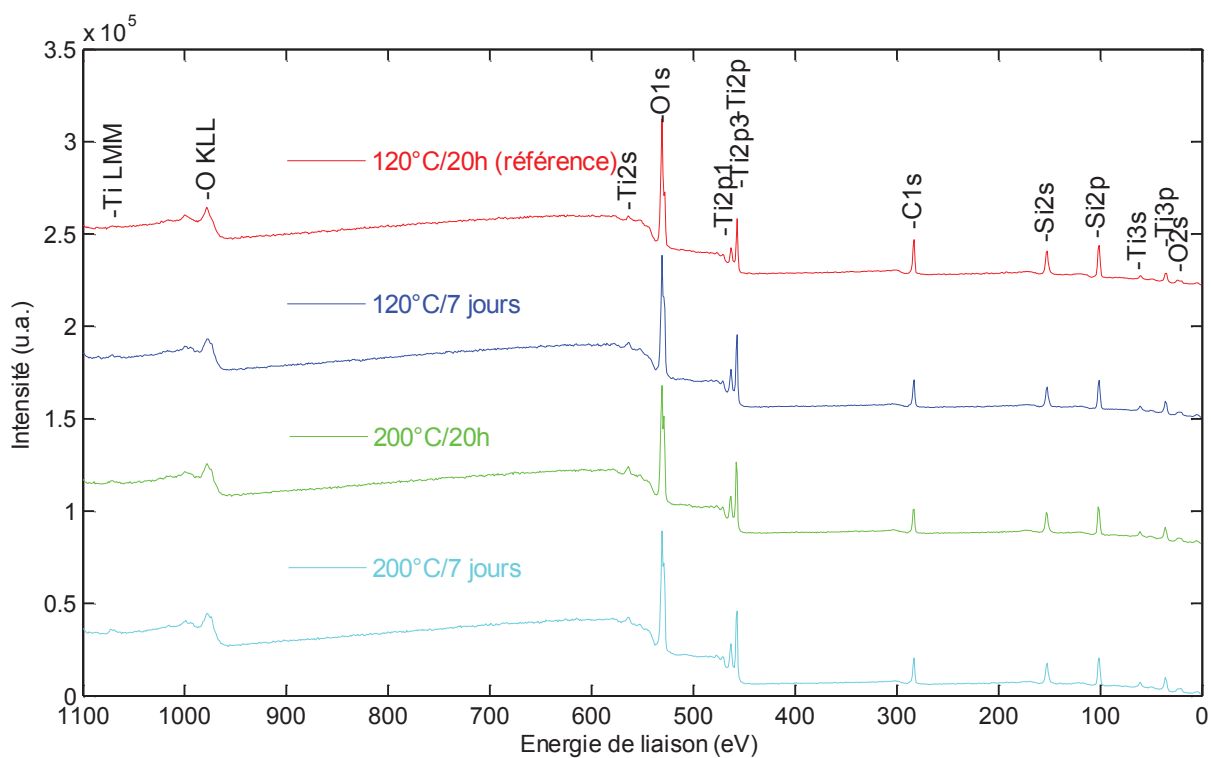


Figure III-22 Spectres généraux XPS mesurés à la surface du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison avec le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence)

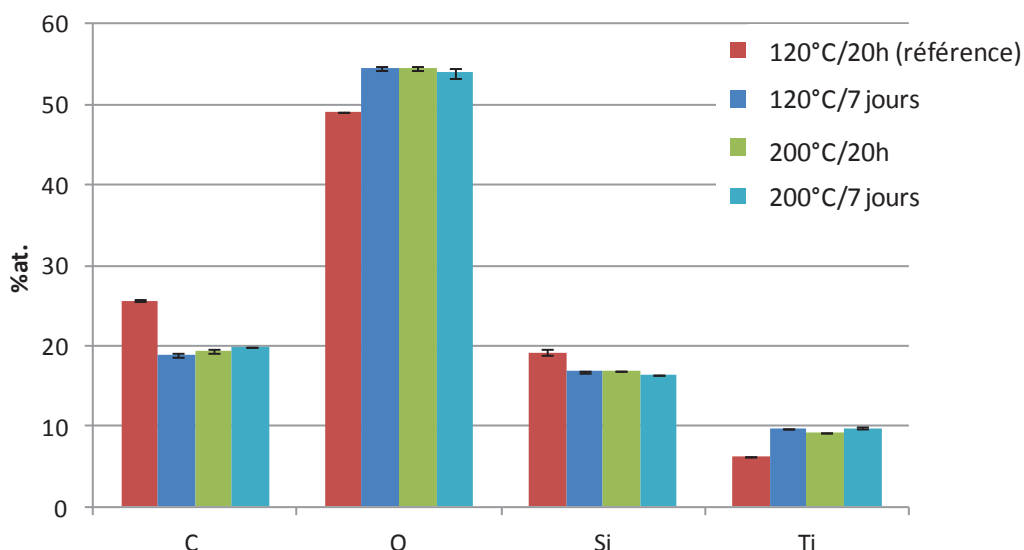


Figure III-23 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison avec le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence)

Les données de la Figure III-23 indiquent la présence de carbone, d'oxygène, de silicium et de titane quel que soit le traitement thermique. Par ailleurs, il y a aussi la présence d'azote en surface (<1%at.) non exposé dans ce graphique probablement lié à une contamination d'extrême surface. Pour les revêtements composites ayant subi des traitements thermiques à 120°C pendant 7 jours ou à 200°C pendant 20 heures ou 7 jours, les compositions atomiques sont relativement similaires mais différentes de la composition atomique du revêtement composite de référence traité à 120°C/20h. Pour des plus grandes températures et des temps plus long de séchage, les concentrations atomiques relatives de carbone et de silicium diminuent tandis que celles de l'oxygène et du titane augmentent légèrement.

Les décompositions des pics C1s, O1s et Si2p pour chaque revêtement composite traité thermiquement sont présentés en annexe (Annexes C-12, C-13, C-14). Comme pour le revêtement composite de référence (120°C/20h), les rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti ont été calculés pour le revêtement composite traité thermiquement à 120°C pendant 7 jours ou à 200°C pendant 20 heures ou 7 jours. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 Rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti issus des décompositions des pics XPS C1s et O1s pour le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence), à 120°C/7jours ou à 200°C pendant 20 heures ou 7 jours

Revêtement composite traité thermiquement	C-Si/Si	O-Si/Si	O-Ti/Ti
120°C/ 20h (référence)	1 ± 0,04	1,5 ± 0,04	2,1 ± 0,08
120°C/ 7 jours	0,9 ± 0,03	1,6 ± 0,10	2,0 ± 0,07
200°C/ 20h	0,8 ± 0,03	1,5 ± 0,05	2,1 ± 0,07
200°C/ 7 jours	1,0 ± 0,02	1,5 ± 0,06	2,1 ± 0,09

Pour rappel, les rapports C-Si/Si et O-Si/Si permettent d'identifier le motif moyen de la structure du revêtement composite. Les résultats exposés dans le Tableau III-6 indiquent ainsi que cette structure reste de type $\text{CH}_3\text{-SiO}_{1,5}$ quel que soit le type de traitement thermique. Cette observation est confirmée par la décomposition du pic Si2p pour chaque revêtement (Annexe C-14). Par ailleurs, le rapport O-Ti/Ti est égal à $2 \pm 0,1$ quel que soit le traitement thermique, ce qui indique que le titane observé en surface des revêtements est comme attendu de type TiO_2 .

L'étude de l'environnement chimique des éléments présents en surface des revêtements composites traités thermiquement ne montre donc aucune différence selon les conditions du traitement thermique. L'observation d'une variation dans la composition élémentaire des différents revêtements composites traités thermiquement est donc la différence la plus notable mais elle ne peut ni expliquer une moins bonne activité (Ti de type TiO_2 est plus présent) ni expliquer les différences d'activités à 200°C selon le type de séchage.

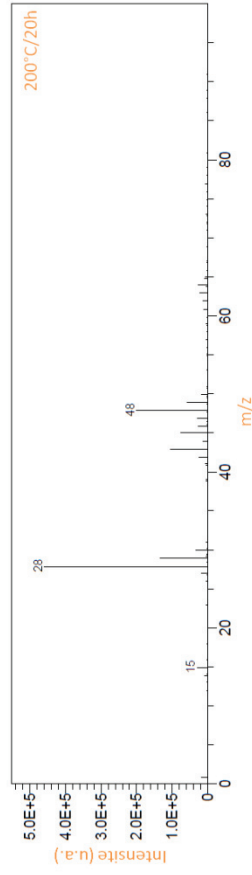
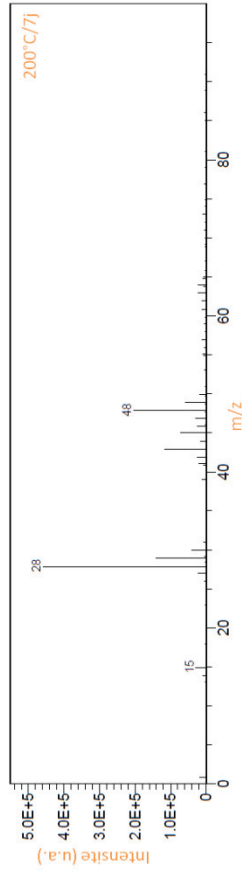
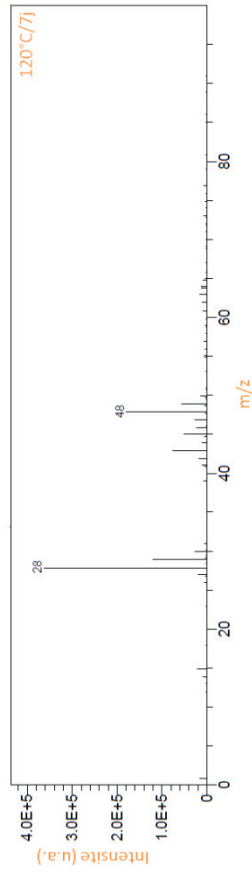
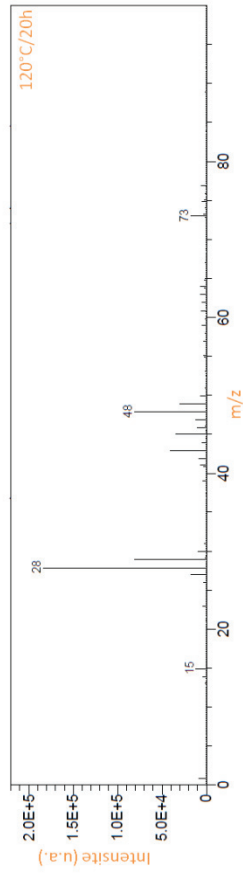
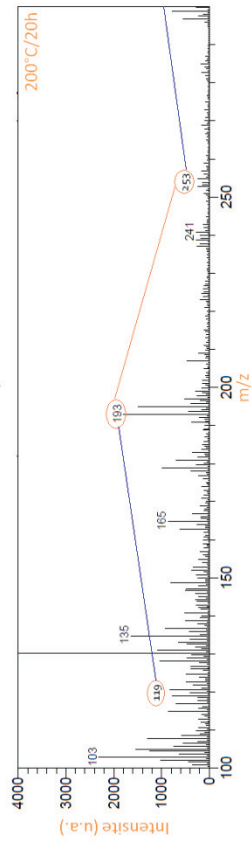
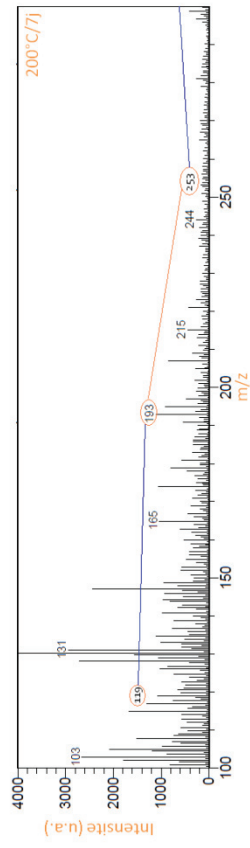
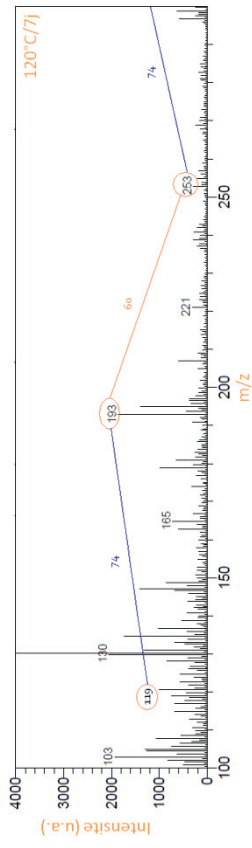
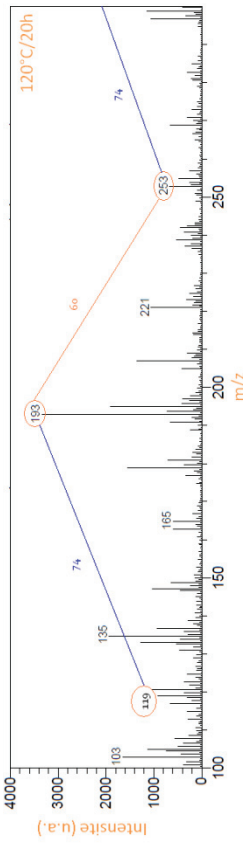
Des analyses ToF-SIMS complémentaires ont été réalisées sur les revêtements composites traités thermiquement (spectres ToF-SIMS en mode positif dans la Figure III-24). Les rapports d'intensités normalisées Ti^+/TiO^+ pour les revêtements composites traités thermiquement sont présentés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 Rapports d'intensité Ti^+/TiO^+ pour le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence), à 120°C/7jours ou à 200°C pendant 20 heures ou 7 jours

Revêtement composite traité thermiquement	Rapport Ti^+/TiO^+
120°C/20h (référence)	10,3 ± 0,1
120°C/7 jours	6,8 ± 0,1
200°C/20h	6,7 ± 0,1
200°C/7 jours	6,7 ± 0,1

Lorsque le revêtement composite subit un traitement thermique à plus haute température et/ou plus long que le traitement thermique de référence (120°C/20h), le rapport Ti^+/TiO^+ diminue. C'est ce qui avait été observé après test photocatalytique (le rapport Ti^+/TiO^+ avait alors diminué fortement de 10,3 à 2,8) et c'est un critère qui avait traduit la modification de la matrice, et plus particulièrement l'accès plus facile du polluant aux nanoparticules de TiO_2 en surface. Cela apparaît corrélé aux résultats XPS (plus de Ti en surface et ainsi plus « accessible ») mais comme discuté, ce critère n'apparaît pas corrélé aux résultats d'activité photocatalytique.

Par ailleurs, les séries de pics caractéristiques de la matrice sol-gel du revêtement composite décrites précédemment (Tableau III-3) sont observées. La seule différence majeure est la présence de deux pics à $m/z = 102$ et $m/z = 130$ (détectés respectivement à $m/z = 102,121$ et $m/z = 130,146$ pour le revêtement traité à 120°C/7jours, à $m/z = 102,119$ et $m/z = 130,127$ pour le revêtement traité à 200°C/20h et à $m/z = 102,129$ et $m/z = 130,107$ pour le revêtement traité à 200°C/7jours). Ces pics semblent être caractéristiques des ions $C_5H_{14}N_2^+$ (m/z exact = 102,116) et $C_7H_{18}N_2^+$ (m/z exact = 130,147). Ces revêtements composites traités thermiquement à une température plus soutenue ou un temps plus long que 120°C/20h présentent donc une contamination azotée en extrême surface (provenant probablement d'une contamination de l'étuve). Cette observation est cohérente avec le faible pourcentage atomique d'azote détectée en surface par XPS, ce qui indiquerait plutôt une contamination d'extrême surface.

$m/z = 0-100$  $m/z = 100-300$ 

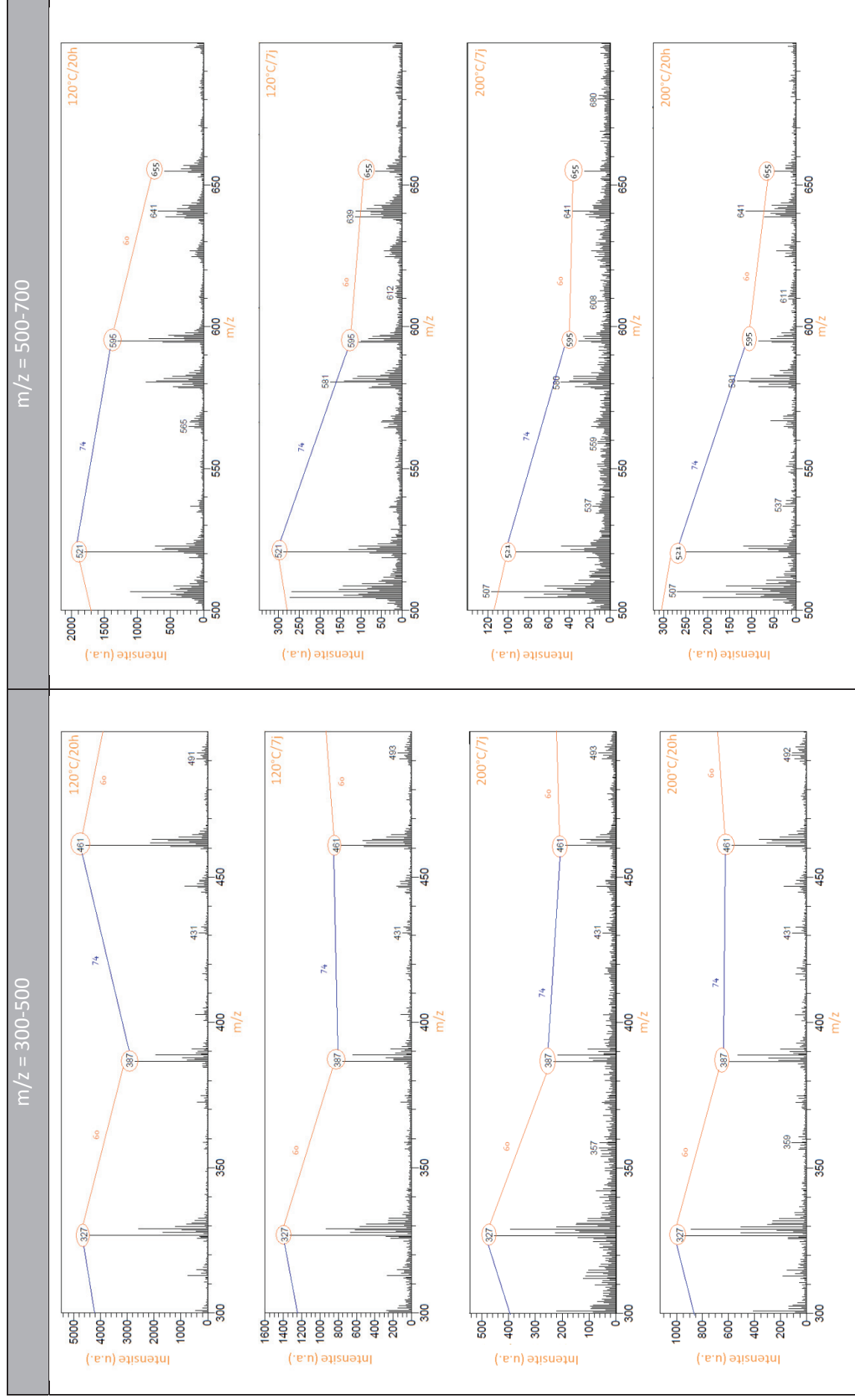


Figure III-24 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite traité thermiquement à 120°C 7 jours ou à 200°C pendant 20h ou 7 jours et comparaison avec le revêtement composite traité thermiquement à 120°C/20h (référence)

Il apparaît assez clairement dans la Figure III-24 que les pics des séries présentent des différences d'intensité normalisée. Les intensités normalisées des pics caractéristiques de la matrice sol-gel du revêtement (cf Tableau III-3) ont été calculées pour les différents traitements thermiques (Figure III-25).

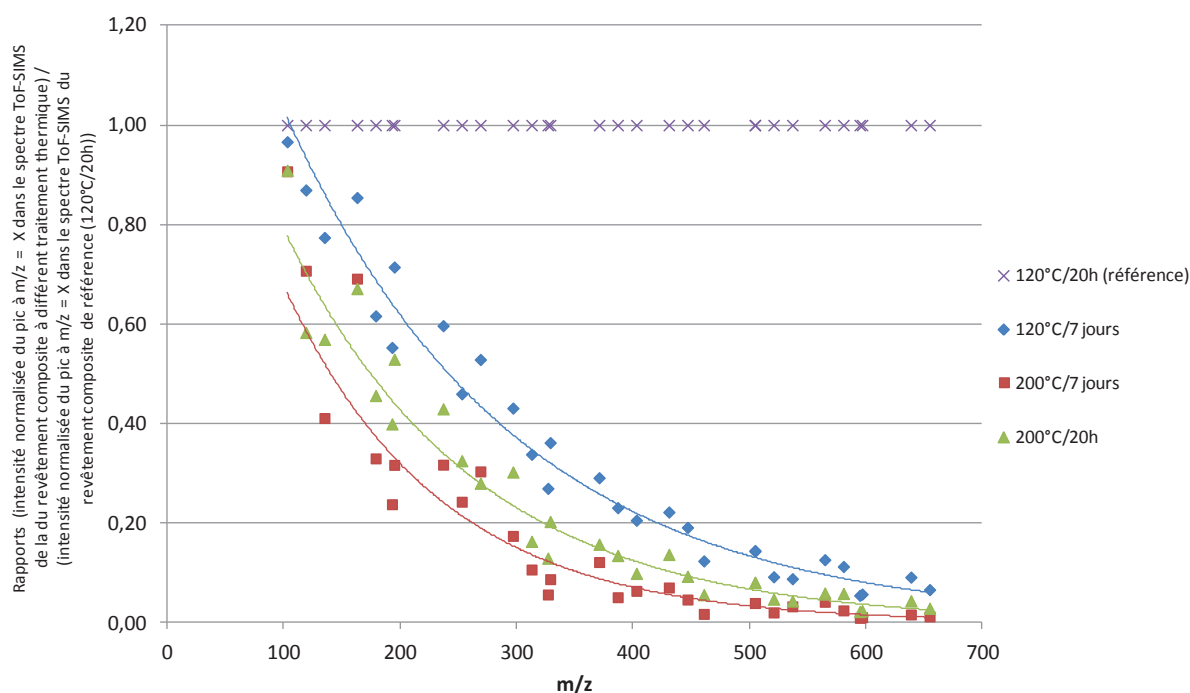


Figure III-25 Variations des intensités normalisées des pics caractéristiques du revêtement composite en fonction du traitement thermique (120°C/20h (référence), 120°C/7jours, 200°C/7jours ou 200°C/20h)

Il est intéressant de remarquer que les intensités normalisées des pics à m/z élevés ont fortement diminué lorsque la température et le temps du traitement thermique augmente par rapport traitement thermique de référence (120°C/20h). Ainsi ces pics permettent d'identifier une modification de la structure chimique qui apparaît corrélée aux variations d'activité photocatalytique. Il est toutefois difficile de la décrire plus précisément.

En conclusion, un traitement thermique à une température plus importante que 120°C et/ou pendant un temps plus long que 20h, modifie la structure du revêtement composite en extrême surface (tel qu'observé par les pics ToF-SIMS caractéristiques du revêtement). Cette modification ne favorise pas l'activité photocatalytique alors même que le titane apparaît davantage détecté en surface. Cela montre bien que ce seul critère (pourcentage atomique de Ti en surface) ne suffit pas à appréhender l'activité photocatalytique de ce type de revêtement.

III-B. 2 Influence des traitements UV

L'autre traitement envisagé afin de stabiliser les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques du revêtement composite est de le soumettre à une irradiation UV à la suite de la dernière étape du procédé de synthèse qui est le traitement thermique de référence (120°C/20h). L'objectif de cette irradiation est d'éliminer la partie superficielle de la phase organique du revêtement composite. En effet, les tests photocatalytiques sur le revêtement composite de référence ont montré que sous irradiation UV, la partie organique en surface était dégradée menant à des relargages inopportuns mais permettant également de faciliter le contact polluant/photocatalyseur (nanoparticules de TiO_2) augmentant de ce fait l'activité photocatalytique du revêtement composite. Le traitement optimal s'est avéré être une exposition prolongée au UV (27 heures) en solution aqueuse (thèse de Damia Gregori)^[2].

Différentes caractérisations de surface ont été effectuées sur le revêtement composite traité sous UV pendant 27 heures en solution aqueuse, et la complémentarité avec les résultats des tests photocatalytiques a été une nouvelle fois discutée dans ces conditions.

III-B. 2. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite traité sous UV

Le traitement sous UV est effectué à la suite du procédé de synthèse du revêtement composite (II-B.2.4). Un test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (acide formique) a ensuite été réalisé et les résultats sont exposés dans la Figure III-26.

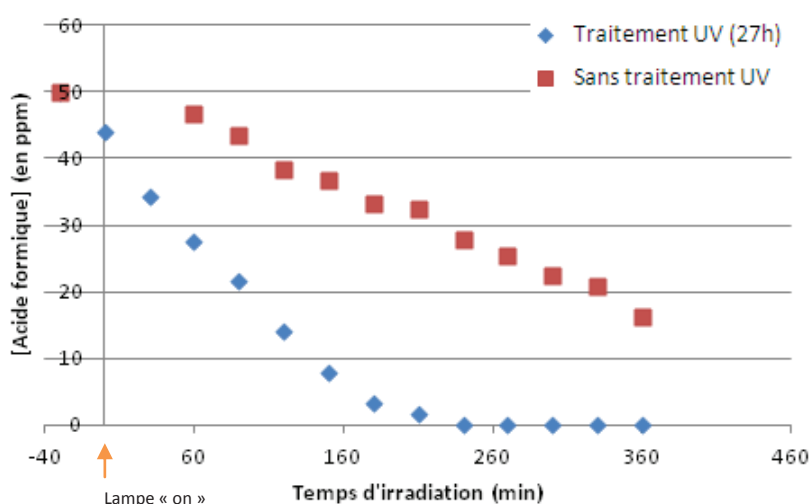


Figure III-26 Variation de la concentration en acide formique pour le revêtement composite avec et sans traitement sous UV (pendant 27h)

Les résultats des tests photocatalytiques montrent une diminution plus rapide de la concentration en acide formique (polluant modèle) et donc une meilleure activité photocatalytique lorsque le revêtement composite est traité sous UV pendant 27h. La vitesse initiale de dégradation de l'acide formique est de 0,33 ppm/min lorsque le revêtement composite est traité sous UV alors qu'elle n'est seulement que de 0,08 ppm/min sans traitement. De plus, les tests photocatalytiques sans présence de polluant modèle ne montrent aucun relargage de composés organiques contrairement aux résultats obtenus sans traitement UV.

Le revêtement composite a par la suite été caractérisé par SEM, XPS et ToF-SIMS.

III-B. 2. 2 Caractérisation par SEM, XPS et ToF-SIMS du revêtement composite traité sous UV

Des images SEM (électrons secondaires) du revêtement composite de référence après un traitement UV pendant 27 heures en présence d'eau ont été obtenues à la surface (Figure III-27) et en coupe (Figure III-28)

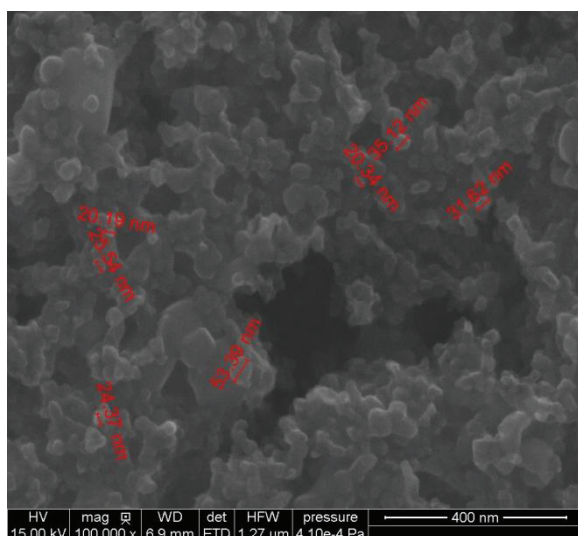


Figure III-27 Image SEM (électrons secondaires) de la surface du revêtement composite déposé sur un substrat de silicium après traitement UV (27 heures)

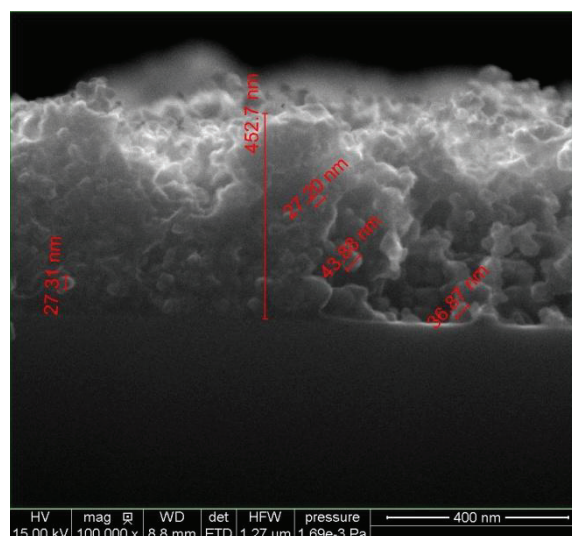


Figure III-28 Image SEM (électrons secondaires) en coupe transverse du revêtement composite déposé sur un substrat de silicium après traitement UV (27 heures)

Les images SEM ne montrent pas de différence quant à la taille (diamètre entre 10 et 70 nm) et à la forme sphérique des nanoparticules de TiO_2 après un traitement UV. Néanmoins, l'image SEM en surface (Figure III-27) semble indiquer une macro-porosité plus prononcée après traitement UV sur la zone analysée (en comparaison avec la Figure III-5). Par ailleurs, l'épaisseur estimée sur la zone analysée du revêtement composite de référence après traitement UV est d'environ 400 ± 150 nm

mais aucune conclusion ne peut être émise quand à l'influence du traitement UV sur l'épaisseur du revêtement composite.

Des analyses complémentaires par XPS et ToF-SIMS ont été réalisées pour étudier plus précisément l'effet du traitement UV sur la structure chimique en surface du revêtement composite. Les résultats des analyses XPS sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface du revêtement composite de référence avant et après traitement UV (27h)

%at.	C	O	Si	Ti	N
Revêtement composite avant traitement UV	25,6 ± 0,2	49,0 ± 0,1	19,2 ± 0,9	6,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Revêtement composite après traitement UV	11,9 ± 0,6	62,1 ± 0,7	15,6 ± 0,4	10,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1

Après traitement UV, les concentrations atomiques en carbone et en silicium diminuent tandis que celles en oxygène et en titane augmentent et une légère contamination azotée existe en surface. Ces variations sont les mêmes qu'observées après un test photocatalytique en présence de polluant modèle (acide formique). Par ailleurs, l'analyse détaillée des déplacements chimiques (Annexe C-15) a permis de calculer les rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti et les résultats sont présentés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 Calcul des rapports XPS C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti pour le revêtement composite avant et après traitement sous UV (27 heures)

	C-Si/Si	O-Si/Si	O-Ti/Ti
Revêtement composite avant traitement UV	1 ± 0,04	1,5 ± 0,04	2,1 ± 0,08
Revêtement composite après traitement UV	0,2 ± 0,05	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1

La variation de ces rapports après traitement UV permet de mettre en évidence une modification de la structure chimique en surface du revêtement composite se traduisant par la diminution de la proportion relative en C-Si. En effet, comme après un test photocatalytique (i.e. une irradiation sous UV pendant 360 minutes), la diminution du rapport C-Si/Si (0,2) et l'augmentation du rapport O-Si/Si (1,9) indiquent que la forme majoritaire du silicium détecté en surface est de type SiO₂. Néanmoins, il est à noter que le rapport O-Ti/Ti reste constant (2,1) après traitement UV, ce qui indique que la forme chimique du titane détecté en surface ne change pas (TiO₂).

La technique ToF-SIMS a par la suite été utilisée pour confirmer la modification de la structure chimique en extrême surface du revêtement composite après traitement UV. Les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif du revêtement composite après traitement UV sont présentés en annexe (annexes C-16 et C-17). La comparaison des spectres ToF-SIMS en mode positif du revêtement composite avant et après traitement UV (Figure III-30 et Figure III-31) permet de mettre en évidence les fortes modifications de la structure chimique en extrême surface. La série de pics caractéristiques du revêtement composite, avec des écarts en masse m/z réguliers correspondant à SiO_2 (m/z exact = 59,968) ou à Si_2H_4 (m/z exact = 59,985) et SiO_2CH_2 (m/z exact = 73,982) ou à $\text{Si}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (m/z exact = 74,001) (cf Tableau III-3) est significativement moins détectée (Figure III-29).

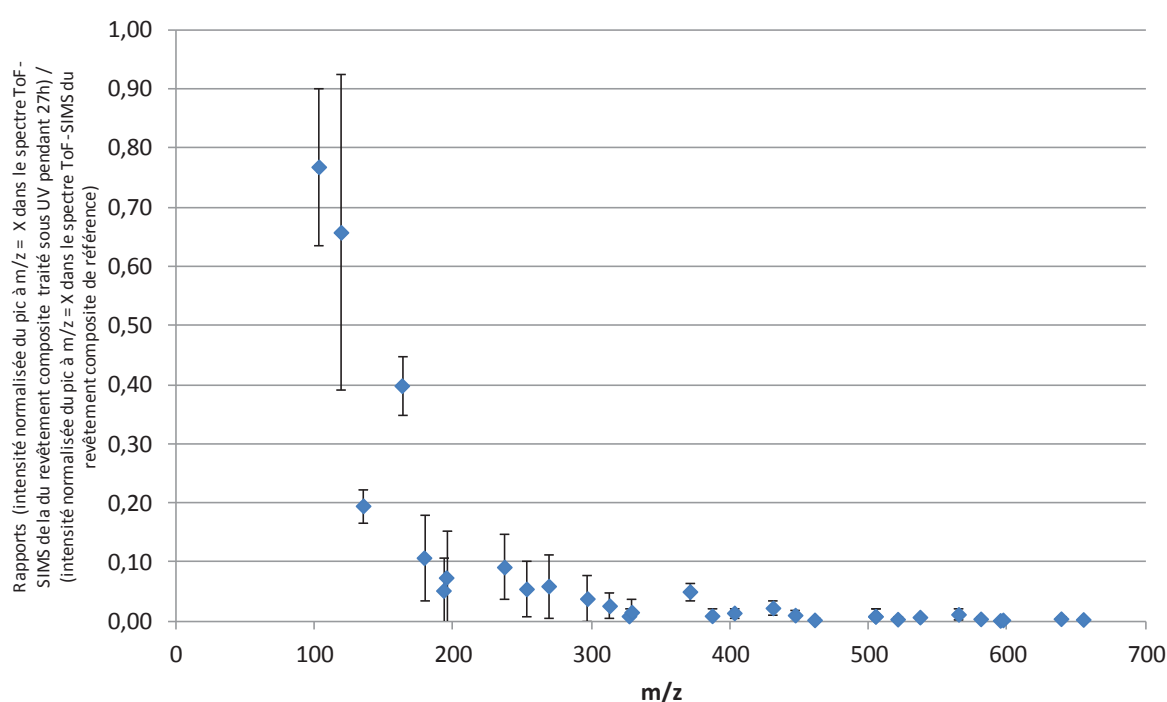


Figure III-29 Variations du rapport des intensités normalisées des pics caractéristiques (mode positif) du revêtement composite avant et après traitement UV

La Figure III-29 représente la variation du rapport des intensités normalisées des pics caractéristiques du revêtement composite avant et après traitement UV. Il apparaît très clairement que les pics des séries caractéristiques du revêtement composite présentent des différences d'intensités normalisées. De plus, les signatures caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 sont toujours présentes, Ti^+ (détecté à $m/z = 47,932$; m/z exact = 47,948) et TiO^+ (détecté à $m/z = 63,922$; m/z exact = 63,943) et le rapport d'intensité $\text{Ti}^+/\text{TiO}^+ = 3,2 \pm 0,1$. La diminution de ce rapport après un traitement sous UV pendant 27h confirme la modification de la matrice en extrême surface. Ces observations corroborent les résultats XPS qui révélaient une modification de la structure chimique à travers la dégradation des liaisons organiques-inorganiques du revêtement composite.

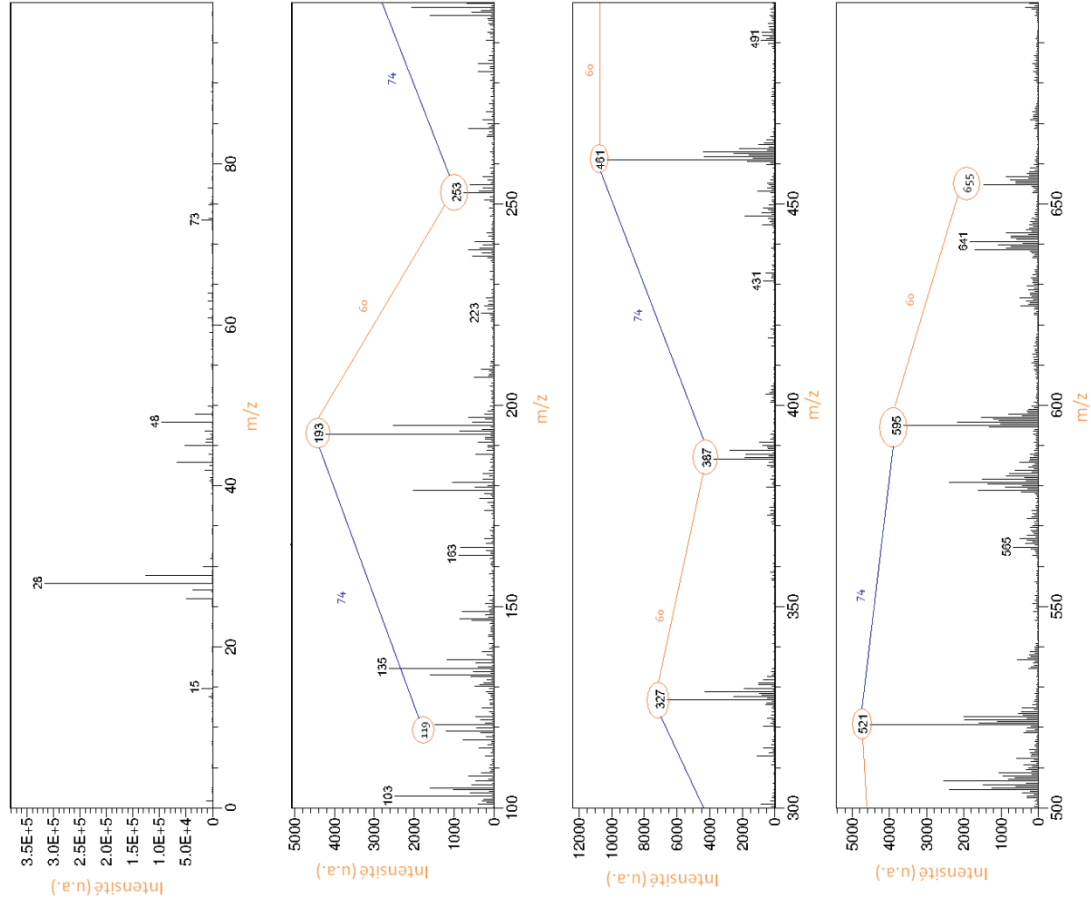


Figure III-30 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite

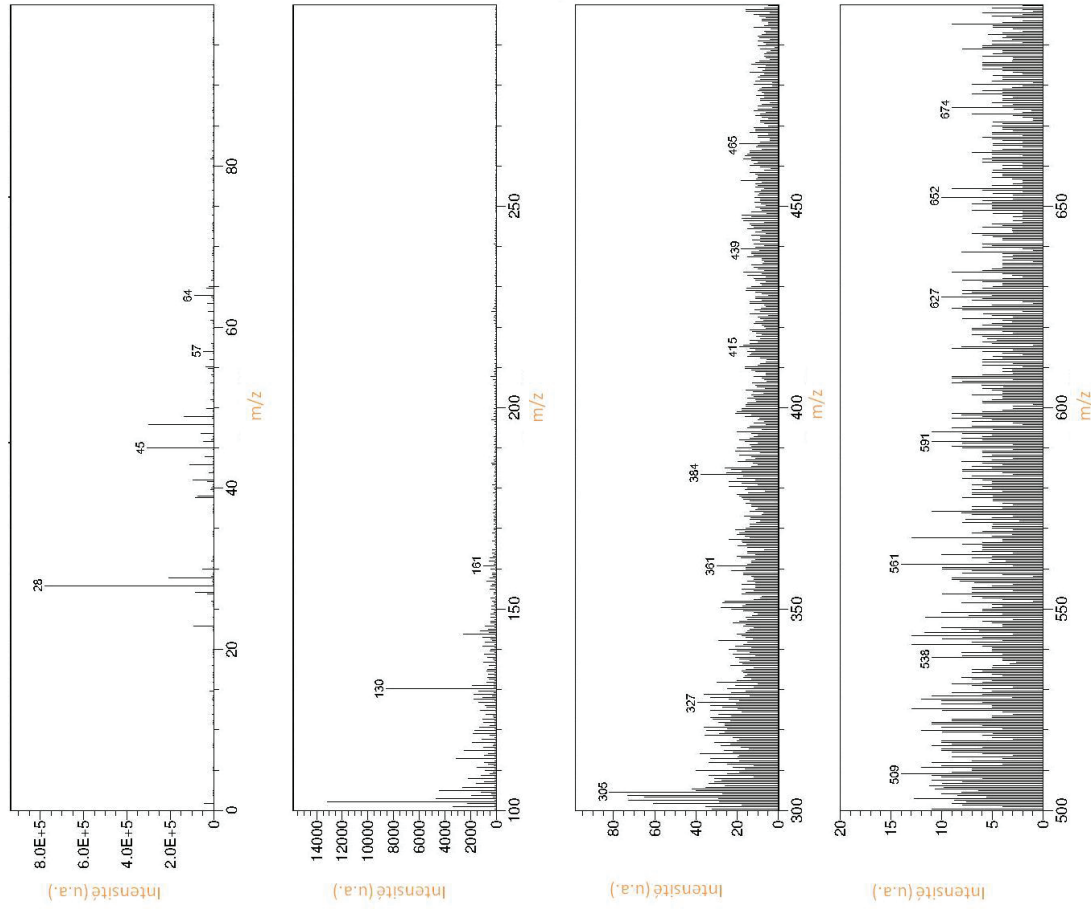


Figure III-31 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite après un traitement sous UV pendant 27h

Sur la profondeur analysée par les techniques XPS et ToF-SIMS, les résultats des caractérisations de surface révèle le même type de modification de la structure chimique en extrême surface du revêtement composite après traitement UV et après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique) (III-A. 2. 2). L'irradiation UV auquel est soumis le revêtement pendant le test photocatalytique et pendant le traitement UV a pour effet de dégrader la partie organique de la structure chimique du revêtement (démontré par les résultats des analyses XPS et ToF-SIMS dans les deux cas).

III-B. 2. 3 Discussion sur l'intérêt d'un traitement UV pour la stabilisation du revêtement composite

Les résultats du test photocatalytique ont montré que l'activité photocatalytique a augmenté pour le revêtement composite traité sous UV et qu'il n'y a plus de relargage de composés organiques. Les résultats des analyses de surface ont mis en évidence une modification significative de la surface du revêtement. Cette modification se traduit par une disparition totale dans la profondeur analysée par XPS et ToF-SIMS des liaisons organiques-inorganiques de la matrice sol-gel hybride. De plus, la proportion de nanoparticules de TiO_2 observées en surface a augmenté. De ces observations majeures, un mécanisme est proposé en Figure III-32.

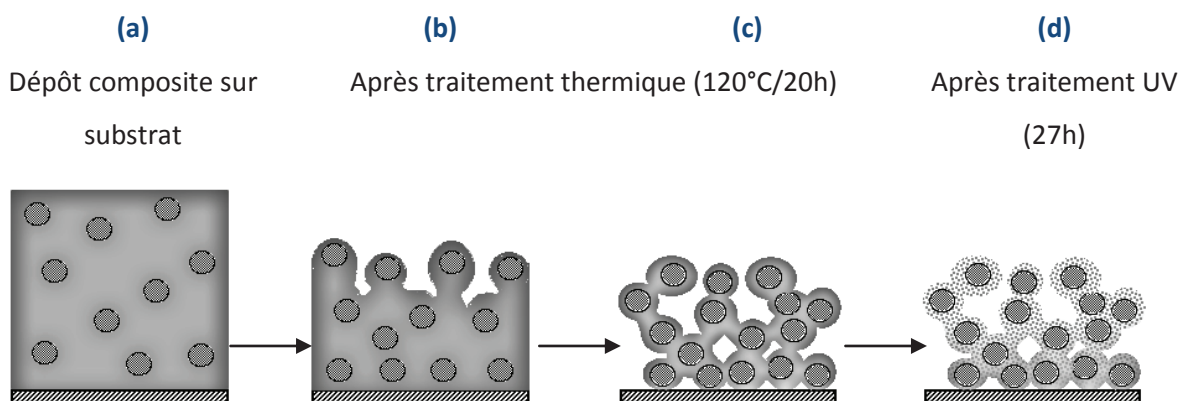


Figure III-32 Proposition de mécanisme de structuration du revêtement composite synthétisé par le LC (a) dépôt composite sur substrat, (b)/(c) mécanisme de formation d'un film macro et méso-poreux via le traitement thermique de référence (120°C/20h) et (d) obtention d'un film macro, méso et micro-poreux après traitement UV sur le dépôt composite de référence

Le revêtement composite est déposé sur le substrat (Figure III-32-(a)). Le revêtement composite s'auto-organise autour des nanoparticules créant ainsi une macroporosité (nanoparticules enrobées par la matrice) (Figure III-32-(b)). Par la suite, un traitement thermique (120°C/20h) est nécessaire pour éliminer les résidus organiques provenant du solvant ou du dispersant utilisé lors de la synthèse sol-gel. Ce traitement thermique a aussi pour effet de consolider la matrice autour des nanoparticules de TiO_2 modifiant ainsi une méso-porosité (Figure III-32-(c)). En effet, le séchage du

revêtement composite induit une porosité structurée autour des nanoparticules de TiO_2 . Le revêtement composite ainsi obtenu permet d'obtenir une activité photocatalytique significative mais les propriétés de surface ne sont pas stables lors de l'irradiation (relargage de composés organiques). C'est la dernière étape de traitement UV en présence d'eau qui permet d'encore augmenter l'activité photocatalytique tout en stabilisant la structure du revêtement composite. Ceci est possible grâce à l'élimination des liaisons organiques-inorganiques (propres à la matrice sol-gel hybride) en extrême surface du revêtement, modifiant une nouvelle fois la porosité de sorte à obtenir une structure du revêtement facilitant le contact polluant/nanoparticules de TiO_2 .

L'étude par caractérisation de surface des différents traitements thermiques et d'un traitement UV (appliqué après le traitement thermique optimisé) sur le revêtement composite ont permis de proposer un mécanisme justifiant la variation de l'activité photocatalytique de ce revêtement. Il a été montré qu'un traitement thermique à plus forte température et plus long que 120°C/20h (traitement thermique de référence) modifiait la structure chimique de la matrice en extrême surface (mis en évidence par les analyses ToF-SIMS) permettant d'observer plus de titane en surface. Néanmoins cette modification n'a pas favorisé l'activité photocatalytique du revêtement. A l'évidence, l'augmentation de la concentration de titane observée en surface ne suffit pas comme seul critère pour prédire une meilleure activité photocatalytique. Par ailleurs, l'application d'un traitement UV a permis d'optimiser l'activité photocatalytique tout en stabilisant sa structure chimique en surface.

La complémentarité des résultats des tests photocatalytiques avec ceux des caractérisations de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) a rendu possible l'optimisation des propriétés d'un revêtement composite photocatalytique composé de nanoparticules de TiO_2 incluses dans une matrice sol-gel hybride. Ce revêtement, efficace et stable dans le temps, a par la suite été déposé sur des substrats organiques souples (textiles et non-tissés Tyvek®).

Partie III-C Dépôt du revêtement composite sur des substrats organiques (transfert industriel)

III-C. 1 Objectifs

Un revêtement composite à base de nanoparticules de TiO_2 P25 introduites dans une matrice sol-gel hybride organique-inorganique (la partie organique apportant la flexibilité) a été optimisé par le partenaire LC (thèse de Damia Gregori)^[2]. Ce revêtement composite a démontré une activité photocatalytique et une stabilité optimales après un traitement sous UV pendant plusieurs heures appliqué après le dépôt du revêtement sur un substrat de silicium. Il a été démontré dans la partie précédente, que les techniques d'analyses de surface ont contribué à la compréhension des phénomènes intervenant dans l'optimisation des propriétés photocatalytiques de ce revêtement composite sur substrat de silicium.

C'est l'application de ce revêtement composite (sans traitement UV) sur les substrats organiques industriels qui a ensuite fait l'objet d'une étude approfondie. Pour rappel, les substrats industriels concernés par cette solution technique sont les textiles (support PET enduit de PVC) fournis par le partenaire du projet Dickson. Néanmoins, dans cette partie de l'étude, il s'est avéré intéressant d'étudier également l'application du revêtement composite sur un autre substrat, le non-tissé Tyvek® de chez Gerex, pour comparer les différences d'activité photocatalytique et des propriétés de surface selon le type de substrat.

Dans un premier temps, les substrats organiques seront caractérisés sans puis avec le revêtement composite. Les propriétés photocatalytiques seront étudiées avant et après traitement UV. Enfin, une étude de photovieillissement sera exposée. Cette étude, réalisée en collaboration avec le LPMM (université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand) partenaire du projet, permet de prédire le comportement du revêtement composite et du substrat après une longue durée d'exposition aux UV.

III-C. 2 Caractérisation des substrats organiques (textiles et non tissés) utilisés dans le contexte du projet COMPHOSOL2

Dans le contexte du projet COMPHOSOL2, le substrat textile fourni par Dickson, est composé de fibres PET tissées et enduites de PVC. Le substrat fourni par Gerex est un non-tissé Tyvek® constitué de fibres de PE non tissées.

Selon la démarche analytique employée tout au long de cette étude, les substrats organiques fournis par Dickson (textile) et Gerex (non-tissé Tyvek®), et sur lesquels sera déposé le revêtement composite synthétisé par le LC, ont été caractérisés par les techniques d'analyse de surface SEM, XPS et ToF-SIMS.

III-C. 2. 1 Caractérisation de surface des substrats textiles avant dépôt du revêtement composite

D'après les informations obtenues de la part du partenaire Dickson, les substrats textiles sont composés d'un support de fibres de PET tissées enduit de PVC. La couche d'enduction PVC est de composition inconnue mais elle devrait contenir des charges (CaCO_3 , antimoine/brome, silice), des pigments, des plastifiants tels que le di-isononyl phthalate (DINP) et des additifs (tels que des stabilisants, des agents mouillants, etc.).

Dans un premier temps, des analyses SEM et SEM-EDS ont été réalisées sur les supports PET enduits de PVC. Les observations SEM ont été réalisées sur la base des contrastes topographiques (détection des électrons secondaires - ES) et chimiques (détection des électrons rétrodiffusés - ERD) en surface et en coupe transverse (Figure III-33).

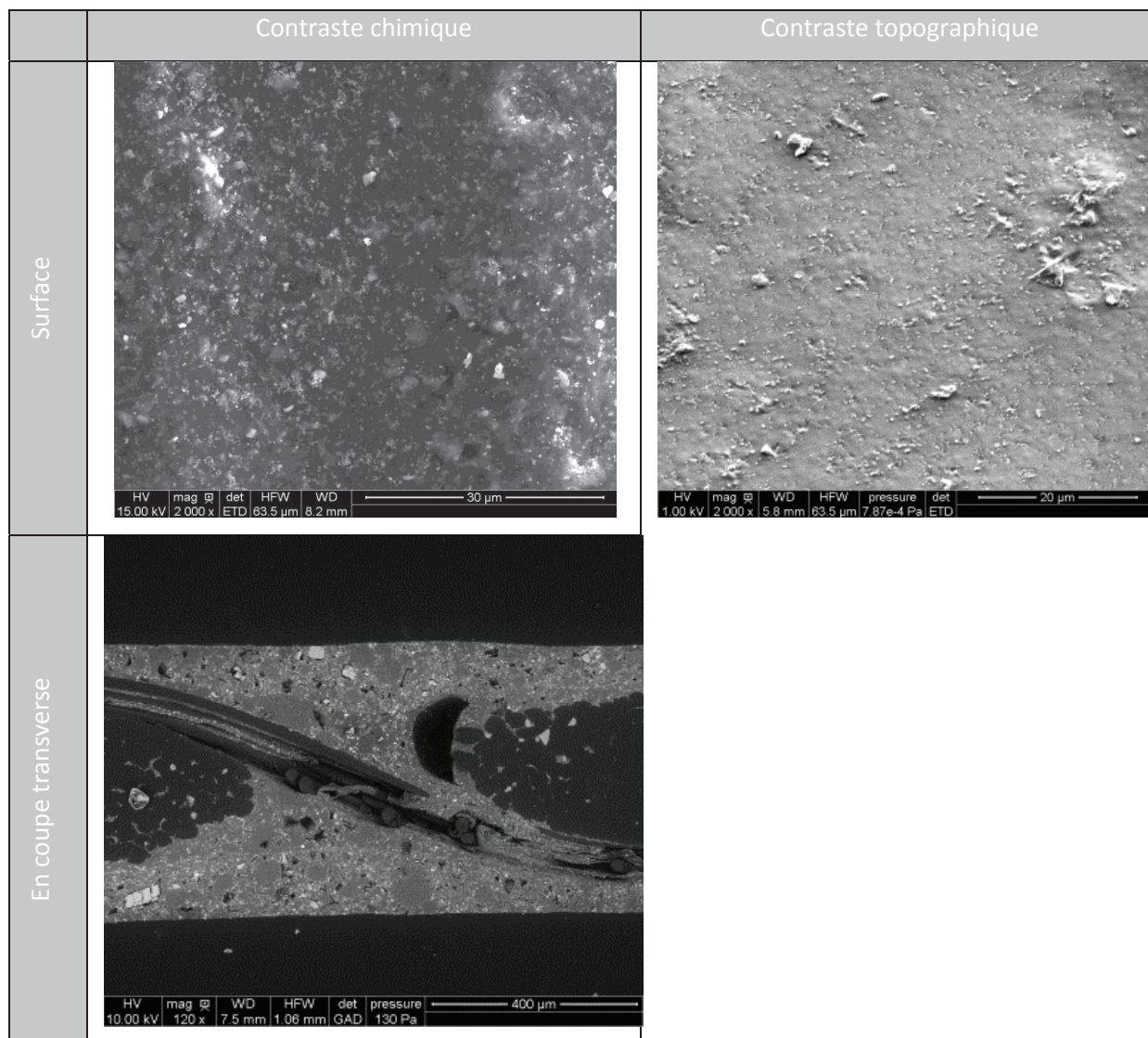


Figure III-33 Images SEM sur base des contrastes topographiques (détection des électrons secondaires) ou chimiques (détection des électrons rétrodiffusés) en surface et en coupe transverse des textiles Dickson constitués d'un support de PET enduit de PVC

Les images SEM montrent comme attendu un recouvrement total de l'enduction sur les fibres de PET. Les clichés des observations SEM en mode ERD indiquent la présence d'agrégats de charges en surface et sur la coupe. Afin de déterminer en partie la composition chimique de ces agrégats présents en surface de l'enduction PVC, des analyses SEM-EDS ont été réalisées. Les clichés présentés dans la Figure III-34 montrent que le support PET enduit de PVC présente une composition majoritaire en carbone, oxygène et chlore (caractéristique du PVC) ainsi que la présence de calcium, de titane, d'aluminium, d'antimoine et de silicium (charges). Par ailleurs, des analyses FTIR complémentaires indiquent la présence de phtalates (Annexe C-20), d'hydroxydes d'aluminium et de carboxylates. Ces observations sont cohérentes, y compris avec les informations obtenues du partenaire Dickson.

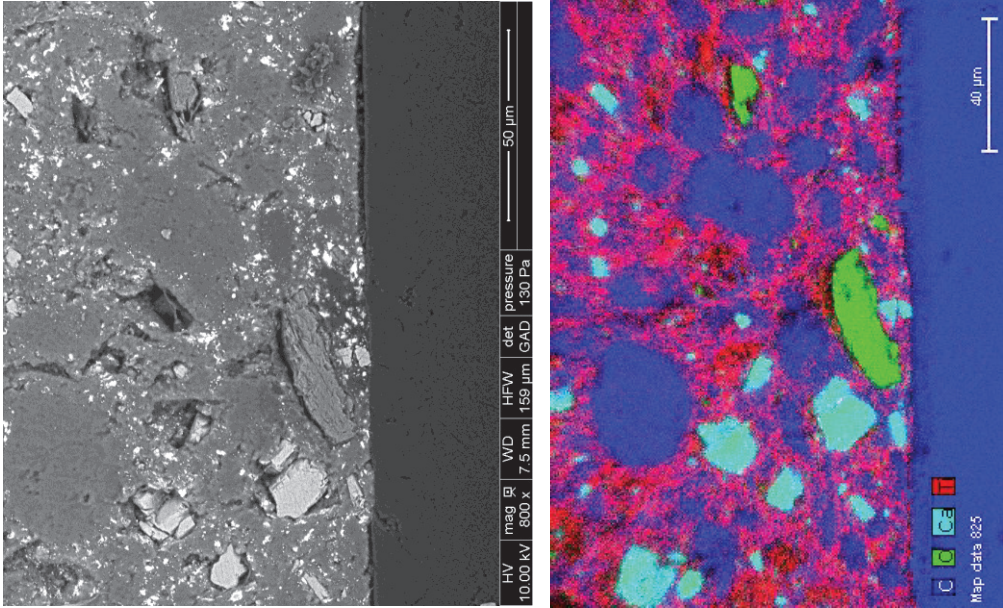


Figure III-34 Image SEM/EDS (analyse des rayons X) du substrat textile PET/PVC

Le substrat textile Dickson a ensuite été analysé par XPS et ToF-SIMS afin d'identifier les caractéristiques physico-chimiques en extrême surface.

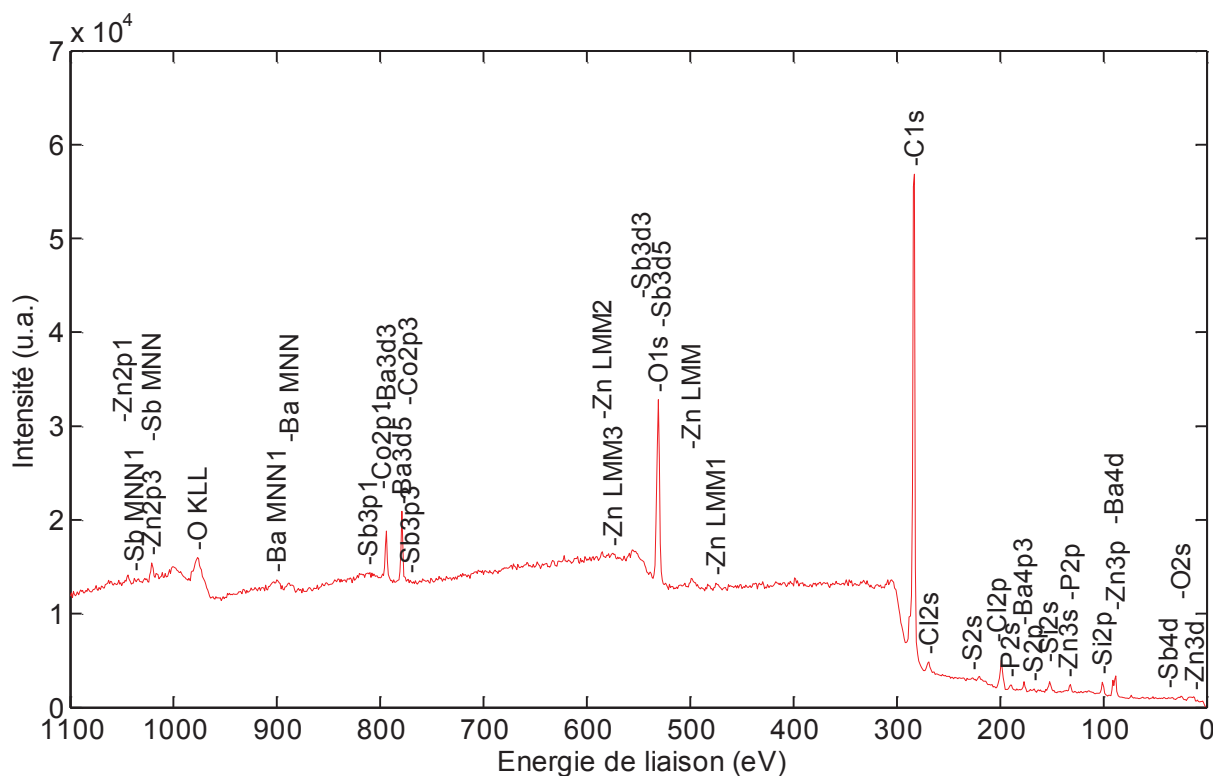


Figure III-35 Spectre général XPS du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC)

Tableau III-10 Pourcentage atomique (XPS) en surface du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC)

en %	C	O	Si	Cl	< 1%at.
Support PET enduit de PVC	77,5 ± 2,5	16,6 ± 1,3	1,3 ± 0,2	1,9 ± 0,6	Sb, Ba, Co, Zn, S, P, Na, Al

La composition atomique obtenue par XPS (Tableau III-10) du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC) indique la présence en surface de polychlorure de vinyle, de silicone, de phosphate et d'autres éléments à l'état de trace (avec une proportion relative inférieure à 1 %at.) tels que du zinc, du baryum, du sodium, du soufre et de l'antimoine en extrême surface.

Par ailleurs, les résultats des analyses ToF-SIMS des textiles Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC) sont présentés en Figure III-36 et Figure III-37.

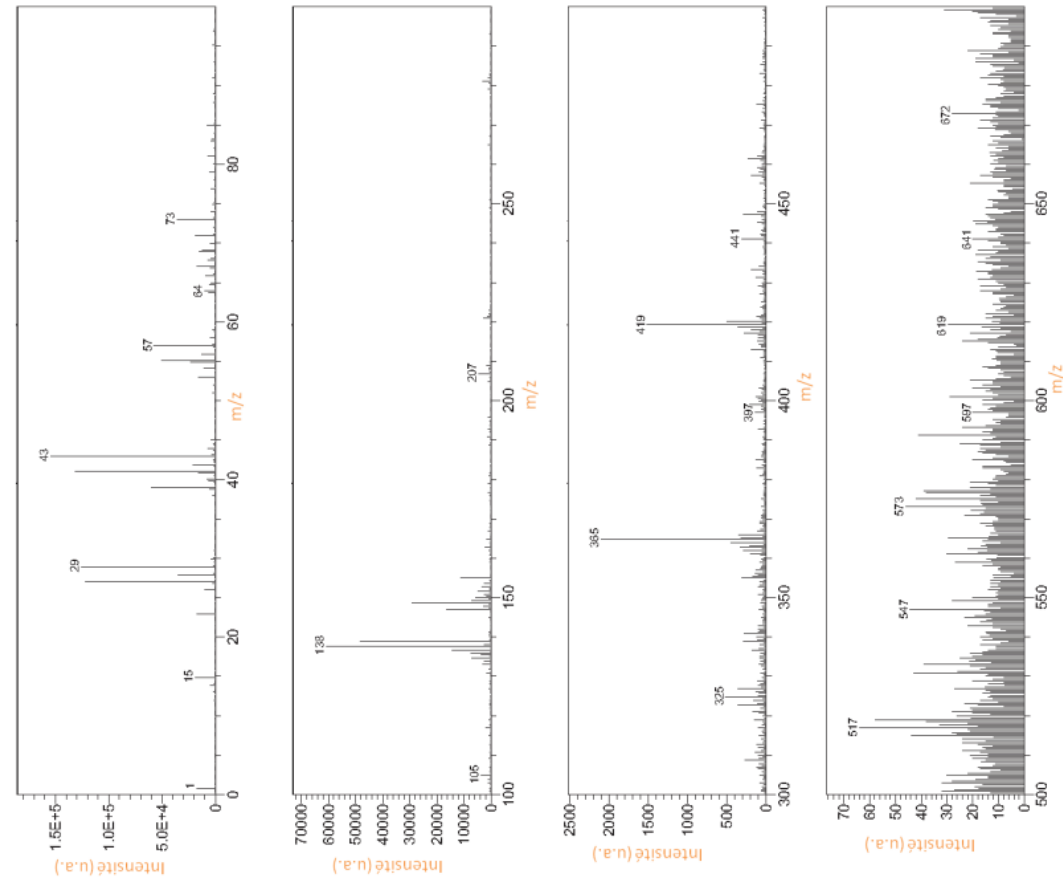


Figure III-36 Spectre ToF-SIMS en mode positif du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC)

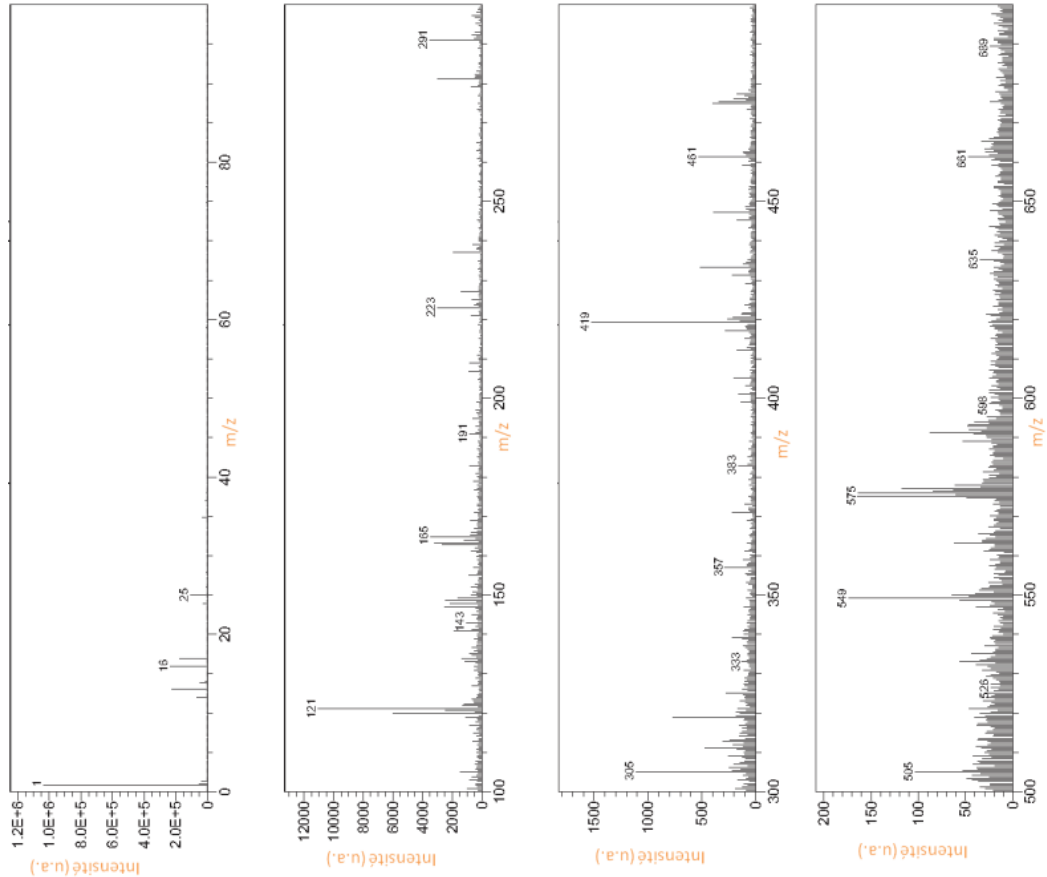


Figure III-37 Spectre ToF-SIMS en mode négatif du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC)

Le spectre ToF-SIMS en mode positif du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC) (Figure III-36), permet de mettre en évidence la base polymérique de la couche d'enduction grâce à la détection de nombreux hydrocarbonés (groupements $C_xH_y^+$ détectés à $m/z = 27,023$; $29,040$; $39,022$; $41,039$; $43,056$; $55,055$; $57,069$; $67,058$; $69,072$; $79,055$; $81,071$; $83,090$; $85,109$; etc.). De plus, la présence de zinc a été confirmée grâce aux pics du paterne isotopique du zinc détectés à $m/z = 63,920$ ($^{64}Zn^+$; m/z exact = $63,930$), $m/z = 65,919$ ($^{66}Zn^+$; m/z exact = $65,926$) et à $m/z = 66,925$ ($^{67}Zn^+$; m/z exact = $66,927$). La présence de baryum est également confirmée en extrême surface avec les pics caractéristiques détectés entre autres à $m/z = 137,881$ ($^{138}Ba^+$; m/z exact = $137,905$), $m/z = 136,884$ ($^{137}Ba^+$; m/z exact = $136,906$), à $m/z = 138,891$ ($^{138}BaH^+$; m/z exact = $138,913$) et à $m/z = 154,889$ ($^{138}BaOH^+$; m/z exact = $154,908$). D'autre part, plusieurs pics témoignent de la présence de PDMS tels que ceux détectés à $m/z = 27,973$ (Si^+ ; m/z exact = $27,977$), $m/z = 42,998$ (CH_3Si^+ ; m/z exact = $43,000$), $m/z = 73,059$ ($SiC_3H_9^+$; m/z exact = $73,054$), $m/z = 147,078$ ($Si_2C_5H_{15}O^+$; m/z exact = $147,076$), $m/z = 207,043$ ($Si_3C_5H_{15}O_3^+$; m/z exact = $207,033$), $m/z = 221,142$ ($Si_3C_7H_{21}O_2^+$; m/z exact = $221,085$) et $m/z = 281,077$ ($Si_4C_7H_{21}O_4^+$; m/z exact = $281,067$). De plus, la présence du di-isononylphtalate en surface de ce substrat est caractérisé par les pics détectés entre autres, à $m/z = 149,028$; $419,245$ et à $441,316$. Par ailleurs, certains éléments détectés à l'état de trace par la technique XPS (Co, Sn, S et Al) ne sont pas détectés en extrême surface par la technique ToF-SIMS.

Le spectre ToF-SIMS en mode négatif du textile Dickson (fibres de PET tissées avec une enduction PVC) (Figure III-37), révèle la présence de chlore avec les pics détectés à $m/z = 34,969$ correspondant à l'ion $^{35}Cl^-$ (m/z exact = $34,969$) et à $m/z = 36,969$ ($^{37}Cl^-$; m/z exact = $36,965$). Il est toutefois notable que son intensité relative reste faible (comme indiqué par les résultats XPS). La présence de PDMS en surface du substrat est confirmée par les pics détectés entre autres à $m/z = 147,067$; $149,050$; $163,094$; $165,072$; $223,081$; $237,082$ et $297,068$. Par ailleurs, la présence du di-isononylphtalate est également confirmée par la détection des pics détectés entre autre à $m/z = 121,063$; $291,218$; $305,236$; $419,385$; $433,371$; $447,423$ et $491,453$. Enfin, la présence de phosphates (initialement détectée par XPS) est justifiée par la présence des pics $m/z = 62,983$ (correspondant à l'ion PO_2^- ; m/z exact = $62,964$) et à $m/z = 78,985$ (correspondant à l'ion PO_3^- ; m/z exact = $78,958$).

La complémentarité des techniques SEM/EDS, XPS et ToF-SIMS ont permis d'identifier les signatures les plus intenses détectées en surface sur substrat textile (PET/PVC). Les analyses SEM-EDS indiquent que ce substrat est constitué de charges de calcium et de titane. Les analyses XPS et ToF-SIMS, plus en extrême surface, montrent que l'enduction sur de ce substrat est principalement constitué de PVC mais dénotent également la présence du di-isononylphtalate (confirmé également par des analyses FTIR complémentaires), de phosphates et de PDMS.

III-C. 2. 2 Caractérisation de surface des substrats non-tissés Tyvek® avant dépôt du revêtement composite

Le substrat de la société Gerex (partenaire du projet) est un non-tissé Tyvek® constitué de fibres de polyéthylène haute densité (HDPE) non tissées. La Figure III-38 présente les clichés SEM réalisés sur la base des contrastes topographiques (détection des électrons secondaires - ES) et chimiques (détection des électrons rétrodiffusés - ERD) en surface.

Les clichés SEM en surface du non-tissé Tyvek® révèlent la présence des fibres non tissées. Les analyses en électrons rétrodiffusés ne permettent pas de mettre en évidence un contraste chimique. Les analyses EDS (non présentées) indiquent d'ailleurs la seule présence majoritaire du carbone. Des analyses FTIR complémentaires ont confirmé que ce substrat est bien composé de fibres de polyéthylène.

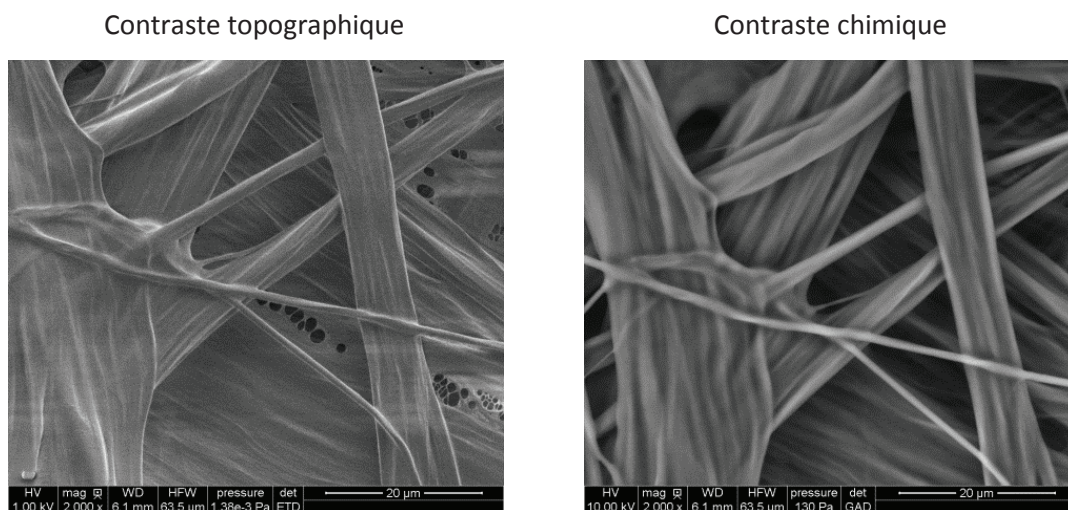


Figure III-38 Images SEM en surface (détection des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés) du substrat Gerex non-tissé Tyvek® (analysés tel que reçu)

Les résultats des analyses XPS sur le non-tissé Tyvek® (Figure III-39 et Tableau III-11) dénotent la présence de phosphore et de potassium à une concentration d'environ 4% at. ainsi que d'autres éléments à l'état de trace (avec une concentration inférieure à 0,3%at.) tels que le sodium, le silicium et le chlore. La décomposition du pic du phosphore P2p centré à 133,4 eV (avec une calibration du spectre sur la composante C-C/C-H sur le pic C1s à 284,8 eV), permet de mettre en évidence la présence de phosphates. La détection de potassium et phosphore en surface laisse donc à supposer la présence de phosphate de potassium en surface du non-tissé Tyvek®.

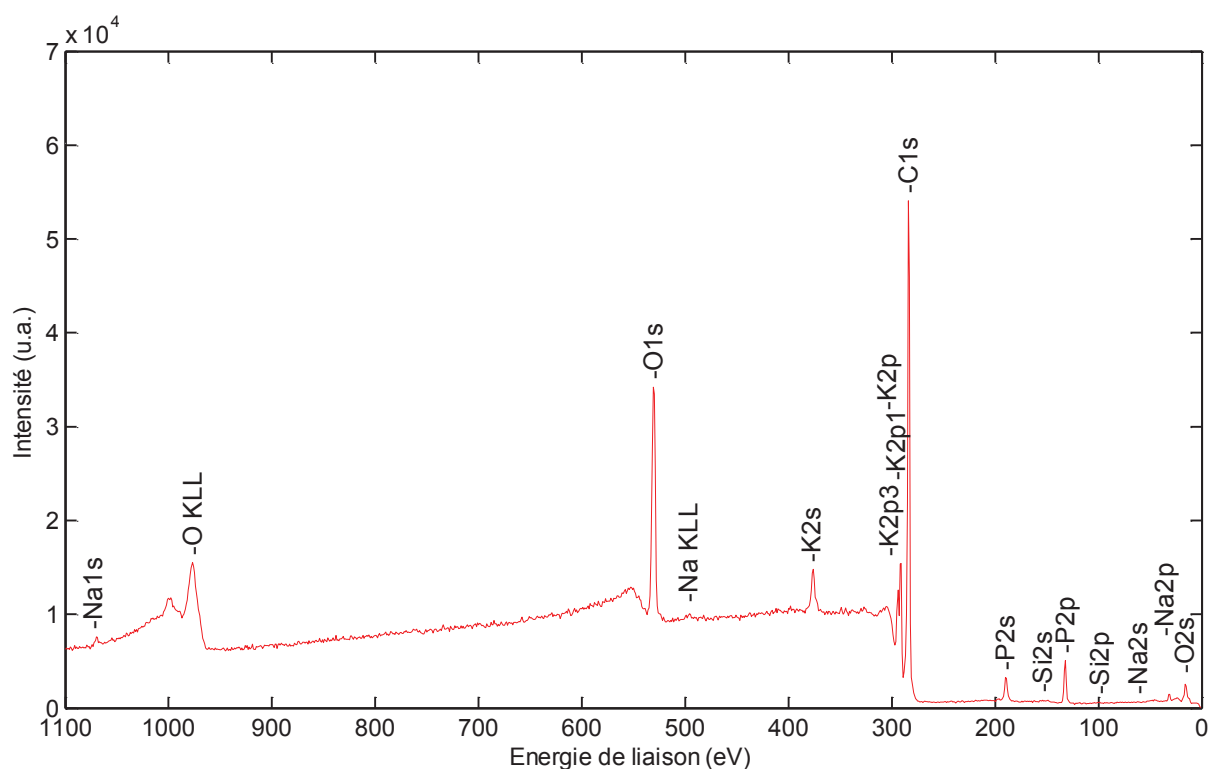


Figure III-39 Spectre général XPS du substrat non-tissé Tyvek®

Tableau III-11 Pourcentage atomique des éléments détectés en surface par XPS du substrat non-tissé Tyvek®

%at.	C	O	P	K	< 0,3%at.
Substrat non-tissé Tyvek®	71,5 ± 1,0	20,2 ± 0,9	3,5 ± 0,2	4,3 ± 0,2	Na, Si

Les spectres ToF-SIMS en mode positif du non-tissé Tyvek® (Figure III-40 et Annexe C-30), montrent la détection de sodium avec le pic détecté à $m/z = 22,988$ correspondant à l'ion monoatomique Na^+ (m/z exact = 22,990), ainsi que celle très intense du potassium via le pic à $m/z = 38,957$ correspondant à l'ion monoatomique K^+ (m/z exact = 38,964). Par ailleurs, les spectres ToF-SIMS en mode négatif (Figure III-41), mettent en évidence la présence de phosphate en extrême surface de ce substrat avec les pics détectés, entre autres à $m/z = 46,977$ correspondant à l'ion PO^- (m/z exact = 46,969), à $m/z = 62,954$ correspondant à l'ion monoatomique PO_2^- (m/z exact = 62,964), à $m/z = 78,997$ correspondant à l'ion PO_3^- (m/z exact = 78,958) et à $m/z = 96,009$ correspondant à l'ion HPO_4^- (m/z exact = 95,961). Ces observations corroborent donc l'hypothèse faite à partir des résultats XPS à savoir la présence très probable de phosphate de potassium en extrême surface du substrat non-tissé Tyvek®.

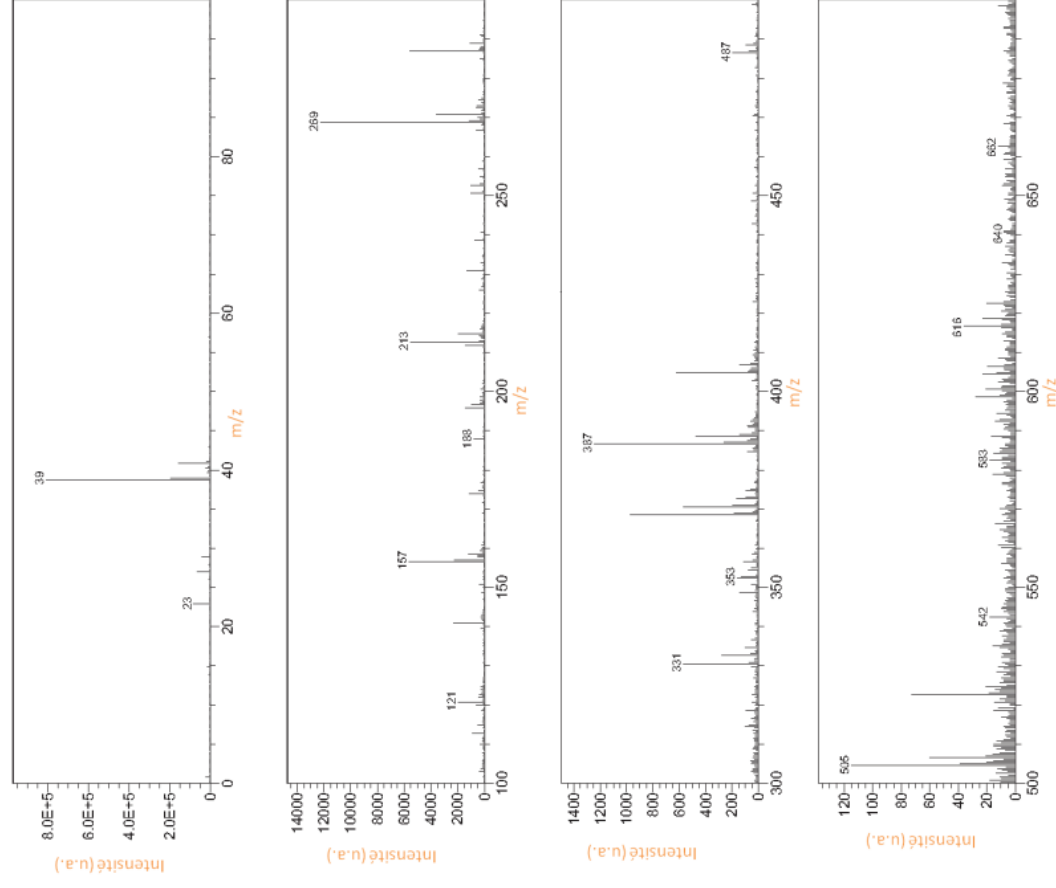


Figure III-40 Spectre en mode positif du substrat non-tissé Tyvek® (Gerex)

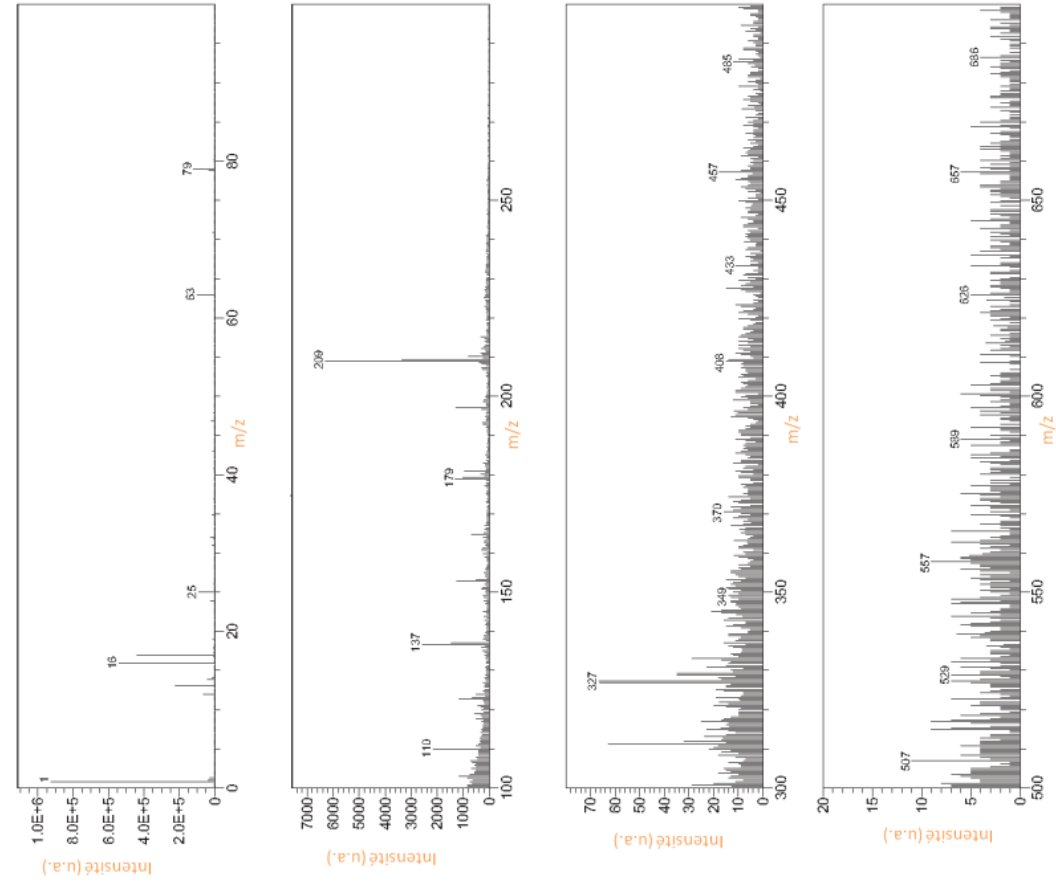


Figure III-41 Spectre en mode négatif d'un substrat non-tissé Tyvek® (Gerex)

Les caractérisations du substrat non-tissé Tyvek® par SEM-EDS, XPS et ToF-SIMS ont permis de montrer que ce substrat est majoritairement composé de fibres de PE avec une forte présence de phosphate de potassium en surface.

La complémentarité des techniques SEM-EDS, FTIR, XPS et ToF-SIMS a permis d'identifier plus précisément la composition chimique en surface et extrême surface des substrats utilisés dans cette étude (textiles (PET/PVC) et non-tissé Tyvek®) et d'identifier ainsi les signatures caractéristiques avant le dépôt du revêtement composite en surface.

III-C. 3 Caractérisation du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Après le travail d'optimisation et de caractérisation du revêtement photocatalytique sur wafer de silicium, le revêtement a été déposé sur les substrats organiques industriels précédemment caractérisés. Dans le cadre de cette étude, le revêtement composite a été déposé par dip-coating sur les substrats organiques souples (textiles « PET/PVC » et non-tissés Tyvek®). L'activité photocatalytique a été déterminée et des caractérisations de surface ont été réalisées. Comme démontré précédemment, l'application d'un traitement UV en surface du revêtement composite avait pour effet d'augmenter l'activité photocatalytique tout en évitant tout risque de relargage. C'est pourquoi les revêtements composites déposés en surface des substrats organiques souples (textile et non-tissé Tyvek®) ont subi un traitement UV. Le comportement de l'activité photocatalytique et des propriétés physico-chimiques de surface ont été étudiés après ce traitement UV.

III-C. 3. 1 Activité photocatalytique du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Damia Gregori a déterminé l'activité photocatalytique du revêtement composite (sans traitement UV) déposé sur les substrats textile (support PET/PVC) et non-tissé Tyvek®. L'activité photocatalytique, i.e. la capacité du revêtement composite à dégrader le polluant modèle (acide formique) sous irradiation UV, a d'abord été comparée à l'activité photocatalytique du revêtement composite déposé sur substrat de silicium (dépôt de « référence »). Les résultats sont illustrés dans la Figure III-42.

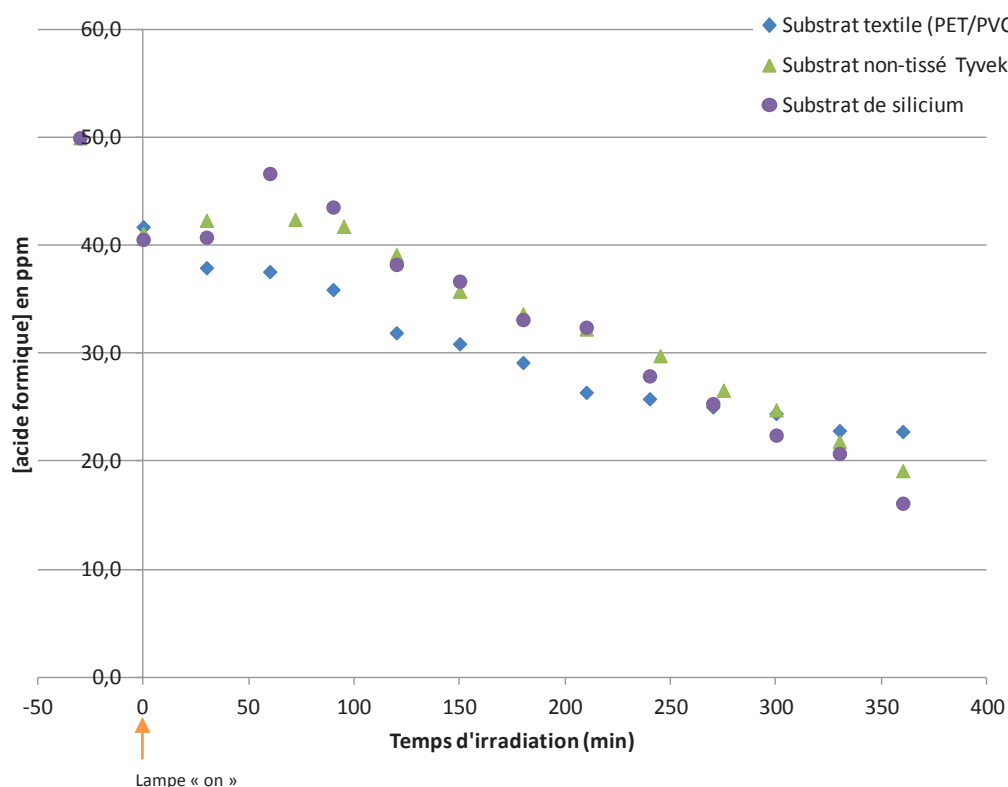


Figure III-42 Variation de la concentration en acide formique (polluant modèle) lors d'un test photocatalytique pour le revêtement composite (avant traitement UV) déposé sur le substrat textile (support PET enduit PVC), le substrat non-tissé Tyvek® ou sur le substrat de silicium

La Figure III-42 montre que le revêtement composite est efficace dans la dégradation de l'acide formique sous irradiation. La cinétique de dégradation de l'acide formique par le revêtement composite varie peu quel que soit le substrat sur lequel il est déposé.

Néanmoins, comme lorsqu'il était déposé sur un substrat de silicium, un test photocatalytique sans polluant modèle a montré que le revêtement composite relargue des composés organiques en solution lors du test photocatalytique quel que soit le substrat textile ou papier sur lequel il est déposé (Figure III-43).

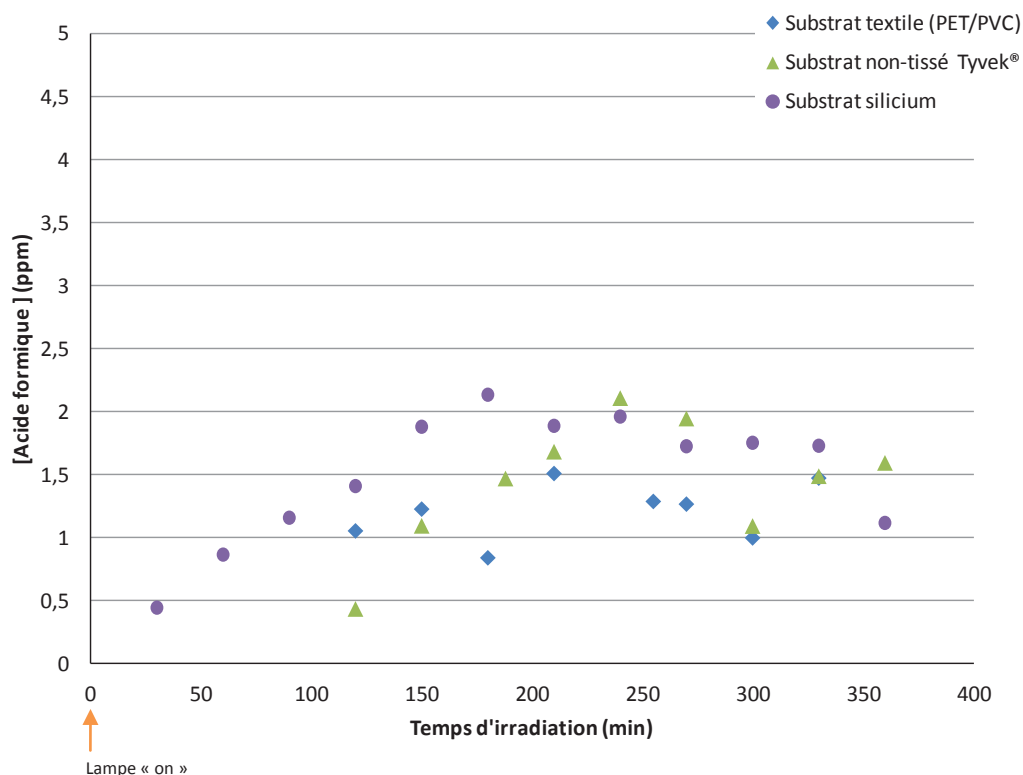


Figure III-43 Variation de la concentration en acide formique lors d'un test photocatalytique sans présence de polluant modèle pour le revêtement composite (avant traitement UV) déposé sur le substrat textile (support PET enduit PVC), le substrat non-tissé Tyvek® ou sur le substrat de silicium

Les résultats montrent que le revêtement composite génère de l'acide formique lors du test photocatalytique sans polluant modèle (≈ 2 ppm) après 360 minutes d'irradiation UV.

Par la suite le revêtement composite déposé sur les substrats organiques souples (textiles et non-tissés) a été caractérisé par SEM-EDS, XPS et ToF-SIMS.

III-C. 3. 2 Caractérisation par SEM-EDS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Des analyses SEM en surface et en coupe transversale (détection des électrons secondaires et rétrodiffusés), ont été réalisées dans un premier temps sur les substrats organiques souples (textile et non-tissé Tyvek®) revêtu du revêtement composite synthétisé par le LC.

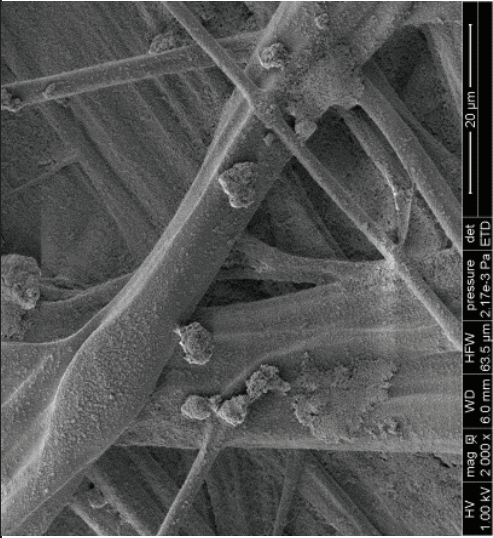
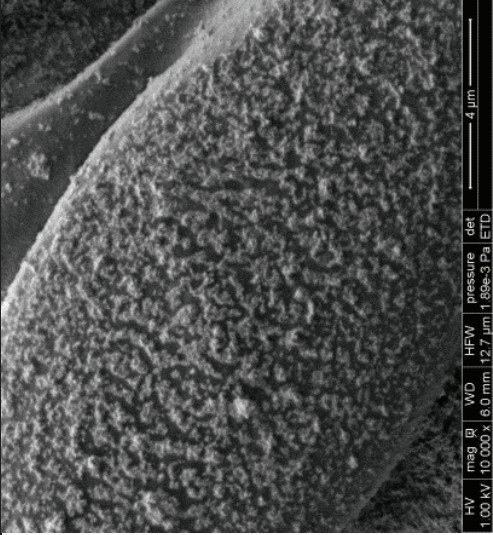
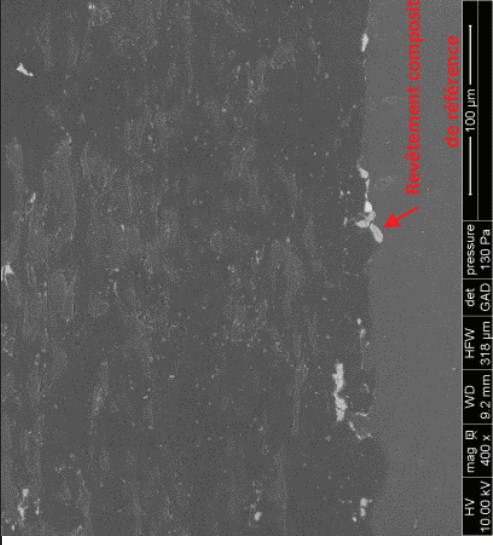
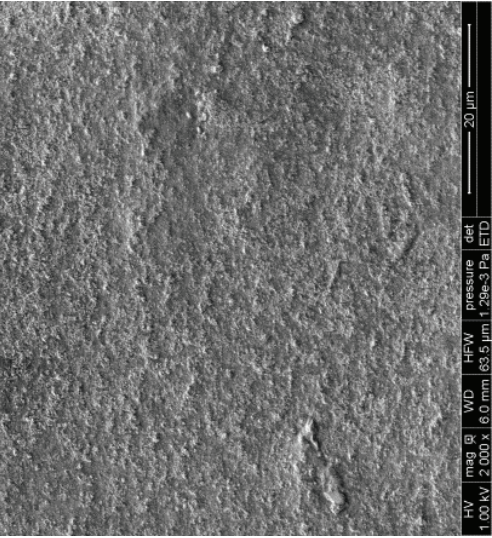
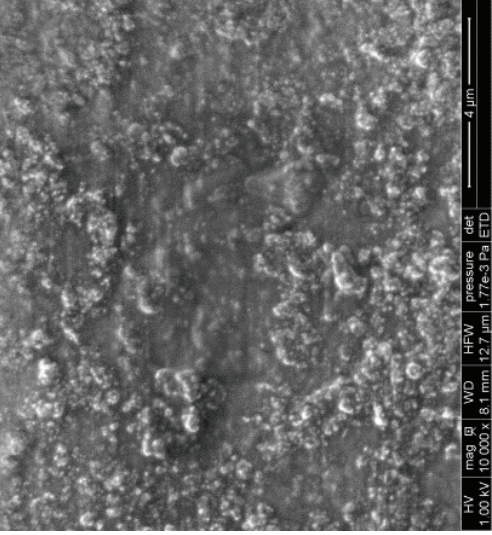
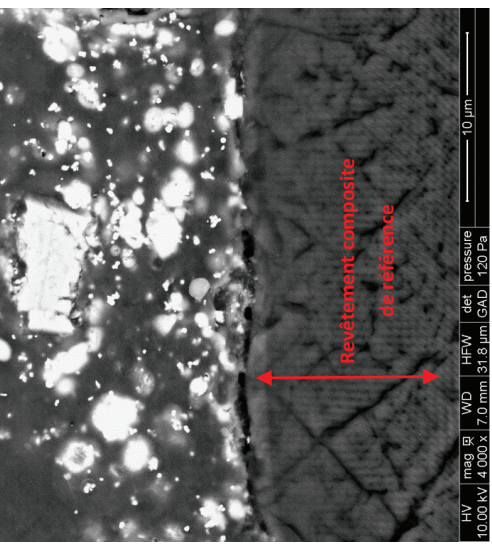
	Surface (électrons secondaires)	Surface (électrons secondaires)	Coupe transversale (électrons rétrodiffusés)
Non-tissé Tyvek® + revêtement composite	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 2.000 x, WD 6.0 mm, HFW 63.5 µm, pressure 2.17e-3 Pa, det ETD, scale 20 µm.	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 10.000 x, WD 6.0 mm, HFW 12.7 µm, pressure 1.89e-3 Pa, det ETD, scale 4 µm.	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 400 x, WD 9.2 mm, HFW 318 µm, det GAD, pressure 130 Pa, scale 100 µm.
Support PET/PVC + revêtement composite	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 2.000 x, WD 6.0 mm, HFW 63.5 µm, pressure 1.28e-3 Pa, det ETD, scale 20 µm.	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 10.000 x, WD 6.1 mm, HFW 12.7 µm, pressure 1.77e-3 Pa, det ETD, scale 4 µm.	 Technical data: HV 10.00 kV, mag 4.000 x, WD 7.0 mm, HFW 31.8 µm, det GAD, pressure 120 Pa, scale 10 µm.

Figure III-44 Images SEM (surface ou coupe transversale) en électrons secondaires (ES) ou rétrodiffusés (ERD) des substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) revêtus avec le revêtement composite

Les images SEM (Figure III-44) montrent que le revêtement composite est observé en surface du non-tissé Tyvek® par des agglomérats de nanoparticules de TiO_2 de plusieurs dizaines de nanomètres qui sont répartis sur toutes les fibres de façon homogène et relativement dense. Le dépôt enrobe les fibres. Sur les substrats textiles (PET/PVC), les images SEM montrent que le revêtement composite apparaît en surface. Les nanoparticules de TiO_2 forment également des agglomérats de quelques centaines de nanomètre. Par ailleurs, la morphologie de surface du revêtement composite n'est pas semblable à celle observée sur substrat de silicium (Figure III-5). Il est très difficile d'observer une quelconque porosité. Par ailleurs, pour ces deux substrats, les épaisseurs restent difficiles à déterminer car le dépôt en coupe transverse est difficilement observable (probablement dû à une hétérogénéité du dépôt et à une épaisseur trop faible).

De plus, des analyses SEM/EDS sur ces mêmes échantillons (Annexe C-31) ont indiqué que pour le non-tissé revêtu, les seuls éléments majoritairement présents en surface sont le carbone, l'oxygène, le silicium et le titane. Par contre, en ce qui concerne le substrat textile (PET/PVC), les signatures liées aux charges telles que celles du calcium, sont toujours détectées même après le dépôt du revêtement composite.

III-C. 3. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

III-C. 3. 3. a) Revêtement composite déposé sur un substrat non-tissé Tyvek®

Des analyses XPS et ToF-SIMS ont été réalisées sur le substrat non tissé Tyvek® fournis par Gerex, recouvert du revêtement composite. La composition chimique du substrat non revêtu est rappelée puis elle est comparée à celle du substrat non-tissé Tyvek® revêtu avec le revêtement composite.



% atomique	C	O	N	Si	Na	P	K	Ti
Substrat non-tissé Tyvek®	70,4 ±0,6	21,1 ±0,3	0,4 ±0,2	0,0	0,4 ±0,1	3,5 ±0,2	4,2 ±0,0	0,0
Substrat non-tissé Tyvek® + revêtement composite	35,0 ±0,1	43,8 ±0,5	0,5 ±0,1	18,2 ±0,4	0,0	0,0	0,0	2,5 ±0,4

Des décompositions ont été réalisées sur les pics C1s, O1s et Si2p (Annexe C-32). Il n'y a pas de différence nette au niveau de la décomposition du pic C1s, alors que la position et la forme du pic O1s permettent de révéler la présence du revêtement composite en surface. En effet, pour le non-tissé Tyvek® non revêtu, la décomposition du pic O1s indiquait la présence de liaisons correspondant à des oxydes minéraux ou métalliques (avec une composante positionnée à 530,8 eV) ainsi que la

présence de liaisons siloxanes dues à une contamination PDMS. Après dépôt du revêtement composite sur ce substrat, la forme du pic O1s met principalement en évidence les liaisons O-Ti avec la composante positionnée à 529,9 eV et les liaisons O-Si avec la composante positionnée à 532,6 eV. De plus, l'écart en énergie entre ces deux composantes (égal à 2,7 eV) est caractéristique de la matrice sol-gel hybride telle que synthétisée dans le revêtement composite (III-A. 1. 3). Par ailleurs, les rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti ont été calculé.

Tableau III-13 Rapport C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti issus de la décomposition des pics XPS pour le non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite

C-Si/Si	O-Si/Si	O-Ti/Ti
0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,4

Les rapports C-Si/Si, O-Si/Si ainsi que la position en énergie de liaison du pic Si2p (centré à 102,8 eV), permettent d'affirmer que le silicium présent en surface est sous la forme $R-SiO_{1,5}$ (dans le Tableau II-5 du Chapitre II), caractéristique de la matrice sol-gel hybride constituant le revêtement composite. Par ailleurs, le calcul du rapport $O-Ti/Ti = 2,2 \pm 0,4$ indiquent que le titane est observé sous la forme TiO_2 . Les analyses XPS, permettent donc clairement de mettre en évidence la présence du revêtement composite (matrice sol-gel hybride + nanoparticules de TiO_2).

Des analyses ToF-SIMS complémentaires ont été réalisées. En mode positif (Figure III-47 et Annexe C-33), les spectres ToF-SIMS du non-tissé Tyvek® revêtu du dépôt composite de référence montrent les signatures caractéristiques de la matrice sol-gel hybride constituant ce revêtement. Pour rappel, des séries de pics ont été relevées lors de l'analyse ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur un support plan (substrat de silicium) et ont été identifiés comme caractéristiques du motif de la matrice sol-gel hybride (cf Tableau III-3). Ces mêmes séries de pics sont détectés en surface du non-tissé revêtu du revêtement composite. La Figure III-46 représente le rapport des intensités normalisées des pics caractéristiques du revêtement composite déposé sur un substrat non-tissé Tyvek® ou sur un substrat de silicium (référence).

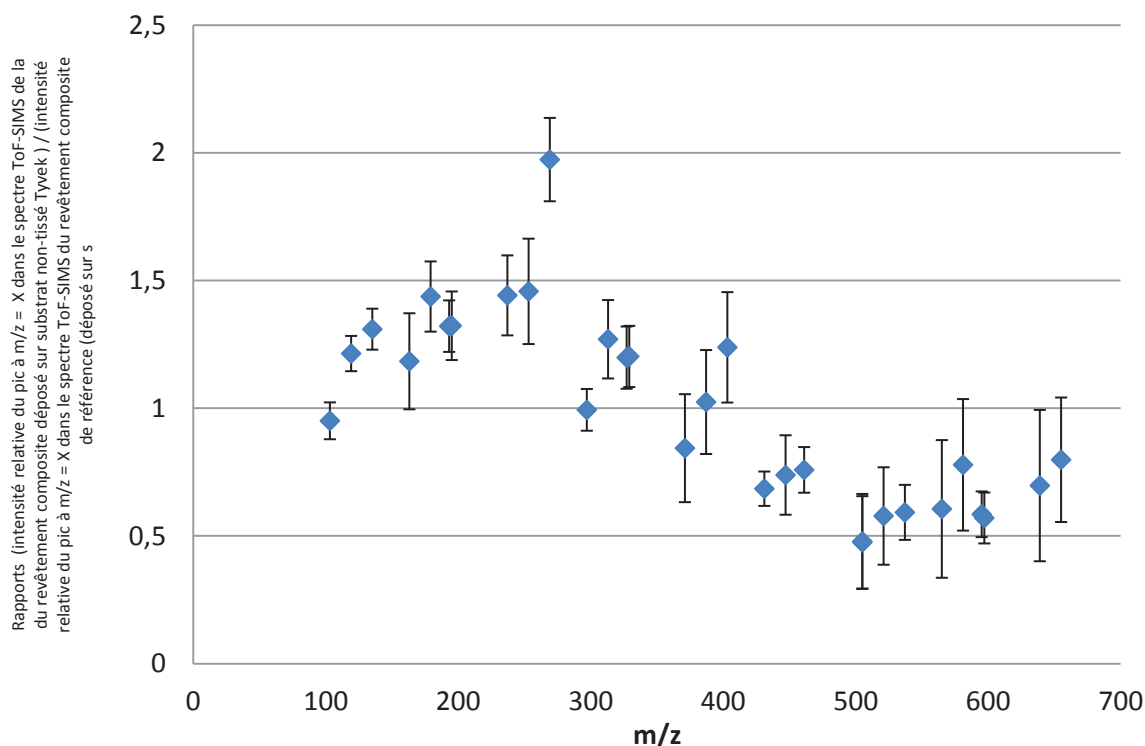


Figure III-46 Variations des intensités normalisées des pics caractéristiques (mode positif) du revêtement composite déposé sur un substrat non-tissé Tyvek®

La Figure III-46 montre pour tous ces pics le rapport des intensités normalisées est proche de 1. Le revêtement composite est détecté par ToF-SIMS de la même manière.

Par ailleurs, la détection des pics à $m/z = 47,941$ (correspondant à l'ion monoatomique Ti^+ ; m/z exact = 47,948) et à $m/z = 63,939$ (correspondant à l'ion TiO^+ ; m/z exact = 63,943) confirme également la présence des nanoparticules de TiO_2 en surface du papier non-tissé revêtu. De plus, les pics caractéristiques du substrat ne sont plus détectés lorsque le revêtement composite est déposé (notamment le pic à $m/z = 38,964$ correspondant à l'ion monoatomique $^{39}K^+$).

Les résultats en mode négatif (Figure III-48) confirment l'ensemble de ces conclusions, avec notamment les séries de pics caractéristiques du revêtement composite identiques à ceux détectés lorsque le revêtement composite a été déposé sur le substrat de silicium et la disparition des signatures liées aux phosphates, par exemple à $m/z = 62,964$ correspondant à l'ion monoatomique PO_2^- et à $m/z = 78,958$ correspondant à l'ion PO_3^- .

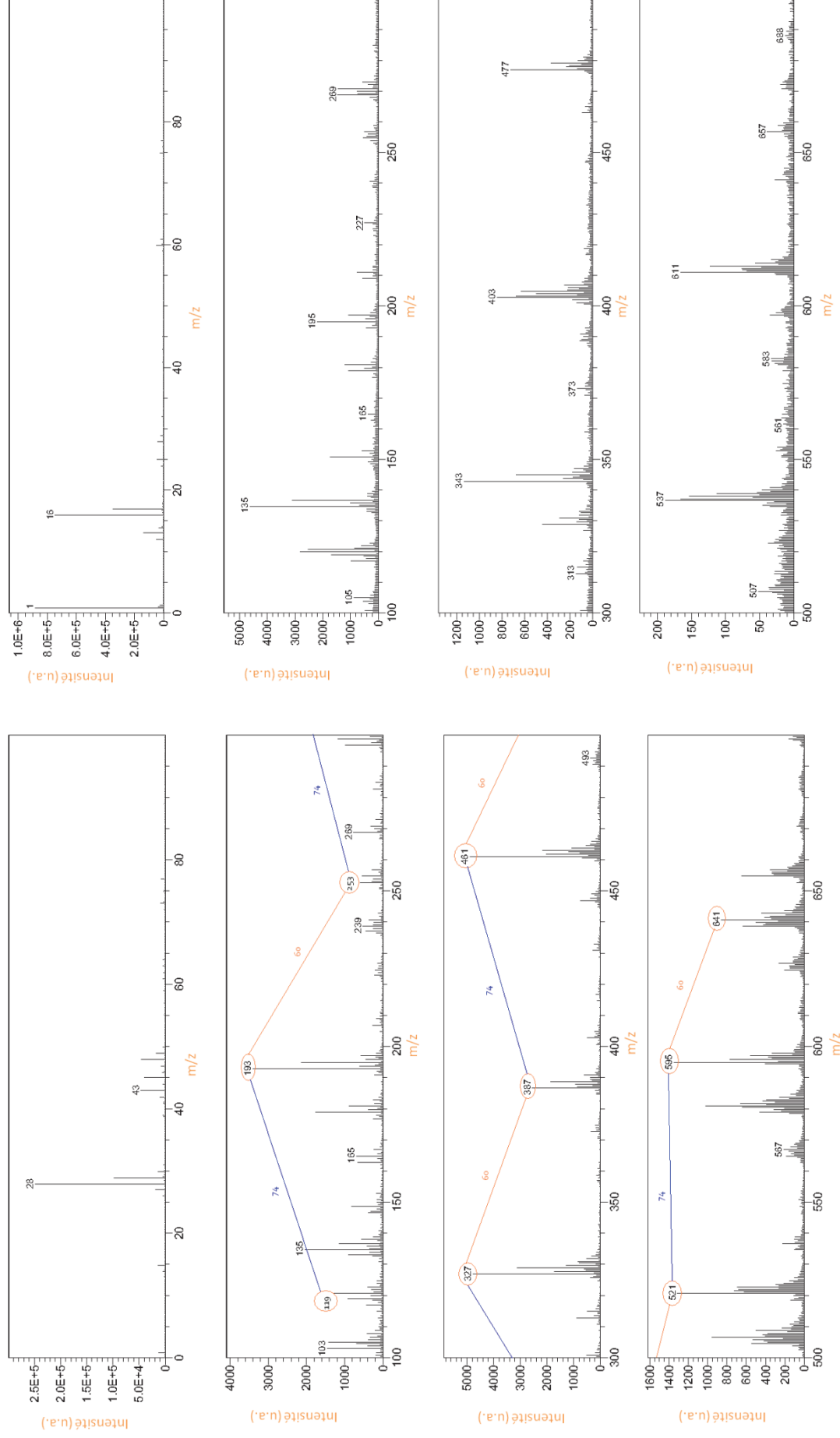


Figure III-47 Spectre ToF-SIMS en mode positif d'un revêtement composite déposé en surface d'un substrat non-tissé Tyvek®

Figure III-48 Spectre ToF-SIMS en mode négatif d'un revêtement composite déposé en surface d'un substrat non-tissé Tyvek®

Les observations issues des analyses ToF-SIMS corroborent les résultats XPS. Les signatures les plus intenses détectés lors de l'analyse du substrat non-tissé non revêtu ne sont plus observées après dépôt du revêtement composite. Par ailleurs, les critères XPS et ToF-SIMS établis dans la section III-A. 1. 3 de cette étude ont permis de montrer que le revêtement composite était détecté en surface du substrat non-tissé de la même façon que sur substrat de silicium.

III-C. 3. 3. b) Revêtement composite déposé sur un substrat textile (support PET enduit PVC)

La composition chimique en surface du textile PET/PVC enduit du revêtement composite a également été déterminée par XPS et ToF-SIMS. La Figure III-49 et le Tableau III-14 renseignent sur la composition chimique en surface du textile enduit d'après les analyses XPS.

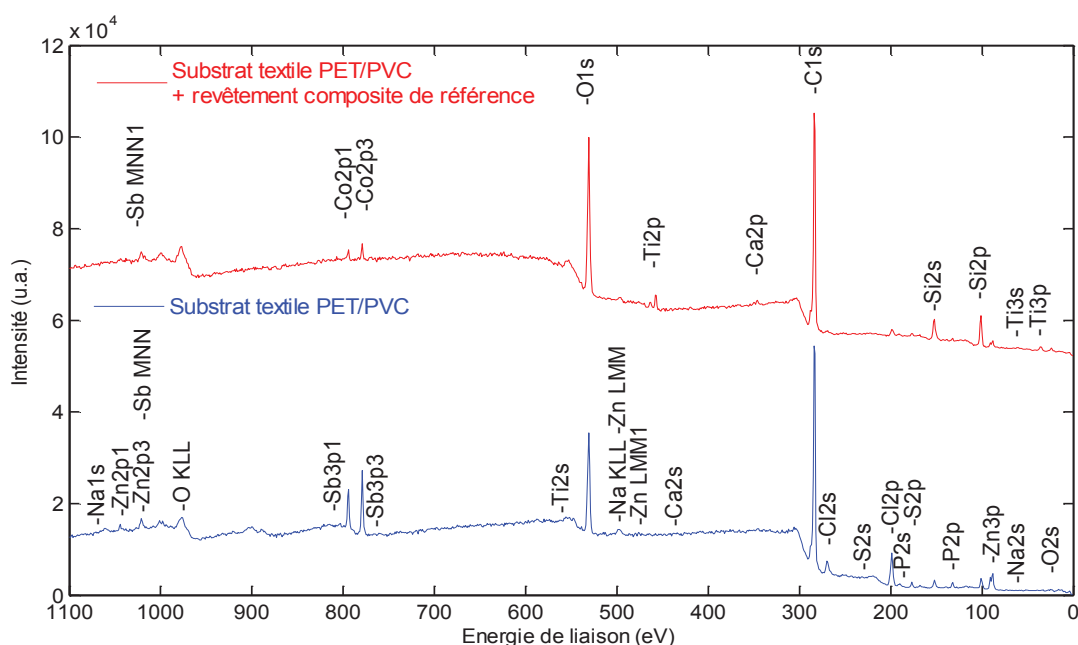


Figure III-49 Spectre général XPS du substrat textile PET/PVC avec ou sans revêtement composite

Tableau III-14 Concentration atomique relative des éléments détectés par XPS en surface du substrat textile PET/PVC avec ou sans revêtement composite

% atomique	C	O	Si	Ti	Na	P	S	Cl	Co	Zn	<0,1%at
PET/PVC	77,7 ±2,5	16,6 ±1,3	1,3 ±0,2	0,0 ±0,0	0,4 ±0,2	0,8 ±0,2	0,1 ±0,2	1,9 ±0,6	0,9 ±0,0	0,3 ±0,0	Sb, Ba
PET/PVC + revêtement composite	65,5 ±6,1	25,4 ±4,3	6,1 ±1,4	0,6 ±0,2	0,4 ±0,0	0,1 ±0,1	0,0 ±0,0	0,8 ±0,1	0,4 ±0,1	0,2 ±0,1	Sb, Ba

Lorsque le substrat est revêtu du revêtement composite, les concentrations atomiques en oxygène, en silicium et en titane augmentent tandis que celle en carbone diminue. Par ailleurs, les éléments détectés en surface du textile PET/PVC non revêtu, comme entre autres le chlore et le baryum, sont encore détectés après dépôt du revêtement composite. Ceci est cohérent avec la plus faible augmentation des concentrations atomiques en silicium et en titane par rapport au cas du revêtement déposé sur le non-tissé (Tableau III-12) ou encore plus par rapport au cas du dépôt sur le wafer de silicium (Tableau III-1).

De plus, les décompositions des pics présents sur le spectre XPS (Annexe C-23), montrent que la matrice sol-gel hybride et les nanoparticules de TiO_2 sont bien détectées en surface. La composante O-Ti du pic $\text{O}1s$ et la composante R- $\text{SiO}_{1,5}$ du pic $\text{Si}2p$ apparaissent après dépôt du revêtement composite. Néanmoins, les rapports C-Si/Si ($4,0 \pm 1,3$), O-Si/Si ($3,3 \pm 1,3$) et O-Ti/Ti ($1,4 \pm 0,7$) calculé pour le substrat textile revêtu du revêtement composite sont très différents de ceux calculés pour le substrat de silicium revêtu. Les résultats XPS montrent que du silicium et du titane sont détectés en surface mais les caractéristiques du revêtement composite établis sur substrat de silicium dans la section ne sont pas observé en surface du substrat textile PET/PVC.

Par ailleurs, des analyses ToF-SIMS ont été faites en surface du textile PET/PVC avec le revêtement composite. Pour rappel, c'est en mode positif que les signatures caractéristiques du revêtement composite sont les plus intenses (nombreux pics en séries caractéristiques). Les spectres ToF-SIMS en mode positif du substrat textile PET/PVC non revêtu, du revêtement composite analysé seul et du substrat textile PET/PVC revêtu ont été comparés (Figure III-50 et Annexe C-24).

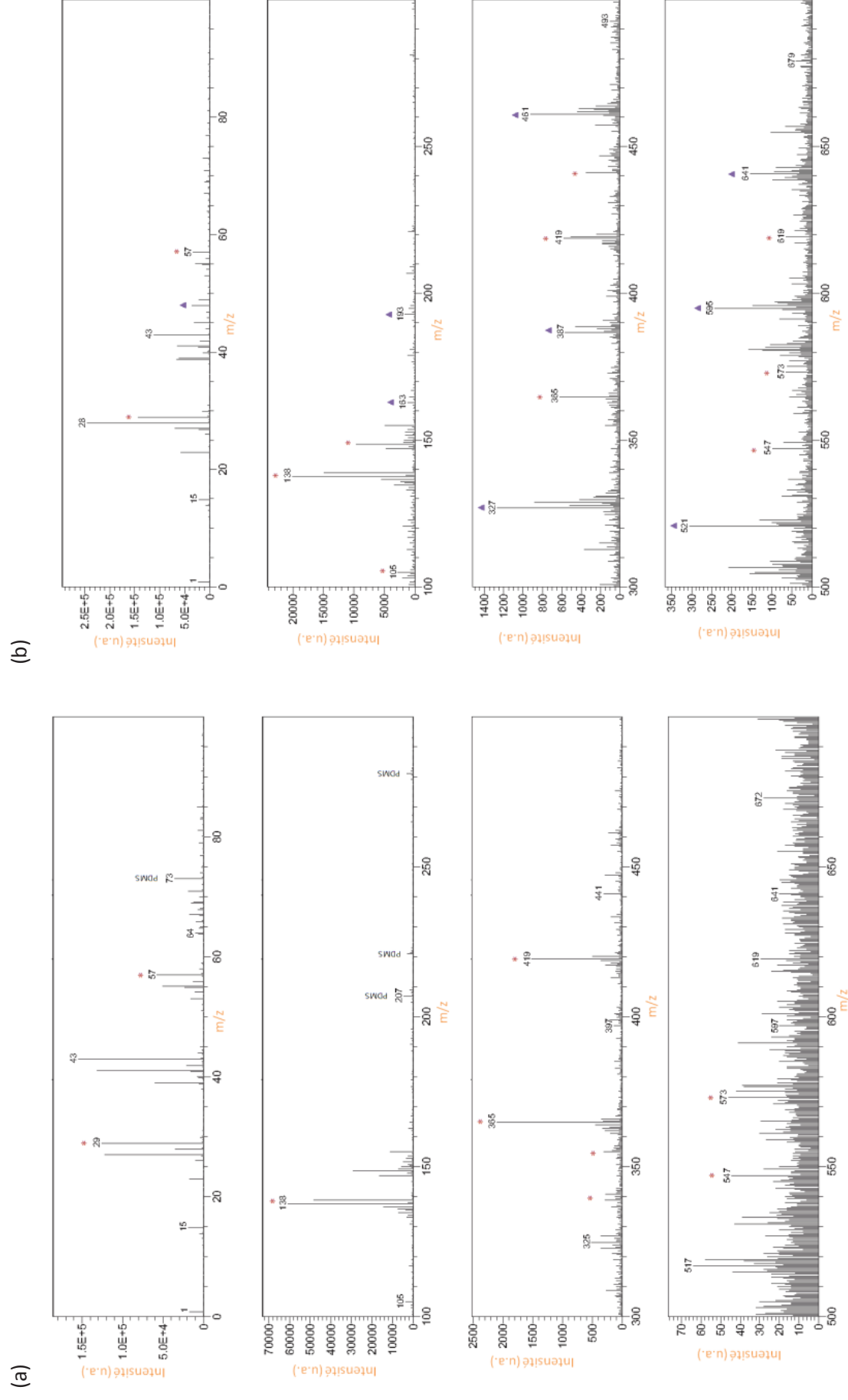


Figure III-50 Comparaison des spectres ToF-SIMS en mode positif du support textile PET/PVC (a) avec et (b) sans revêtement composite. Les signatures du support PET/PVC sont marquées par (*) et les signatures du revêtement composite sont marquées par (Δ)

En comparant les spectres ToF-SIMS en mode positif du substrat textile PET/PVC avec et sans revêtement composite, il a été possible de mettre en évidence que les séries de pics correspondant au revêtement composite sont détectées mais en plus faible intensité normalisée que pour le cas d'un dépôt sur un substrat de silicium. Pour illustrer cette différence, le rapport des intensités ToF-SIMS normalisées des pics caractéristiques du revêtement composite dans le cas du dépôt sur substrat de silicium et dans le cas d'un dépôt sur un substrat textile PET/PVC ont été calculés et les résultats sont présentés dans la Figure III-51.

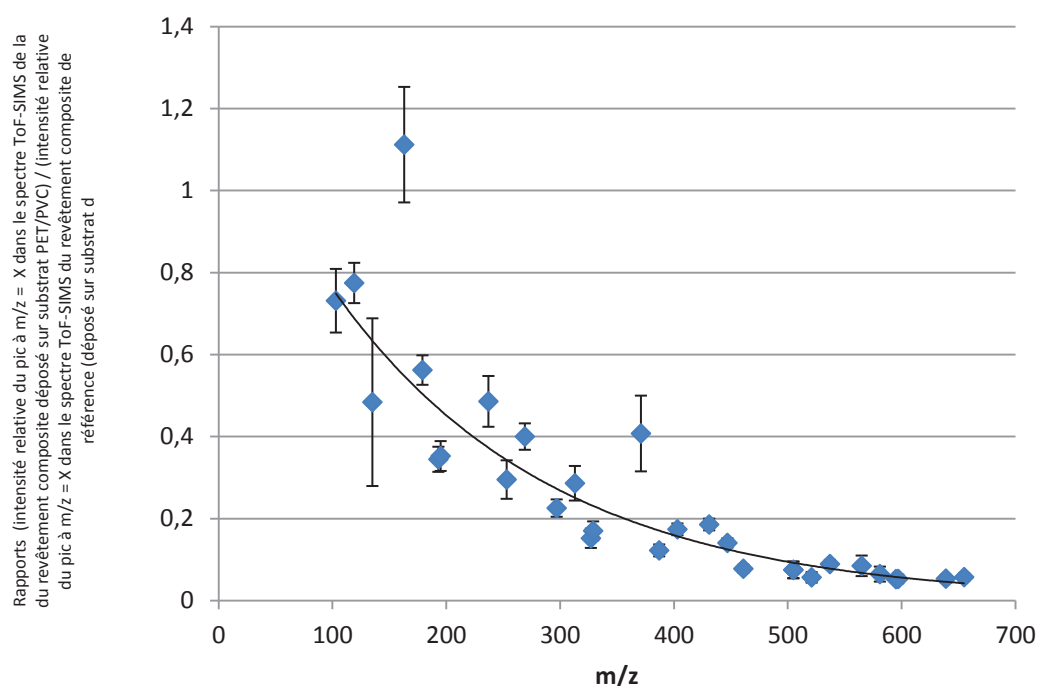


Figure III-51 Variations des intensités normalisées des pics caractéristiques (mode positif) du revêtement composite déposé sur un substrat textile PET/PVC

La Figure III-51 montre que les intensités ToF-SIMS normalisées des pics caractéristiques du revêtement composite varient en fonction du substrat sur lequel il est déposé. Lorsque le substrat est un textile PET/PVC, les intensités normalisées diminuent (rapport inférieur à 1 pour tous les pics caractéristiques - excepté pour le pic détecté à $m/z = 162,912$ correspondant à l'ion $C_6H_3O_2Si_2^+$ pour des raisons inconnues) et d'autant plus pour les pics à m/z élevés.

De plus, les résultats ToF-SIMS confirment la détection des éléments baryum (avec les pics détectés, entre autres, à $m/z = 137,899$ correspondant à l'ion $^{138}Ba^+$; m/z exact = 137,905 et à $m/z = 154,900$ correspondant à l'ion $^{138}BaOH^+$; m/z exact = 154,908) et zinc.

Enfin, la détection des pics à $m/z = 47,943$ (correspondant à l'ion monoatomique Ti^+ dont m/z exact = 47,948) et à $m/z = 63,941$ (correspondant à l'ion TiO^+ ; m/z exact = 63,943) confirme la détection des nanoparticules de TiO_2 en surface du textile PET/PVC revêtu.

Les résultats des analyses ToF-SIMS montrent que les signatures caractéristiques du revêtement composite et celles du substrat textile PET/PVC sont détectées en surface du substrat textile PET/PVC revêtu. Comme déjà discuté, cela peut s'expliquer par un dépôt hétérogène et/ou très peu épais.

Les résultats XPS et ToF-SIMS sur le textile PET/PVC recouvert du revêtement composite sont cohérents et indiquent un recouvrement partiel et hétérogène du revêtement en surface.

Dans le but de proposer une explication à cette différence d'accroche du revêtement composite sur les différents substrats (silicium, non-tissé Tyvek® et textile PET/PVC) des caractérisations de la mouillabilité des substrats non revêtus et revêtus ont été réalisées.

III-C. 3. 4 Caractérisation de la mouillabilité des substrats (silicium, textile et non-tissé Tyvek®) avant et après dépôt du revêtement composite

Des mesures d'angles de contact avec de l'eau ultra-pure par la méthode de la goutte posée (II-C.3) ont été réalisées en surface des substrats avant et après dépôt du revêtement composite. Les résultats sont exposés dans le Tableau III-15.

Tableau III-15 Mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée sur les substrats textile (PET/PVC), non-tissé Tyvek® et silicium avant et après dépôt du revêtement composite

<i>Angle de contact</i>	Avant dépôt du revêtement composite	Après dépôt du revêtement composite
Substrat de silicium (référence de comparaison)	46 °	123 °
Substrat non-tissé Tyvek®	45 °	119 °
Substrat textile (PET/PVC)	88 °	98 °

Avant dépôt du revêtement composite, les mesures d'angle de contact indiquent que les surfaces des substrats de silicium et non-tissé Tyvek® sont plutôt hydrophiles ($<90^\circ$) tandis que la surface du substrat textile PET/PVC est hydrophobe ($\approx 88^\circ$). L'hydrophobicité de surface du substrat textile avant dépôt peu expliquer la faible accroche du revêtement composite en surface.

Les techniques de caractérisations de surface SEM, XPS et ToF-SIMS permettent de caractériser le revêtement composite selon le substrat sur lequel il est déposé. En comparaison avec le substrat de silicium, les dépôts sur les substrats organiques souples ont montré que le revêtement composite présentait des différences en termes d'épaisseur du dépôt et d'accroche sur le substrat. Il apparaît alors que le revêtement composite présente une faible accroche sur le substrat textile PET/PVC se traduisant par un recouvrement très hétérogène sur le substrat (détection des signatures caractéristiques du substrat en surface).

Ces substrats revêtus ont par la suite été traité par UV pendant 27h en présence d'eau (III-B. 2).

III-C. 3. 5 Application d'un traitement UV sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textiles et non-tissés)

III-C. 3. 5. a) Résultats des tests photocatalytique après traitement UV

Les résultats des tests photocatalytiques sur les substrats textiles et papiers revêtus et pré-traités par UV sont présentés dans la Figure III-52.

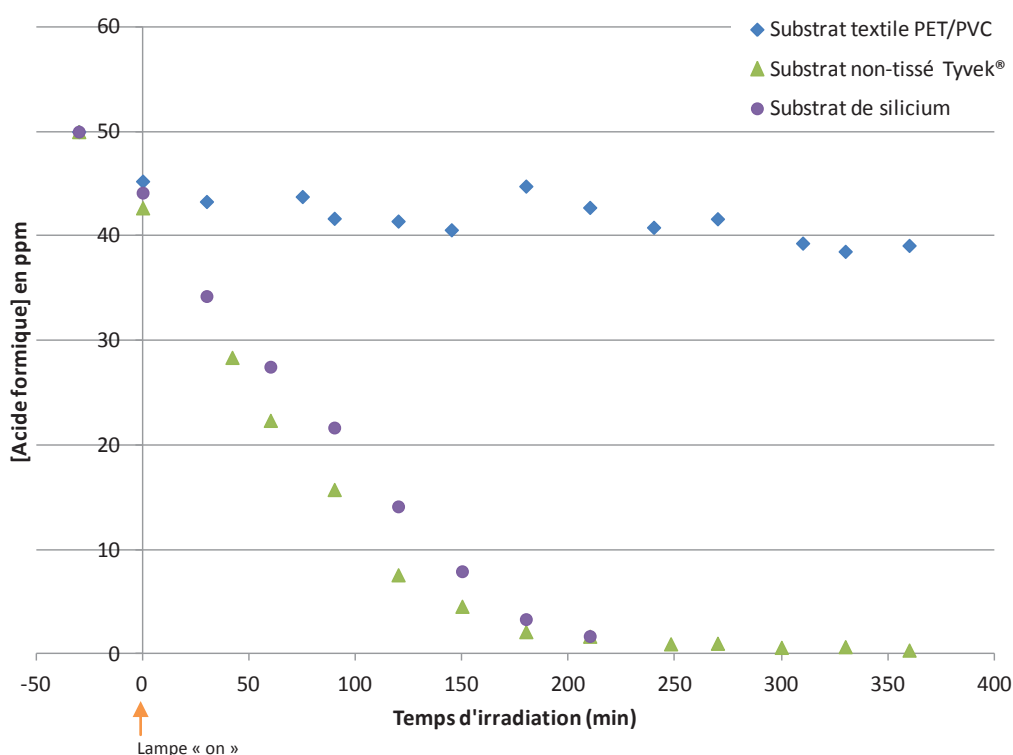


Figure III-52 Variation de la concentration en acide formique (polluant modèle) en fonction du temps d'irradiation UV pour le revêtement composite traité sous UV pendant 27h déposé en surface du substrat textile (support PET enduit PVC), du substrat non-tissé Tyvek® ou du substrat de silicium

Le revêtement composite traité sous UV présente la même activité photocatalytique, qu'il soit déposé sur un substrat de silicium ou sur du papier non-tissé Tyvek®. La vitesse de dégradation de l'acide formique est d'environ 0,33 ppm/min. Ces résultats confirment la stabilité du revêtement composite après traitement UV.

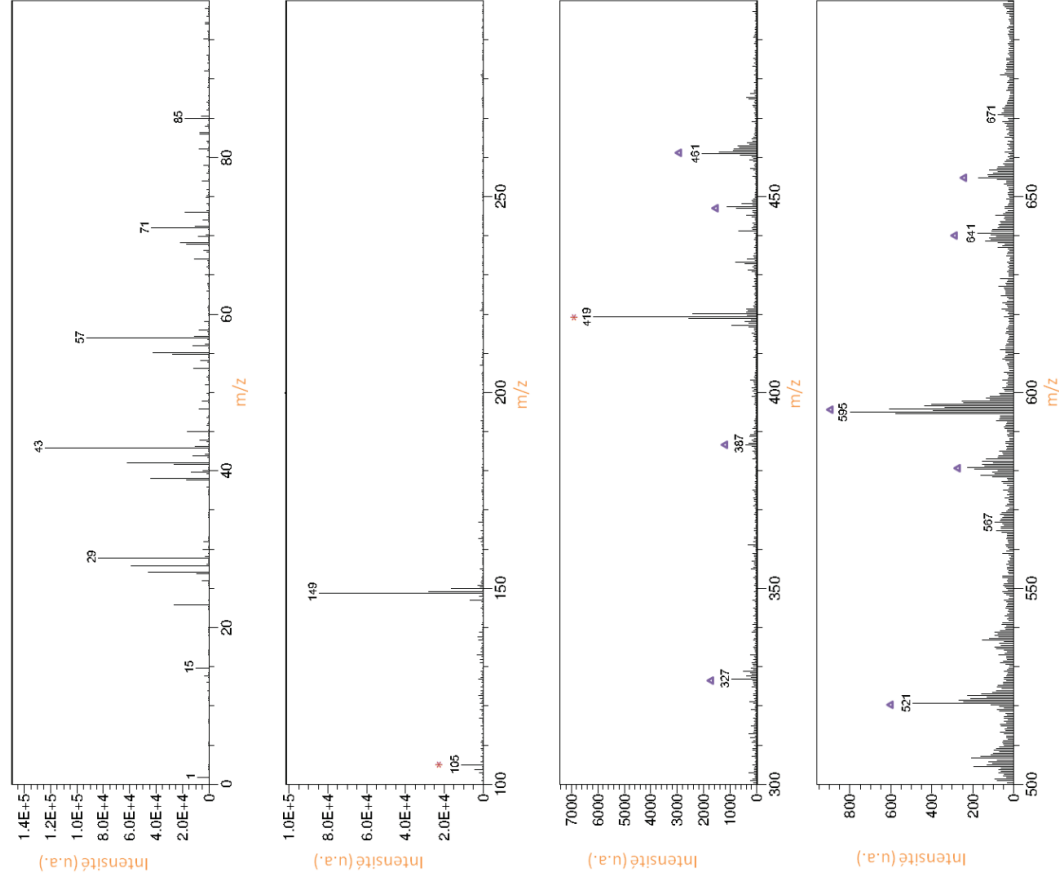
Néanmoins, le revêtement composite déposé sur un substrat PET/PVC présente une très faible activité photocatalytique, voire quasi-inexistante. Sur base de cette unique observation, il n'y a aucune explication logique à la forte diminution de l'activité photocatalytique après un pré-traitement UV spécialement pour ce substrat. Des caractérisations par ToF-SIMS ont été réalisées en surface des substrats textile (PET/PVC) et non-tissé Tyvek® revêtus du revêtement composite après un traitement sous UV pendant 27h. Les caractérisations par XPS n'ont pas été réalisées par faute de temps.

III-C. 3. 5. b) Caractérisation par ToF-SIMS du revêtement composite (avec traitement UV) déposé sur des substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Les spectres en mode positif ont été comparés aux spectres en mode positif des substrats seuls et du revêtement composite. Les spectres sont illustrés dans la Figure III-53 et en annexe (annexes C-25 et C-34).

Pour le substrat textile PET/PVC et le substrat non-tissé Tyvek®, il est intéressant de remarquer que seuls les pics caractéristiques de la matrice hybride dont les m/z sont élevés sont détectés (néanmoins à des intensités normalisées nettement plus faibles). Sur les spectres illustrés dans la Figure III-53, les pics caractéristiques du revêtement composite ont été marqués (Δ) tandis que les pics caractéristiques des substrats respectifs ont été marqués (*).

(a) Substrat textile (PET/PVC)



(b) Substrat non-tissé Tyvek®

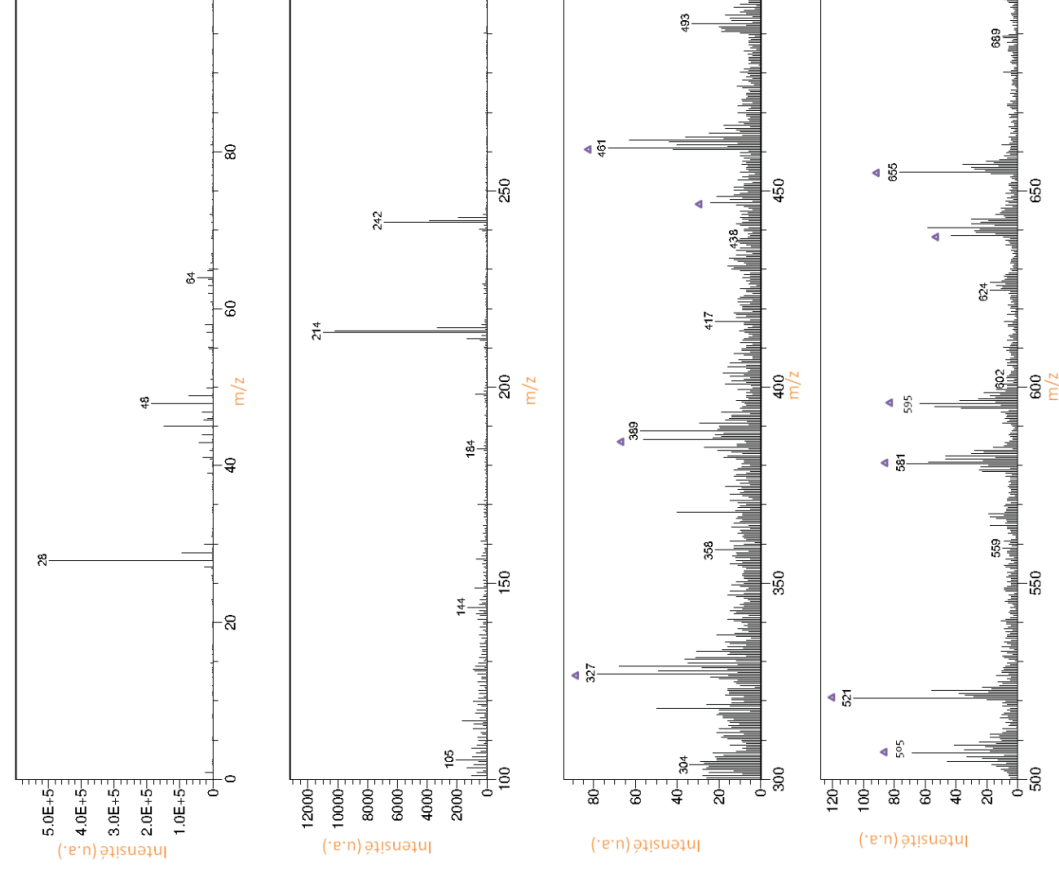


Figure III-53 Spectres ToF-SIMS en mode positif (a) d'un substrat textile PET/PVC et (b) d'un substrat non-tissé Tyvek®, revêtus d'un revêtement composite puis traités 27h sous UV en présence d'eau – (Δ) signatures caractéristiques du substrat respectif et (*) signatures caractéristiques du revêtement composite

Pour le substrat PET/PVC, les pics caractéristiques du revêtement composite ont été principalement détectés à $m/z = 326,960$; $386,960$; $447,248$; $460,921$; $520,876$; $580,869$; $594,934$ (identification dans le Tableau III-3). Par ailleurs, les nanoparticules de TiO_2 ne sont que très faiblement détectées en surface. L'intensité normalisée du pic détecté à $m/z = 47,914$ (correspondant à l'ion Ti^+ ; m/z exact = $47,948$) est égale à $0,3 \pm 0,2$ % alors que pour le revêtement composite déposé sur substrat de silicium ce pic est détecté avec une intensité normalisée égale à $6,4 \pm 0,2$ %. De plus, le spectre ToF-SIMS en mode positif présente un pic détecté à $m/z = 149,020$ qui est une signature caractéristique des phtalates (m/z exact = $149,024$, correspondant à l'ion $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$). La très faible activité du support PET/PVC revêtu et traité 27h sous UV en présence d'eau peut donc s'expliquer par la très faible présence des nanoparticules en surface probablement due en grande partie au manque d'homogénéité du dépôt en surface du substrat observé précédemment ainsi qu'à la présence importante de phtalates en surface.

Concernant le substrat non-tissé, le spectre ToF-SIMS en mode positif du substrat revêtu et traité sous UV pendant 27h en présence d'eau, présente quelques pics caractéristiques du revêtement composite référence mais à très faibles intensités (détectés à $m/z = 326,967$; $388,896$; $446,877$; $520,782$; $580,863$; $638,909$ et $654,852$). Les principaux pics caractéristiques du substrat ne sont pas détectés. Par contre, les pics caractéristiques des nanoparticules de TiO_2 sont clairement détectés à $m/z = 47,932$ (correspondant à l'ion Ti^+ ; m/z exact = $47,948$) et à $m/z = 63,932$ (correspondant à l'ion TiO^+ ; m/z exact = $63,944$). Le rapport des intensités normalisées de ces deux pics vaut $3,2 \pm 0,5$. Il y a donc eu, comme dans le cas du dépôt sur substrat de silicium, une importante modification de la matrice à l'origine d'une macroporosité favorable à l'accès des polluants. De plus, le spectre ToF-SIMS présente également deux pics d'intensités relativement importantes détectés à $m/z = 214,217$ et $242,235$ devant sûrement correspondre à la contamination azotée en surface déjà mentionnée précédemment.

III-C. 4 Test de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Le test de photovieillissement accéléré permet de prédire le comportement des substrats organiques revêtus du revêtement composite sous irradiation UV prolongée. Pour rappel, l'intérêt du revêtement composite déposé en surface des substrats est d'apporter des propriétés auto-nettoyantes et dépolluantes grâce à son efficacité photocatalytique sans les dégrader pour autant. Les nanoparticules de TiO_2 ne sont donc pas mises directement en contact avec les substrats organiques mais introduites dans une matrice sol-gel hybride formant ainsi le revêtement composite. Ainsi, l'étude du comportement des substrats revêtus du revêtement composite sous un vieillissement accéléré permet de valider la problématique de la stabilité à long terme du substrat.

Pour rappel également, le test de photovieillissement accéléré consiste à irradier la surface des substrats revêtus avec le dépôt photocatalytique de référence avec des UV pendant plusieurs centaines d'heures, dans une enceinte SEPAP 12/24 (II-C.4).

III-C. 4. 1 Résultats des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Dans cette partie du projet, c'est le LPMM qui était en charge de réaliser les tests de photovieillissement accéléré en surface des substrats textile (PET/PVC) et non-tissé Tyvek® revêtus du revêtement composite (sans traitement UV). Pendant 2000 heures, ces substrats revêtus ont été irradiés en surface par des UV (intensité lumineuse de 15 mW/cm^2 à 365 nm) – cf partie II-C.4) puis analysés par FTIR-ATR à intervalles de temps réguliers.

III-C. 4. 1. a) Résultats des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur le substrat non-tissé Tyvek®

Les résultats FTIR sur le substrat non-tissé Tyvek® sont présentés dans la Figure III-54.

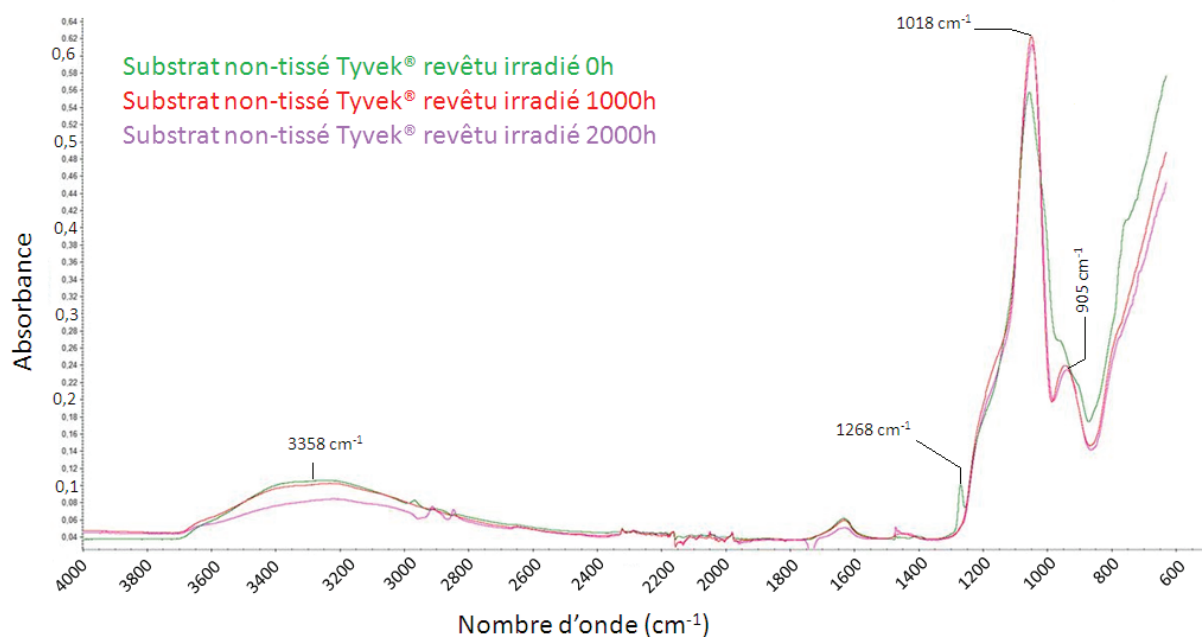


Figure III-54 Spectres FTIR (4000-400 cm^{-1}) obtenus en surface d'un substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite en surface après 0, 1000 et 2000h d'irradiation UV (15 mW/cm^2 (365 nm)) dans une enceinte SEPAP 12/24

Les spectres illustrés sur la Figure III-54 présentent les bandes caractéristiques du revêtement composite synthétisé par le LC. En effet, la bande à 1268 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Si-CH₃ ; la bande à 1018 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si et la bande à 905 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Si-OH (annexes C-37)^[14,15]. Après 1000h puis 2000h d'irradiation UV, la bande présente à 1268 cm^{-1} , caractéristique des liaisons organique-inorganique de la matrice sol-gel hybride du revêtement composite, disparaît et la bande à 905 cm^{-1} (Si-OH) apparaît, ce qui met en évidence la dégradation de la partie organique de la matrice sol-gel hybride en faveur de liaisons Si-OH après une irradiation sous UV. Par ailleurs, aucune bande caractéristique du substrat (annexe C-37) n'est observée sur ces spectres FTIR. Sur base de ces résultats, aucune conclusion ne peut être émise quant à la conservation du substrat vis-à-vis de l'activité photocatalytique du revêtement composite mais les conclusions établies précédemment sur la perte des liaisons Si-CH₃ sous irradiations UV sont confirmées.

III-C. 4. 1. b) Résultats des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur le substrat textile (PET/PVC)

Les résultats FTIR sur les substrats PET/PVC sont présentés dans la Figure III-55.

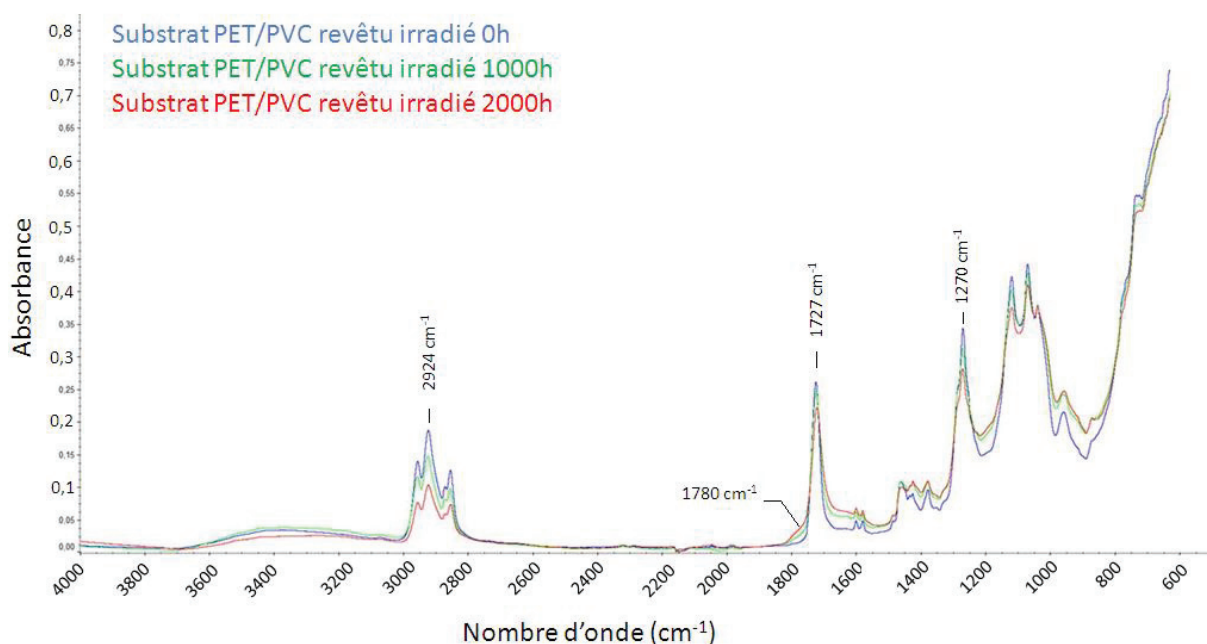


Figure III-55 Spectres FTIR (4000-400 cm^{-1}) obtenus en surface d'un substrat textile PET/PVC revêtu du revêtement composite en surface après 0, 1000 et 2000h d'irradiation UV (15 mW/cm^2 (365 nm)) dans une enceinte SEPAP 12/24

Pour le substrat textile PET/PVC, les spectres FTIR à 0, 1000h puis 2000h ne présentent pas les bandes caractéristiques du revêtement composite, ce qui confirme les conclusions établies précédemment, c'est-à-dire une hétérogénéité du dépôt sur le substrat. Par ailleurs, après 1000h puis 2000h d'irradiation UV, la diminution de l'absorbance des bandes, entre autres, à 2924 cm^{-1} (caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H₂), à 1727 cm^{-1} (caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C=O) et à 1270 cm^{-1} (caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-O) et l'augmentation de celle à 1780 cm^{-1} indiquent une perte de matière et une augmentation de l'oxydation de la surface du substrat PET/PVC. Néanmoins, le substrat PET/PVC non revêtu a été irradié sous UV pendant 1000h (15 mW/cm^2 à 365nm) et les résultats (spectres FTIR illustrés dans la Figure III-56 et photos dans la Figure III-57) indiquent une photo-oxydation plus importante du substrat. Cette observation est prévisible sachant que le PVC n'est pas photochimiquement stable^[16].

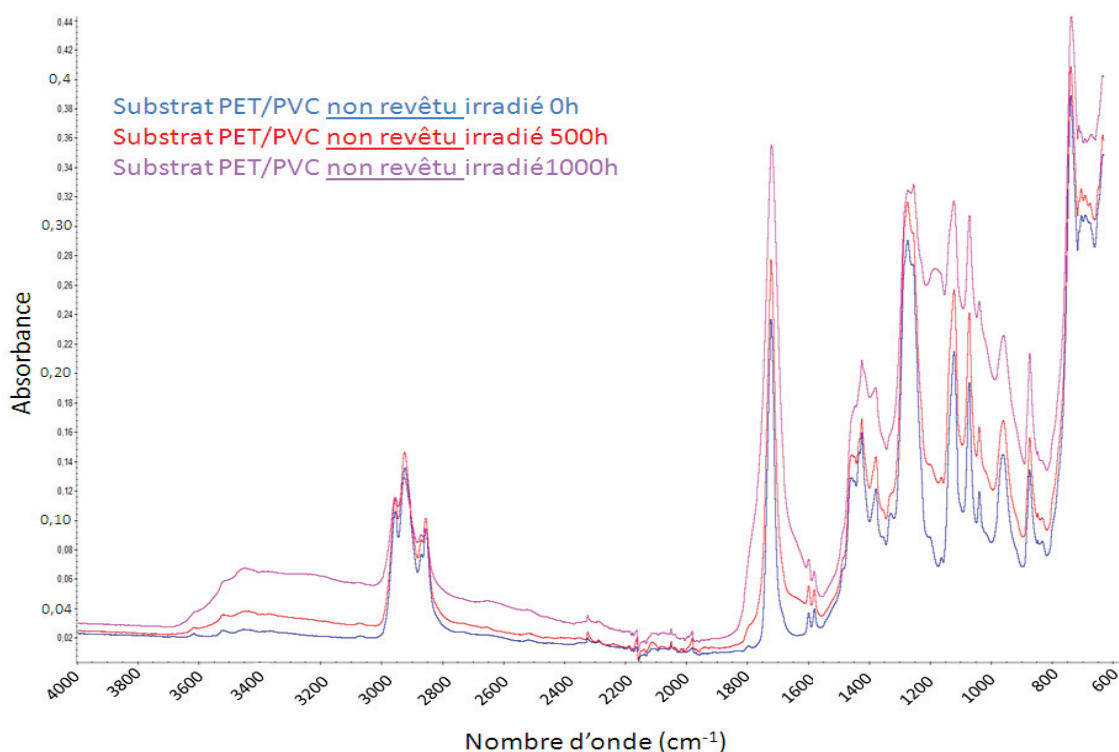


Figure III-56 Spectres FTIR ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) obtenus d'un substrat PET/PVC non revêtu après 0, 500 et 1000h d'irradiation UV (15 mW/cm^2 (365 nm)) dans une enceinte SEPAP 12/24



Figure III-57 Photo-protection du substrat PET/PVC grâce au revêtement composite

Les résultats IR montrent que le substrat PET/PVC n'est pas recouvert de façon homogène par le revêtement composite, contrairement au substrat non-tissé Tyvek®. Néanmoins, la comparaison des résultats du test du photovieillissement sur le substrat PET/PVC revêtu ou non met en évidence l'effet protecteur du revêtement composite sur la dégradation du photochimique du substrat textile.

Des analyses complémentaires par SEM, XPS et ToF-SIMS ont été réalisées en surface des substrats PET/PVC et non-tissé Tyvek® revêtus du revêtement composite après 1000h d'irradiation UV (15 mW/cm^2 (365 nm)).

III-C. 4. 2 Caractérisation par SEM du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré

Des caractérisations de la morphologie de surface par SEM ont été réalisées sur le substrat textile PET/PVC et sur le substrat non-tissé Tyvek®, revêtus et irradiés.

Les images clichés SEM, en surface et en coupe transversale, en électrons secondaires (topographie) ou rétrodiffusés (contrastes chimiques) sont présentées dans la Figure III-58.

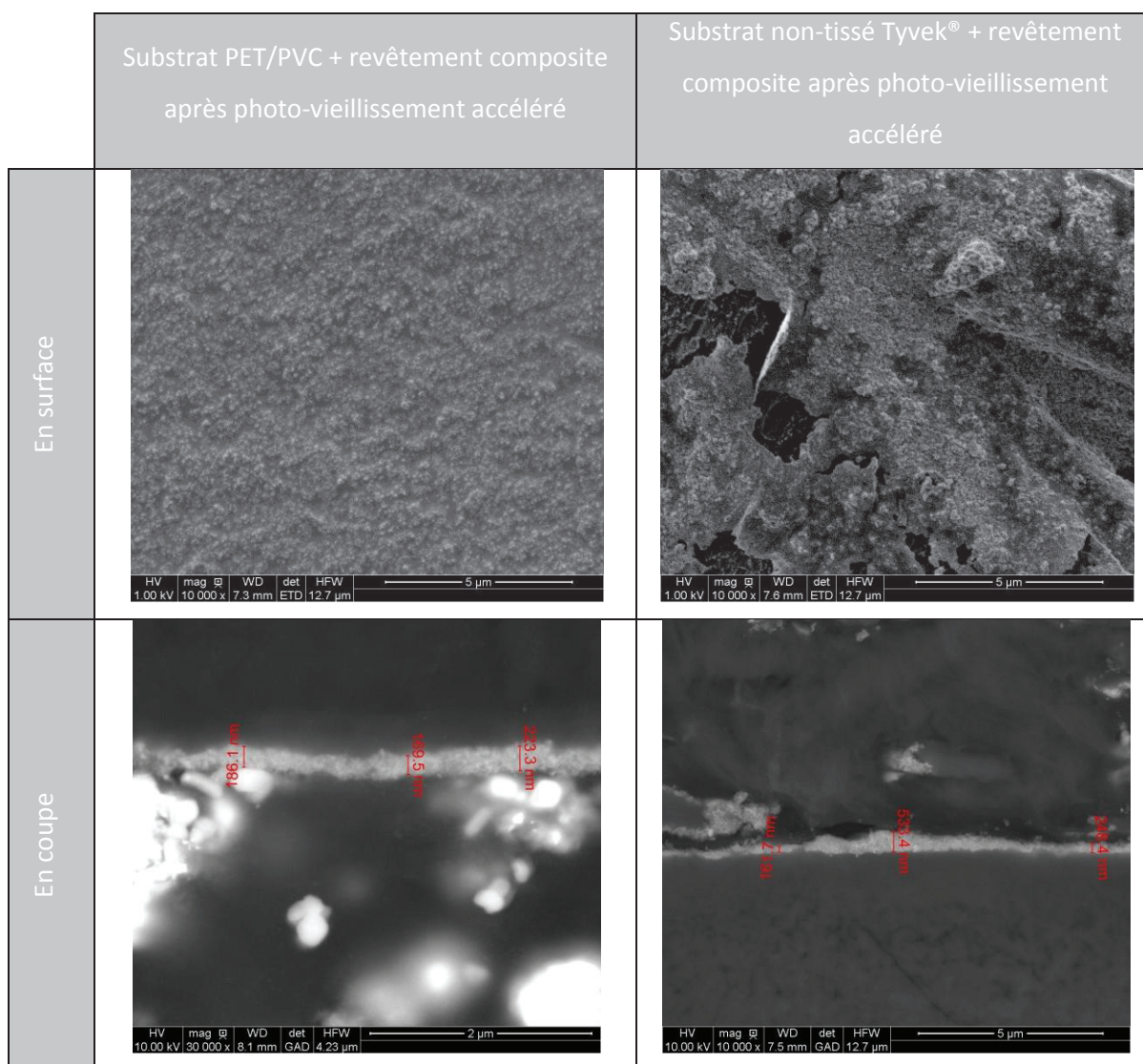


Figure III-58 Images SEM des substrats organiques revêtus avec le revêtement composite et photo-vieilli. (Substrat textile PET/PVC et substrat non-tissé Tyvek®)

Les images SEM montrent que le revêtement composite est toujours présent en surface. Les nanoparticules sont discernables. L'épaisseur des dépôts est de quelques centaines de nanomètres.

Ces images montrent également que les fibres du non-tissé sont endommagées par l'irradiation UV pendant 1000h.

III-C. 4. 3 Caractérisation par XPS et ToF-SIMS du revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) après test de photovieillissement accéléré

Les substrats organiques revêtus du revêtement composite et photo-vieillis 1000h sous UV (dans l'air) ont été caractérisés par XPS et ToF-SIMS.

Les concentrations atomiques des éléments détectés par XPS en surface sont décrites dans la Figure III-59.

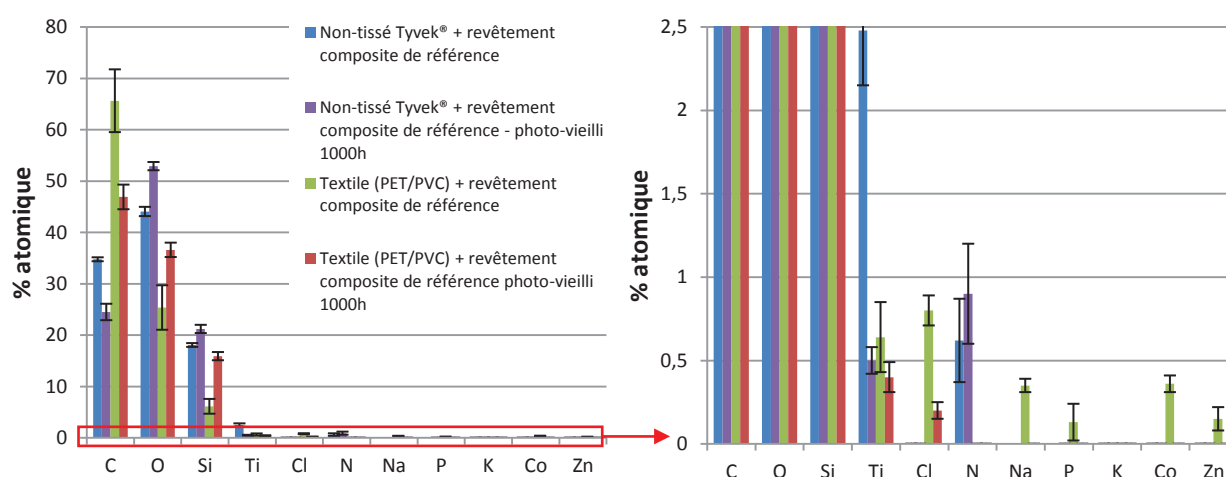


Figure III-59 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface des substrats organiques souples revêtus du revêtement composite, avant et après photo-vieillissement pendant 1000h

Dans la limite de sensibilité de la technique XPS (0,1 à 0,5 %at.), aucun autre élément n'a été détecté par rapport à ceux précédemment détectés en surface des substrats organiques souples revêtus avec le revêtement composite avant test de photo-vieillissement. Des variations dans les concentrations atomiques apparaissent après photo-vieillissement ; celles de carbone et de titane diminuent alors que celle de l'oxygène augmente. Pour le non-tissé revêtu et photovieilli la concentration atomique de titane diminue nettement (<1%at.).

Les décompositions des pics C1s, O1s et Si2p pour le revêtement composite déposé en surface du non-tissé Tyvek® et du textile PET/PVC puis photovieilli sont présentés en annexes (annexes C-26 et C-35). Les rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti ont été calculés et sont présentés dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 Rapport C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti issus des décompositions des pics XPS C1s et O1s après photovieillissement du revêtement composite déposé sur un substrat non-tissé Tyvek® ou sur un substrat textile (PET/PVC)

	C-Si/Si	O-Si/Si	O-Ti/Ti
Revêtement composite déposé sur un substrat non-tissé Tyvek® (après photovieillissement)	0,2 ± 0,0	2,0 ± 0,1	2,2 ± 0,4
Revêtement composite déposé sur un substrat textile (PET/PVC) (après photovieillissement)	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,9 ± 0,8

Les résultats présentés dans le Tableau III-16 indiquent que le revêtement composite, après photovieillissement lorsque celui-ci est déposé en surface du non-tissé, est modifié en surface avec la détection du silicium sous la forme SiO_2 et la forte diminution en liaison C-Si. Ces résultats corroborent de manière cohérente les observations FTIR (III-C. 4. 1. a)). Lorsque que le revêtement composite est déposé en surface du textile PET/PVC puis photovieilli, le calcul des rapports C-Si/Si, O-Si/Si et la décomposition du pic Si2p sont caractéristiques d'une contamination PDMS.

Les spectres ToF-SIMS sont aussi présentés en annexe (annexes C-25 et C-36). Le spectre ToF-SIMS en mode positif du substrat non-tissé revêtu avec le revêtement composite et photovieilli ne présente plus les suites de pics caractéristiques du revêtement composite (tels que précédemment identifiés - Tableau III-3). Le spectre ne présente pas non plus les pics caractéristiques du substrat non revêtu. Le revêtement composite n'est donc plus observé en surface et le substrat a subi des modifications importantes en surface. De plus, deux nouveaux pics sont détectés à $m/z = 419$ et 441 , et sont non identifiés. Un nouveau pic détecté à $m/z = 102,122$ pourrait correspondre à une contribution azotée en surface (sans doute l'ion $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2^+$ dont m/z exact = $102,116$). Par ailleurs, l'intensité normalisée du pic détecté à $m/z = 47,944$ correspondant à l'ion Ti^+ (m/z exact = $47,948$) est très faible, les nanoparticules de TiO_2 sont donc moins présentes en extrême surface après photovieillissement, ce qui est cohérent avec les résultats XPS.

En ce qui concerne le substrat textile PET/PVC revêtu avec le revêtement composite et photovieilli, le spectre ToF-SIMS en mode positif montre qu'il existe encore des séries de pics caractéristiques du revêtement composite (marqué par Δ). Néanmoins l'interprétation de ce spectre reste délicate car il existe une importante contamination au PDMS en surface révélée par la détection à intensité relativement élevée des pics détectés à $m/z = 73,045$ (correspondant à l'ion SiC_3H_9^+ ; m/z exact = $73,054$) ; $m/z = 147,063$ (correspondant à l'ion $\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_{15}\text{O}^+$; m/z exact = $147,078$) ; $m/z = 207,025$ (correspondant à l'ion $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_3^+$ dont m/z exact = $207,033$) ; $m/z = 221,033$ (correspondant à l'ion $\text{Si}_3\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_2^+$; m/z exact = $221,085$) et $m/z = 281,015$ (correspondant à l'ion $\text{Si}_4\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_4^+$; m/z exact =

281,067). Comme pour le non tissé revêtu et photovieilli, un pic d'intensité relativement importante est détecté à $m/z = 149,022$ correspondant à l'ion $C_8H_5O_3^+$, témoignant de la présence de phtalates en surface (caractéristique du substrat textile PET/PVC non revêtu).

Par ailleurs, les résultats des tests photocatalytiques (non présentés) ont montré que le photovieillissement inhibait les propriétés photocatalytiques du revêtement composite déposé sur les substrats industriels (textile et non-tissé Tyvek®). La faible présence de nanoparticules de TiO_2 détectées par XPS et ToF-SIMS en surface et les contaminations de surface sont alors corrélées à cette inhibition.

III-C. 4. 4 Discussions sur l'effet des tests de photovieillissement accéléré sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®)

Le test de photovieillissement accéléré appliqué sur le revêtement composite déposé sur les substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) consistait à irradier la surface à sec par des UV à une irradiance de 15 mW/cm^2 à 365 nm pendant plusieurs centaines d'heures.

Dans le cas du substrat textile, les résultats AT-FTIR ont montré que le revêtement composite protège le support PET/PVC de la photo-oxydation. Toutefois, les signatures caractéristiques du revêtement composite n'ont pas été détectées (confirmation de la faible épaisseur et de l'hétérogénéité du revêtement sur le substrat textile telle qu'observé par XPS et ToF-SIMS).

Dans le cas du substrat non-tissé Tyvek®, les images SEM montrent que les fibres sont dégradées après le test de photovieillissement accéléré. Toutefois, l'irradiation appliquée à la surface du substrat revêtu est 20 fois plus intense que le rayonnement UV provenant du soleil et perçu sur terre. Sachant que la durée du test est de 1000h, ce test représente une simulation d'une exposition du substrat revêtu aux rayonnements UV de soleil pendant 20 000 heures (plus de 2 ans). Dans le contexte d'application des non-tissés Tyvek® (pour des filtres principalement utilisés en intérieur), ce test est peu représentatif des conditions réelles de ce type de substrat. Par ailleurs, malgré la détérioration des fibres PE, les signatures caractéristiques du revêtement composite sont détectées par les analyses ATR-FTIR. Ces analyses ont également montré que les liaisons C-Si disparaissaient après le photovieillissement accéléré ce qui est confirmé par les résultats XPS et ToF-SIMS.

De plus, les caractérisations des propriétés photocatalytiques ont montré que le test de photovieillissement accéléré (irradiation à sec) inhibait l'efficacité photocatalytique du revêtement composite déposé sur substrats textile et non-tissé Tyvek®. Cette diminution de l'efficacité est

corrélée à la diminution de TiO_2 détecté en surface et à la présence de contamination (résultats XPS et ToF-SIMS).

III-C. 5 Conclusions sur le transfert industriel

Le revêtement composite synthétisé par le LC ne peut être utilisé comme dernière couche sur le papier non-tissé Tyvek®, car l'utilisation de solvants tels que l'éthanol lors de sa synthèse n'est pas envisageable dans la chaîne de production papetière. Néanmoins, il a été intéressant de montrer que le revêtement composite présentait une grande efficacité photocatalytique lorsqu'il était déposé sur ce type de substrat. Les caractérisations de surface SEM, XPS et ToF-SIMS ont montré que le revêtement était déposé de façon homogène sur le substrat non-tissé Tyvek®. Comme pour le substrat de silicium, le traitement UV permet d'augmenter l'efficacité photocatalytique du revêtement composite déposé sur le non-tissé Tyvek®. Toutefois, les tests de photovieillissement ont montré une dégradation des fibres PE lors d'une très longue irradiation à sec, confirmée par les analyses SEM, XPS et ToF-SIMS. Ce test apparaît toutefois peu représentatif des conditions d'utilisation (en intérieur).

Le dépôt sur un substrat textile constitué d'un support PET enduit PVC n'a pas été très concluant, car les analyses de surface ont permis de mettre en évidence un manque d'homogénéité du dépôt sur ce substrat. L'hydrophobicité initiale du substrat textile peut être à l'origine de la mauvaise accroche du revêtement composite. Par ailleurs, la pré-irradiation UV a eu pour effet négatif d'inhiber l'activité photocatalytique du revêtement composite.

Conclusions

Le partenaire LC a synthétisé un revêtement composite constitué de nanoparticules de TiO_2 P25 intégrées dans une matrice sol-gel hybride (réseau de silice intégrant des groupements méthyles apportant ainsi la flexibilité nécessaire pour une application sur substrats organiques souples tels que les textiles ou les papiers). Ce revêtement composite a été caractérisé via différentes techniques d'analyse de surface et un test photocatalytique depuis la phase de conception et d'optimisation sur substrat de silicium jusqu'à son application en surface des substrats organiques des industriels (textile et non-tissé Tyvek®).

La caractérisation des propriétés photocatalytiques du revêtement composite a été réalisée via l'étude de la variation de la concentration en acide formique (choisi comme polluant modèle) en solution aqueuse sous irradiation UV. Le revêtement composite déposé sur substrat de silicium est apparu efficace dans la dégradation de l'acide formique (avec une vitesse initiale de dégradation de l'acide formique de 0,8 ppm/min). Toutefois, en l'absence de polluant modèle, l'apparition de composés organiques dans la solution aqueuse lorsque ce revêtement composite était irradié sous UV a également été mis en évidence. Les caractérisations via les techniques d'analyses de surface (notamment XPS et ToF-SIMS) ont permis de justifier l'apparition de composés organiques en solution sous irradiation UV.

Sur base des caractérisations faites sur les nanoparticules de TiO_2 P25 ainsi que sur la matrice sol-gel hybride analysées indépendamment, des critères caractéristiques du revêtement composite déposé sur substrat de silicium ont pu être établis par XPS et ToF-SIMS. Pour ce qui concerne la technique XPS, les concentrations atomiques en carbone, oxygène, silicium et titane et l'analyse détaillée des déplacements chimiques ont permis de calculer les rapports C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti. Ces rapports sont caractéristiques de l'état de surface de la matrice sol-gel hybride (C-Si/Si et O-Si/Si) et des nanoparticules de TiO_2 (O-Ti/Ti). De plus, les résultats en mode positif des analyses ToF-SIMS ont présenté des suites de pics (avec des écarts réguliers en m/z) qui se sont révélées très caractéristiques de la matrice hybride (à base de SiO_x avec des groupements méthyles). Toutes les modifications en extrême surface du revêtement composite ont pu être mises en évidence par l'étude précise de ces séries de pics. Par ailleurs, le rapport d'intensités normalisées Ti^+/TiO^+ s'est avéré être un critère pertinent de suivi de l'état de l'environnement immédiat des nanoparticules de TiO_2 .

Ainsi, sur base de ces critères de suivi, il a été mis en évidence que sous irradiation UV, les liaisons organiques-inorganiques (liant les méthyles à la SiO_x) de la matrice sol-gel hybride du revêtement

composite étaient dégradées. La répétition des tests photocatalytiques a par ailleurs montré que la disparition de ces liaisons a permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique du revêtement composite. La disparition des groupements méthyles en surface du revêtement a probablement créé une porosité supplémentaire (microporosité) facilitant l'accès des polluants aux nanoparticules de TiO_2 .

Un traitement thermique à plus haute température et plus long que celui initialement appliqué en dernière étape de la synthèse du revêtement composite ($120^\circ\text{C}/20\text{h}$) avait été envisagé pour améliorer de la même façon les propriétés photocatalytiques. Toutefois, les résultats des caractérisations par les techniques d'analyse de surface (basés sur les critères de suivi précédemment établis sur un revêtement composite de référence) ont montré une modification de la structure chimique du revêtement composite en extrême surface. En XPS, les rapports C-Si/Si, O-Ti/Ti et O-Si/Si varient très peu mais des différences significatives ont été observées par ToF-SIMS. Les intensités normalisées des pics à m/z élevé caractéristiques du revêtement composite (séries de pics) diminuent après changement du traitement thermique traduisant un changement de la structure du revêtement en extrême surface. Les résultats des caractérisations des propriétés photocatalytiques ont prouvé que ces modifications n'étaient toutefois pas favorables à une augmentation de l'efficacité photocatalytique.

Un traitement sous UV en présence d'eau a alors été envisagé à la suite du traitement thermique optimal ($120^\circ\text{C}/20\text{h}$). Les résultats des caractérisations par les techniques d'analyse de surface et des propriétés photocatalytiques ont montré une amélioration des propriétés photocatalytiques du revêtement composite traité 27h sous UV grâce à la dégradation favorable de la partie organique de la matrice sol-gel hybride. Cette dégradation a été mise en évidence par la diminution du rapport XPS C-Si/Si, l'augmentation du rapport O-Si/Si (de 1,5 à 2) et la forte diminution des intensités normalisées des pics ToF-SIMS caractéristiques des liaisons organiques-inorganiques du revêtement (série de pics). Il a donc été possible par ce traitement final d'observer le même effet d'augmentation des propriétés photocatalytiques que lors du test photocatalytique. Le revêtement est stable car aucun relargage n'est observé sur ce produit final lors du test photocatalytique.

Les résultats des caractérisations par les techniques d'analyse de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) ont contribué, en complément du test photocatalytique, à l'optimisation du protocole de synthèse du revêtement composite. Ils ont permis de mettre en évidence la dégradation de la partie organique en surface du revêtement composite sous irradiation UV modifiant la porosité et favorisant ainsi l'accès des polluants aux nanoparticules de TiO_2 . Ce revêtement ainsi optimisé (traitement thermique et traitement UV) a été déposé en surface des substrats organiques (textile et non-tissé Tyvek®) et a

également présenté une efficacité photocatalytique optimale. Il a été breveté par les partenaires du projet impliqués dans sa conception^[17].

Références Bibliographiques

- [1] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li and R. Abe, "*What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179-182.
- [2] D. Gregori, Thèse: "*Revêtement photocatalytique pour substrats organiques souples*", Université Claude Bernard Lyon 1, (2014).
- [3] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie and M. S. El-Aasser, "*XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation*", *Langmuir*, 17 (2001) 2664-2669.
- [4] M. Aubin, Rapport de stage de master: "*Etude de la modification structurale d'une matrice hybride organique/minérale aux propriétés photocatalytiques - Analyse par ToF-SIMS*", Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [5] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli and C. J. Blomfield, "*A study of HMDSO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si_{2p} core level*", *Applied Surface Science*, 137 (1999) 179-183.
- [6] S. Roualdes, R. Berjoan and J. Durand, "*Si-29 NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*", *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 391-397.
- [7] G. Beamson and D. Briggs, "*High Resolution XPS of Organic Polymers: The Science ESCA300 Database*", Ouvrage publié par (1992).
- [8] L. A. O'Hare, B. Parbhoo and S. R. Leadley, "*Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials*", *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1427-1434.
- [9] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud and M. Langlet, "*Natural superhydrophilicity of sol-gel derivated SiO₂-TiO₂ composite films*", *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 41 (2006) 7650-7662.
- [10] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi and M. Harada, "*Characterization of Titanium-Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol*", *Journal of physical chemistry B*, 102 (1998) 5870-5875.
- [11] Y.-L. Lin, T.-J. Wang and Y. Jin, "*Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO₂ particles*", *Powder technology*, 123 (2002) 194-198.

- [12] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye and J. Rivory, "*SiO₂-TiO₂ interfaces studied by ellipsometry and x-ray photoemission spectroscopy*", *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 1922-1928.
- [13] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimknez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipé, J.-M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou, "*Spectroscopic characterization of quantum-Sized TiO₂ supported on silica : influence of size and TiO₂-SiO₂ interface composition*", *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 1484-1490.
- [14] T. Kondo and C. Sawatari, "*A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose*", *Polymer*, 31 (1996) 393-399.
- [15] J. Coates, In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd (2000), "*Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*", pp. 10815–10837.
- [16] L. P. Real and J.-L. Gardette, "*Ageing and characterisation of PVC-based compounds utilised for exterior applications in the building construction field: 1: Thermal ageing*", *Polymer testing*, 20 (2001) 779-787.
- [17] D. Grégori, C. Guillard, F. Chaput and S. Parola, "*Procédé de dépôt d'un revêtement photocatalytique, revêtements, matériaux textiles et utilisation en photocatalyse associés*", Brevet FR 13 53122 (2013)

Chapitre IV Apport des caractérisations des propriétés photocatalytiques et de l'analyse de surface dans l'élaboration de microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives

Sommaire

INTRODUCTION.....	201
PARTIE IV-A EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DU TiO_2 RECOUVERT D'UNE SILICE MESOPOREUSE.....	203
Introduction.....	203
IV-A. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques et par analyse de surface d'un dépôt de particules TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials)	204
IV-A. 1. 1 Caractérisation de surface d'un dépôt de particules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials).....	205
IV-A. 1. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials)	208
IV-A. 2 Influence du recouvrement par la silice mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2	211
IV-A. 2. 1 Protection de l'environnement organique autour du TiO_2 par la SiO_2 mésoporeuse	211
IV-A. 2. 2 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) en combinaison avec de la SiO_2 mésoporeuse.....	212
IV-A. 2. 3 Influence de l'épaisseur de la couche de SiO_2 mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials).....	214
PARTIE IV-B SYNTHESE DE MICROPARTICULES $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ PHOTOACTIVES.....	220
IV-B. 1 Choix de l'agent porogène	221
IV-B. 1. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction de l'agent porogène (échelle « R&D »).....	221
IV-B. 1. 2 Caractérisations par analyse de surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction de l'agent porogène.....	224
IV-B. 2 Influence du traitement thermique final	226
IV-B. 3 Synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives à l'échelle semi-industrielle	230
IV-B. 3. 1 Transposition du protocole développé à l'échelle « R&D ».....	230
IV-B. 3. 2 Optimisation du protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ à l'échelle semi-industrielle ..	236
IV-B. 3. 3 Discussion	238
PARTIE IV-C INTEGRATION DES MICROPARTICULES $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ SYNTHETISEES A L'ECHELLE SEMI-INDUSTRIELLE DANS LES LIANTS A LA SURFACE DES SUPPORTS ORGANIQUES SOUPLES	240
IV-C. 1 Choix d'un système liant	241
IV-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques.....	244
IV-C. 3 Caractérisation par analyse de surface	245
IV-C. 3. 1 Analyse SEM	246
IV-C. 3. 2 Analyse XPS	248
IV-C. 4 Conclusions	250

CONCLUSIONS.....	252
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	254

Introduction

Afin de conférer des propriétés photocatalytiques à des matériaux organiques, une seconde approche a été proposée dans le cadre du projet COMPHOSOL2 par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Elle consiste à intégrer des nanoparticules de TiO_2 dans des particules de taille micrométrique de silice mésoporeuse. Ces particules micrométriques mixtes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ devront être intégrées dans les liants constituant la couche superficielle des matériaux organiques proposés par les partenaires industriels du projet.

Dans cette partie du projet, le LCMCP, l'ISA, Science et Surface, l'IRCELYON, Pylote et le CTP ont travaillé en étroite collaboration. Le LCMCP est en charge de concevoir l'architecture des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. En collaboration avec l'IRCELYON et l'ISA, une étude en amont est réalisée pour valider le modèle de conception des microparticules développé par le LCMCP. Cette étude de validation est réalisée via l'élaboration de dépôts de couches minces (de TiO_2 et de SiO_2) sur des substrats de silicium.

Par la suite, Pylote (partenaire du projet COMPHOSOL2) est en charge de la synthèse à l'échelle semi-industrielle des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Les caractérisations de surface réalisées par l'ISA et Science et Surface d'une part et les caractérisations des propriétés photocatalytiques réalisées par l'IRCELYON d'autre part, ont pour objectif d'optimiser le protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives à échelle semi-industrielle.

L'intégration de ces particules photoactives dans les liants est ensuite réalisée par le CTP en surface des papiers pour plaque de plâtre et des non-tissés Tyvek® qui, pour rappel, sont les substrats organiques utilisés par le partenaire du projet Gerex. Dans l'industrie papetière, l'immobilisation de « charges » inorganiques en surface des supports papiers est généralement réalisée via l'utilisation d'un liant à faible fraction massique afin d'optimiser l'accessibilité à la surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ malgré la présence du liant. Un travail d'optimisation sur le choix et la fraction massique de liant est donc entrepris.

Tout au long de cette approche, les techniques de microscopie d'analyse de surface (SEM), de spectroscopie d'analyse de surface (XPS et ToF-SIMS) et les caractérisations des propriétés photocatalytiques ont été utilisées. La technique de microscopie SEM est un outil pertinent pour caractériser la forme et la taille des microparticules après synthèse tandis que les techniques de spectroscopies XPS et ToF-SIMS sont principalement utilisées pour caractériser la composition exacte en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avant et après intégration dans un liant et en surface des substrats organiques souples.

Dans ce travail, les propriétés photocatalytiques sont caractérisées selon différents tests. Le LCMCP a proposé de les caractériser à travers un test d'ellipsométrie *in situ* soit en utilisant un polluant modèle (acide laurique) soit en étudiant la dégradation d'une couche de PVC (vernis polymérique choisi comme environnement organique modèle des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). A l'IRCELYON, les caractérisations des propriétés photocatalytiques ont été réalisées à travers le test de dégradation de l'acide formique (choisi comme polluant modèle) déjà utilisé dans l'approche précédente (Chapitre III) et un test de dégradation du phénol (second polluant modèle choisi).

Les résultats des caractérisations de surface (composition en surface) et celles des propriétés photocatalytiques (variation de la concentration en polluant modèle) sont comparés depuis l'étude de validation jusqu'à l'immobilisation des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle semi-industrielle en surface des supports papiers et non-tissés.

Le chapitre IV est structuré de la façon suivante. La Partie IV-A présente les caractérisations de surface du dioxyde de titane utilisé dans cette approche du projet ainsi que les résultats de l'étude de validation du concept de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives. La Partie IV-B présente l'apport des caractérisations de surface ainsi que des tests photocatalytiques avec l'acide formique pour l'optimisation du protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ à l'échelle semi-industrielle. Enfin, la Partie IV-C concerne le choix du protocole d'immobilisation des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, intégrées dans les liants, en surface des substrats papiers et non-tissés et plus particulièrement l'apport des caractérisations de surface et des propriétés photocatalytiques.

Partie IV-A Efficacité photocatalytique du TiO_2 recouvert d'une silice mésoporeuse

Introduction

Comme déjà discuté, l'apport de propriétés photocatalytiques en surface de matériaux organiques nécessite de prendre en compte la protection du matériau vis-à-vis de l'activité photo-induite du photocatalyseur. Dans la littérature, la silice est largement employée à cet effet (I-A.5.3). C'est un matériau qui présente les avantages d'être inerte chimiquement, résistant mécaniquement et transparent aux UV. Par ailleurs, des études ont montré que la combinaison de la silice avec le TiO_2 n'inhibait pas son efficacité photocatalytique mais était susceptible de l'améliorer ^[1-3]. En effet, d'après la littérature, la silice permettrait une meilleure dispersion des nanoparticules de TiO_2 , une augmentation de la surface spécifique au voisinage du photocatalyseur et un accroissement de l'acidité de surface. Par ailleurs, l'augmentation des groupements hydroxyles en surface et ainsi l'augmentation du caractère hydrophile permettrait d'augmenter la concentration en polluants près du TiO_2 et d'accroître les propriétés autonettoyantes ^[4,5].

Dans le cadre de ce travail, la stratégie développée par le LCMCP consiste dès lors à intégrer des nanoparticules de TiO_2 dans des particules micrométriques de silice mésoporeuse. La silice mésoporeuse, de très grande surface spécifique, devrait jouer un rôle de protection du matériau organique vis-à-vis de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 tout en permettant grâce à sa porosité le contact des polluants présents dans les pores avec ces dernières.

Le schéma des différentes configurations de particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ envisagées par le LCMCP est exposé dans la Figure IV-1. La première configuration est la répartition de nanoparticules de TiO_2 dans une particule mésoporeuse de silice et la seconde configuration est une particule « core-shell » (ou « cœur-coquille ») composée d'un cœur de nanoparticules de TiO_2 entouré d'une coquille de silice mésoporeuse. Dans les deux configurations, l'idée est de recouvrir les nanoparticules de TiO_2 d'une silice mésoporeuse.

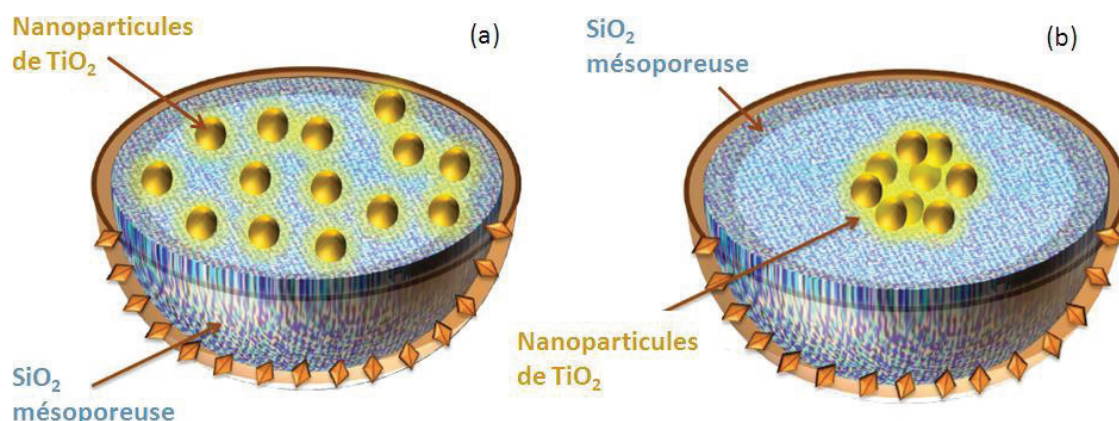


Figure IV-1 Schéma des configurations des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ envisagées par le LCMCP: (a) Dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans de la silice mésoporeuse ou (b) Cœur/coquille (ou Core-shell) avec un cœur de nanoparticules de TiO_2 entouré d'une coquille de silice mésoporeuse

Afin de confirmer le rôle de la silice mésoporeuse en tant que vecteur des polluants vers les particules de TiO_2 et son rôle de protection, une étude de validation du concept a été menée via des dépôts de couches de TiO_2 et de SiO_2 sur des substrats de silicium. En premier lieu, les propriétés photocatalytiques du TiO_2 (solution commerciale Nanostructured & Amorphous Materials – II-B.1.2) utilisés dans la conception des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ont été caractérisées. Dans cette partie de l'étude, la méthode de caractérisation des propriétés photocatalytiques par la dégradation de l'acide formique en solution aqueuse est comparée à la technique d'ellipsométrie *in situ* utilisée par le LCMCP. Par la suite, les propriétés photocatalytiques de la combinaison silice mésoporeuse/ TiO_2 ont été étudiées. Dans un premier temps, une étude a été menée par le LCMCP afin de mettre en évidence l'effet protecteur de la silice mésoporeuse. Sur un substrat de silicium, un assemblage de couches de TiO_2 , de SiO_2 mésoporeuse et d'une couche finale de vernis polymérique a été testé via le test d'ellipsométrie *in situ* permettant de suivre l'indice de réfraction des couches sous irradiation UV (II-C.2). Dans un second temps, une étude a été menée sur la dépendance des propriétés photocatalytiques en fonction de l'épaisseur de SiO_2 mésoporeuse en surface du TiO_2 .

IV-A.1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques et par analyse de surface d'un dépôt de particules TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials)

Comme indiqué dans le Chapitre II (II-B.1.2), le dioxyde de titane choisi par le LCMCP est une solution commerciale de chez Nanostructured & Amorphous Materials contenant des nanoparticules de TiO_2 , de diamètre inférieur à 10 nm et de structure cristallographique anatase, déjà dispersées en une solution aqueuse. Une couche de nanoparticules de TiO_2 a été déposée par dip-coating sur un substrat de silicium à partir de cette solution commerciale. La première étape a été de caractériser

les propriétés de surface de ce dépôt par SEM, XPS et ToF-SIMS. Par la suite, les propriétés photocatalytiques du TiO_2 ont été caractérisées, d'une part par la technique d'ellipsométrie *in situ* (LCMCP) et d'autre part via la dégradation de l'acide formique en solution (IRCELYON).

IV-A.1.1 Caractérisation de surface d'un dépôt de particules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials)

L'épaisseur du dépôt de TiO_2 a été estimée par des analyses SEM et par des mesures ellipsométriques. Les résultats des analyses SEM (en électrons secondaires) présentés dans la Figure IV-2 montrent que l'épaisseur du dépôt de nanoparticules de TiO_2 sur le substrat de silicium est de 132 ± 17 nm. De plus, même si les nanoparticules de TiO_2 sont difficilement discernables sur les images SEM, leur taille a pu être estimée à environ 15 nm de diamètre. Des mesures complémentaires par ellipsométrie (non illustrées) confirment que l'épaisseur du dépôt de TiO_2 est d'environ 135 nm.

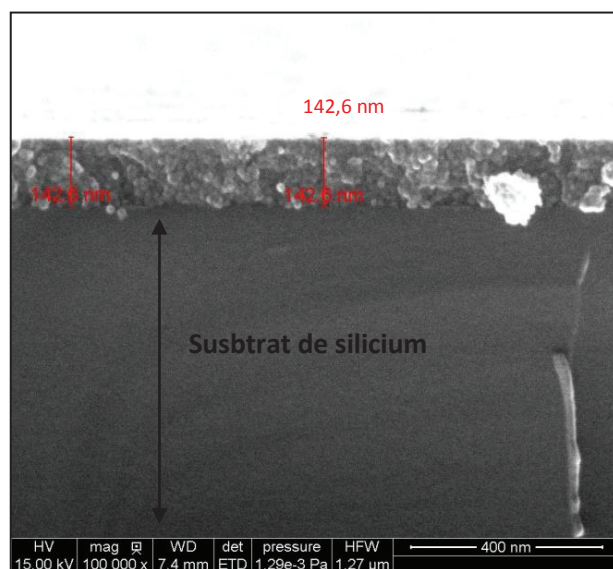


Figure IV-2 Image SEM (électrons secondaires) d'un dépôt de nanoparticules TiO_2 déposé par dip-coating à partir d'une solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials » sur substrat de silicium

De plus, la surface du dépôt de nanoparticules de TiO_2 a été caractérisée par les techniques XPS et ToF-SIMS. Les résultats XPS présentés dans la Figure IV-3 et le Tableau IV-1 indiquent que le dépôt de nanoparticules de TiO_2 est majoritairement composé en surface de carbone ($\approx 18\%$ at.), d'oxygène ($\approx 57\%$ at.) et de titane ($\approx 24\%$ at.) et présente une contamination de surface en azote et en silicium ($<1\%$ at.). De plus, la décomposition des pics $\text{C}1s$ et $\text{O}1s$ (avec une calibration du spectre XPS sur la composante C-C/C-H du pic $\text{C}1s$ à 284,8 eV), exposés en annexe D-1, ont permis de mettre en évidence la détection du titane sous la forme TiO_2 (résultat attendu). Par ailleurs, la position du pic

Si2p centré à 101,6 eV, permet de suggérer une faible contamination de la surface avec du PDMS (d'où un rapport %at.O/%at.Ti > 2).

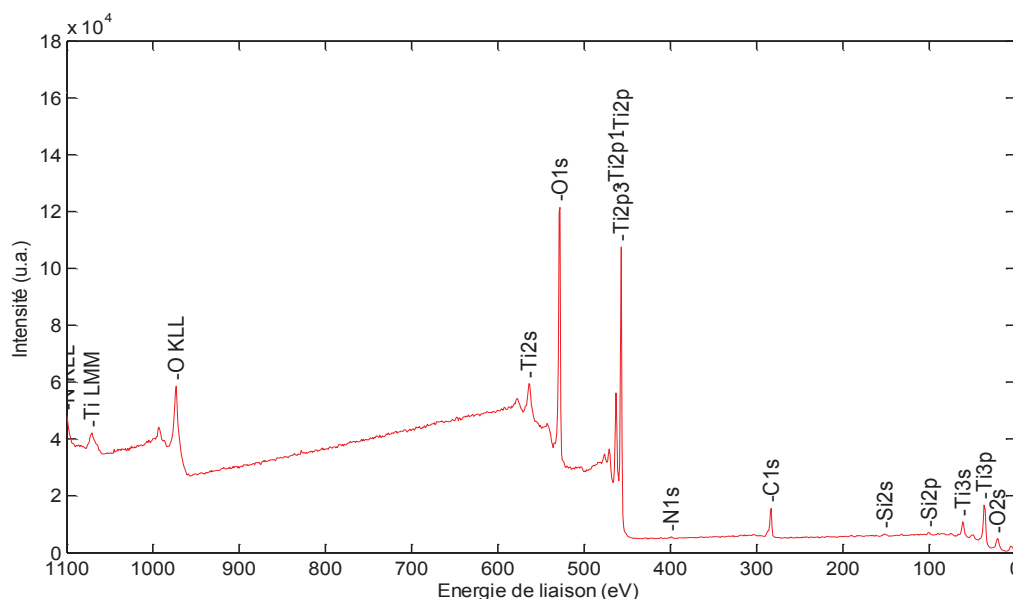


Figure IV-3 Spectre XPS général mesuré à la surface d'un dépôt de nanoparticules TiO₂ déposé par dip-coating à partir d'une solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials » sur substrat de silicium

Tableau IV-1 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface d'un dépôt de nanoparticules TiO₂ déposé par dip-coating à partir d'une solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials » sur substrat de silicium

Composition atomique relative (%at.)				
C	O	Si	Ti	N
18,2 (±0,6)	57,3 (±0,4)	0,3 (±0,2)	23,8 (±0,2)	0,4 (±0,2)

Des analyses complémentaires par ToF-SIMS ont été réalisées (spectres complets en Annexes D-2 et D-3). Les spectres ToF-SIMS en mode positif (Figure IV-4) et en mode négatif (Figure IV-5) présentent les signatures caractéristiques du dioxyde de titane avec, entre autres, la présence des pics détectés en mode positif à $m/z = 47,944$ correspondant à l'ion Ti^+ (m/z exact = 47,945) et $m/z = 63,935$ correspondant à l'ion TiO^+ (m/z exact = 63,943) et la présence des pics détectés en mode négatif à $m/z = 79,968$ correspondant à l'ion TiO_2^- (m/z exact = 79,938) et à $m/z = 96,936$ correspondant à l'ion TiO_3H^- (m/z exact = 96,940). Par ailleurs, le spectre en mode positif présente, entre autres, les pics détectés à $m/z = 22,982$, 38,952 et 40,951 correspondant respectivement aux ions Na^+ (m/z exact = 22,990), $^{39}\text{K}^+$ (m/z exact = 38,964) et $^{41}\text{K}^+$ (m/z exact = 40,962). En mode négatif, les pics détectés à $m/z = 45,996$ et 61,990 sont respectivement caractéristiques des ions NO_2^- (m/z exact = 45,993) et NO_3^- (m/z exact = 61,988) et les pics détectés à $m/z = 59,967$ et 76,966 sont respectivement caractéristiques des ions SiO_2^- (m/z exact = 59,967) et SiO_3H^- (m/z exact = 75,970). La technique ToF-

SIMS permet donc de confirmer les résultats XPS en montrant également la présence de silicium et d'azote en surface.

La caractérisation par analyse de surface permet de mettre en évidence la présence de dioxyde de titane en surface de ce dépôt de nanoparticules de TiO_2 sur un substrat de silicium. Le pourcentage atomique de titane observé est d'environ 13% at. le rapport d'intensité Ti^+/TiO^+ est égale à $2,0 \pm 0,2$. Ce rapport avait été défini dans le chapitre précédent comme un des indicateurs d'un changement d'environnement chimique autour des particules de TiO_2 (III-A.2.2) et sera à nouveau suivi. Enfin, l'analyse en extrême (XPS et ToF-SIMS) surface indiquent une faible contamination azotée et en PDMS.

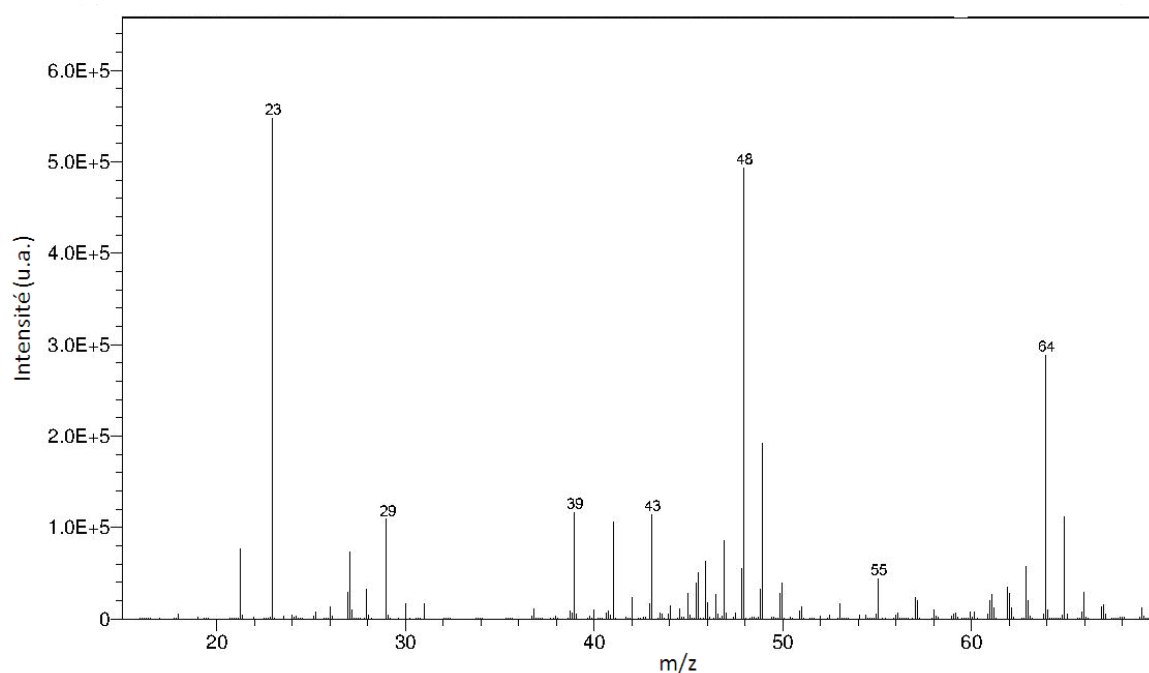


Figure IV-4 Spectre en mode positif ($m/z = 15-70$) d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 déposé par dip-coating à partir d'une solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials » sur substrat de silicium (spectre complet en annexe D-2)

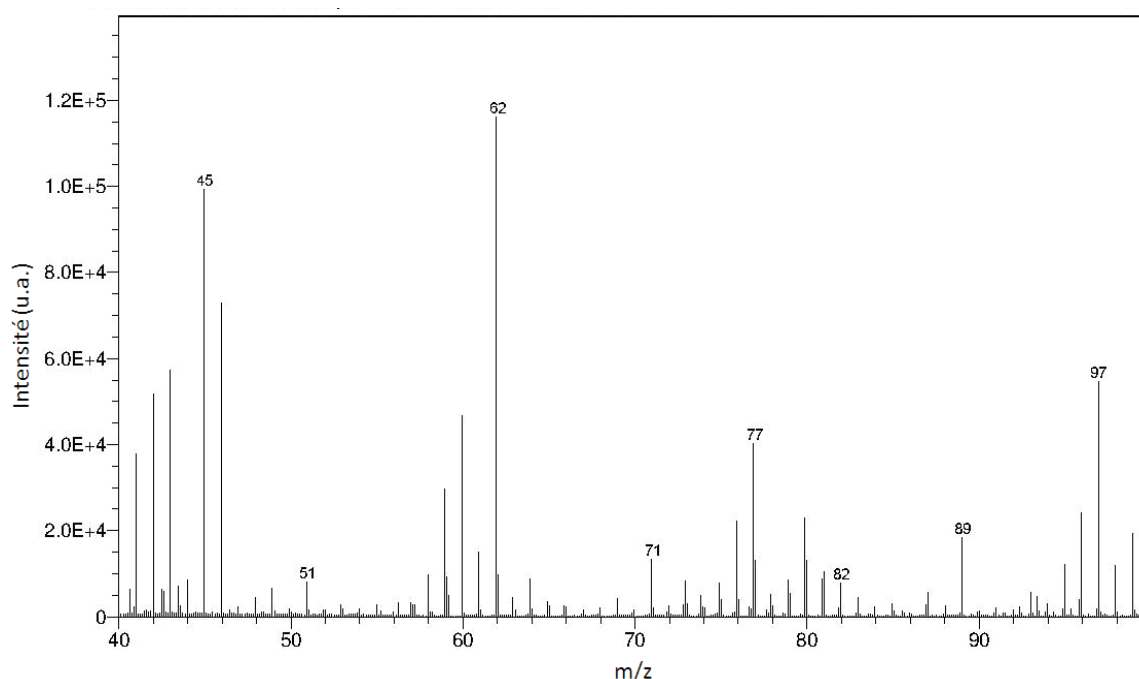


Figure IV-5 Spectre en mode négatif ($m/z = 40-100$) d'un dépôt de nanoparticules TiO_2 déposé par dip-coating à partir d'une solution commerciale « Nanostructured & Amorphous Materials » sur substrat de silicium (spectre complet en annexe D-3)

IV-A. 1. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials)

Par la suite, les propriétés photocatalytiques du dépôt de nanoparticules de TiO_2 (solution Nanostructured & Amorphous Materials) sur substrat de silicium ont été caractérisées selon deux tests différents. Le premier test, mis en place et réalisé par le LCMCP, utilise la technique d'ellipsométrie in situ (II-C.2). Le test consistait à déposer une couche mince de vernis polymérique (PVC) d'environ 30 nm d'épaisseur en surface d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 (≈ 150 nm d'épaisseur) et de suivre la variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de cette couche de vernis en fonction du temps d'irradiation UV (Figure IV-6). Le vernis polymérique PVC a été choisi comme modèle d'un environnement organique dans lequel devraient être intégrées les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (et qui serait donc potentiellement en contact avec le TiO_2).

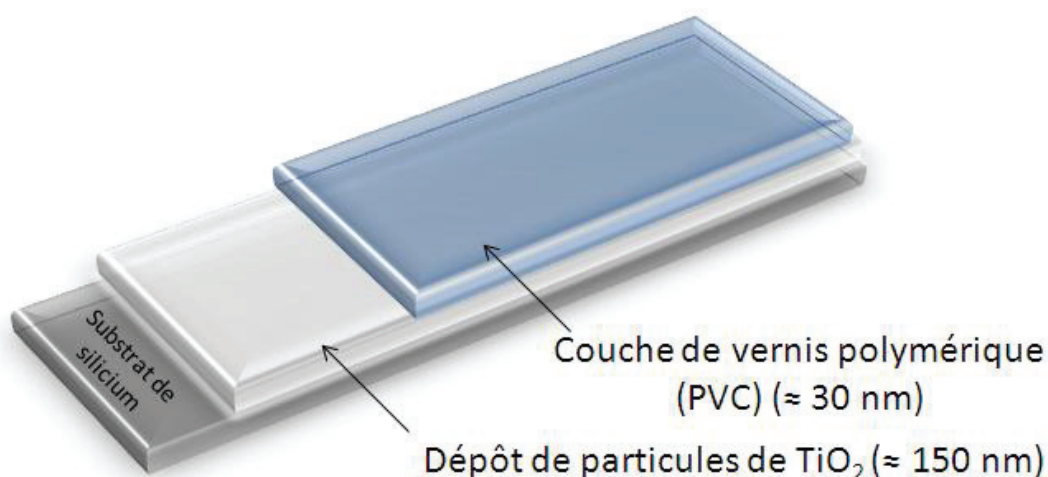


Figure IV-6 Schéma d'une couche de vernis polymérique (PVC) (≈ 30 nm) déposée par dip-coating en surface du dépôt de nanoparticules de TiO_2 (≈ 150 nm) (Nanostructured & Amorphous) sur un substrat de silicium

Les résultats des tests de caractérisation des propriétés photocatalytiques obtenus par technique d'ellipsométrie *in situ* sont présentés dans la Figure IV-7.

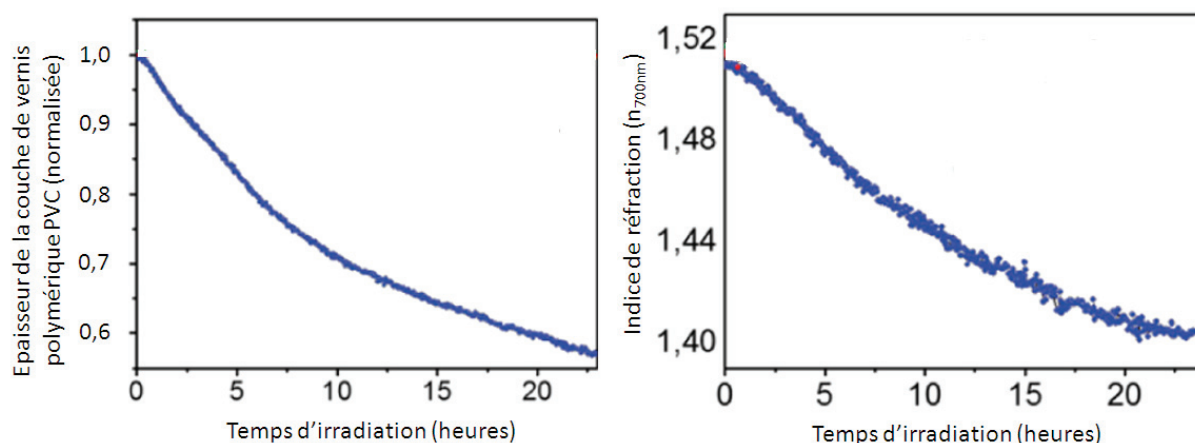


Figure IV-7 Suivi de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (à 700 nm) en fonction du temps d'irradiation UV d'une couche de vernis polymérique (PVC) (≈ 30 nm) déposée par dip-coating en surface d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (≈ 150 nm) (Nanostructured & Amorphous) sur un substrat de silicium

Les résultats indiquent qu'après 24 heures d'irradiation UV, l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche de vernis polymérique déposée en surface du dépôt de particules de TiO_2 diminuent (l'épaisseur diminue d'environ 50% et l'indice de réfraction diminue de 1,52 à 1,40). La diminution de l'indice de réfraction peut témoigner de la création de défauts dans la couche de vernis polymérique (PVC) due à sa dégradation par les espèces actives formées en surface du dépôt de particules de TiO_2 . Il est par ailleurs également possible que les espèces actives aient diffusé au sein de la couche de vernis via la présence de défauts déjà existants (fissures, pores, etc.). Un test par ellipsométrie *in situ* « témoin » a également été réalisé afin de suivre les variations de l'indice de réfraction et l'épaisseur

d'une couche de vernis polymérique (PVC) déposé sur substrat de silicium sans le dépôt de nanoparticules de TiO_2 . Les résultats de ce test témoin ont montré que ni l'épaisseur de la couche de vernis polymérique ni son indice de réfraction ne variaient avec le temps d'irradiation UV. Ces résultats confirment qu'en contact direct avec un dépôt de nanoparticules de TiO_2 , la couche de vernis polymérique est dégradée sous irradiation UV^[6].

Le second test utilisé pour caractériser les propriétés photocatalytiques du dépôt de particules de TiO_2 est celui déjà utilisé pour l'autre approche du projet présenté dans le Chapitre III. Ce test consiste à suivre la dégradation de l'acide formique en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV en présence du dépôt de nanoparticules de TiO_2 sur substrat de silicium. L'acide formique étant un composé organique ne formant pas d'intermédiaires lors de sa dégradation photocatalytique, le suivi de sa concentration au cours du temps d'irradiation UV permet de déterminer les propriétés photocatalytiques du dépôt de nanoparticules de TiO_2 . Les résultats de ce test, présentés dans la Figure IV-8, montrent que la vitesse de dégradation de l'acide formique en présence de ce dépôt est de 0,24 ppm/min.

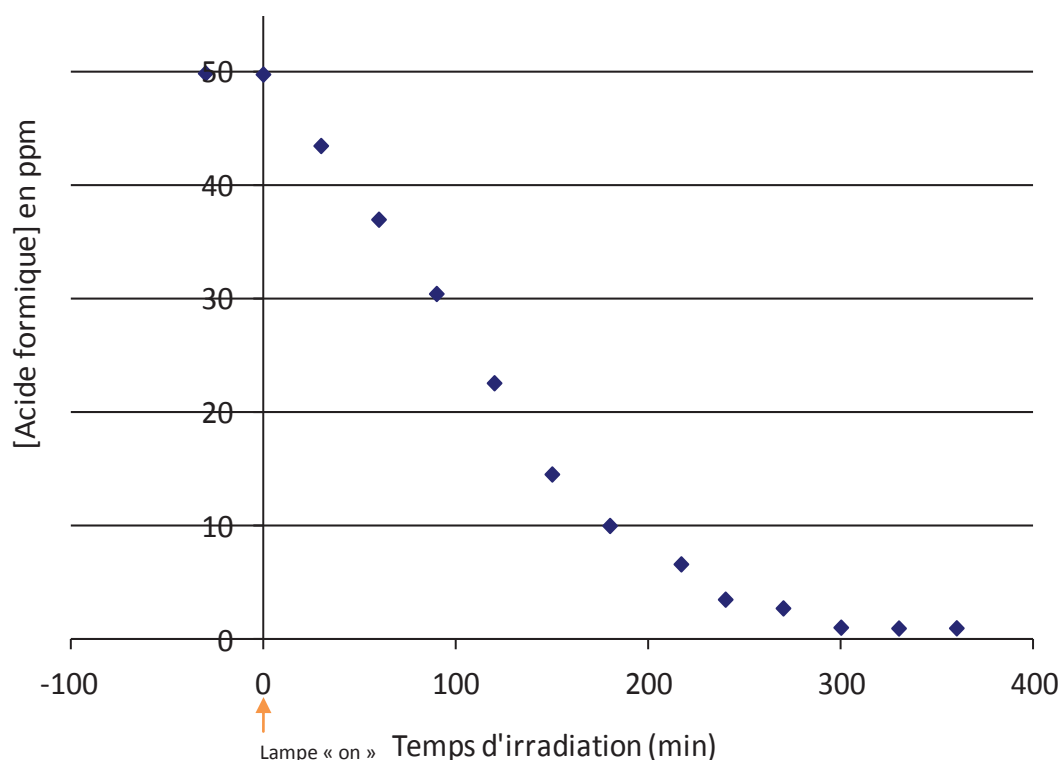


Figure IV-8 Variation de la concentration en acide formique sous irradiation en présence du dépôt de nanoparticules de TiO_2 (≈ 150 nm) (Nanostructured & Amorphous) sur un substrat de silicium

La solution de nanoparticules de TiO_2 utilisée dans cette étude (solution commerciale Nanostructured & Amorphous Materials) a été déposée en couche mince sur un substrat de silicium puis a été caractérisée par analyse de surface. Les résultats des caractérisations ont montré la

présence de faibles contaminations de surface (dont du PDMS, etc.). Ses propriétés photocatalytiques ont été déterminées par la méthode d'ellipsométrie *in situ* développée par le LCMCP puis par un test en phase aqueuse (test avec l'acide formique comme polluant modèle déjà utilisé dans le chapitre III). Ces deux méthodes de caractérisations sont très différentes (milieu du test, intensités de l'irradiation, etc. – cf II-C) mais prouvent que sous irradiation UV, le dépôt de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous) dégrade tout environnement organique en contact direct avec ce dernier. Ce résultat attendu justifie l'utilisation de la silice pour protéger l'environnement organique (liant) dans lequel seront introduites les nanoparticules de TiO_2 tout en assurant une activité photocatalytique grâce à sa mésoporosité.

IV-A. 2 Influence du recouvrement par la silice mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2

IV-A. 2. 1 Protection de l'environnement organique autour du TiO_2 par la SiO_2 mésoporeuse [6]

Un dépôt constitué de plusieurs couches minces a été élaboré par le LCMCP afin de démontrer l'effet protecteur de la silice (Figure IV-9). Ce dépôt est constitué d'une couche de nanoparticules de TiO_2 élaboré, comme précédemment, par dip-coating à partir d'une solution commerciale Nanostructured & Amorphous Materials et d'une couche de silice mésoporeuse synthétisée par chimie sol-gel à partir d'un précurseur (TEOS), d'un solvant (éthanol/ H_2O) et d'un agent porogène (CTAB) (cf Chapitre II).

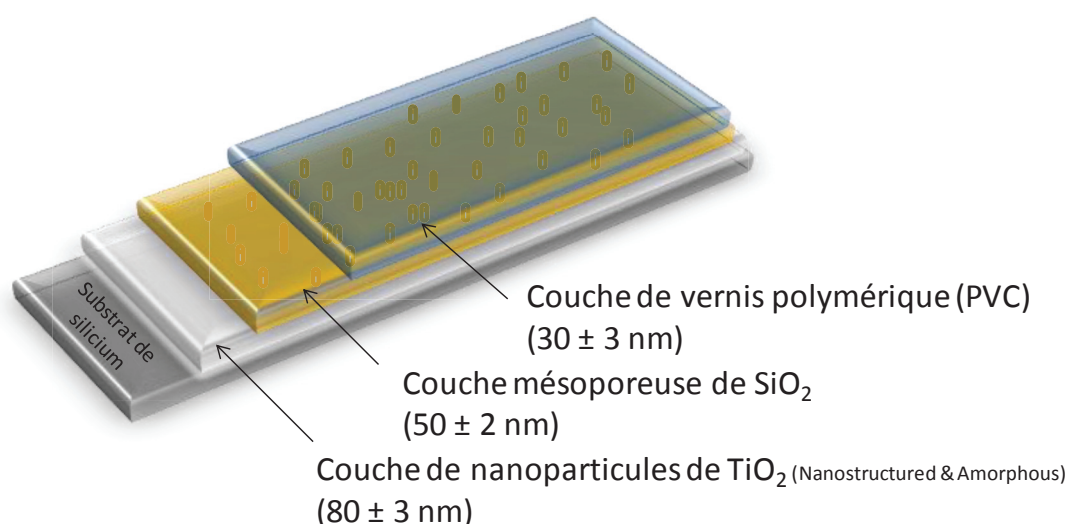


Figure IV-9 Schéma du système de couches minces élaboré par le LCMCP afin de démontrer l'effet protecteur de la silice mésoporeuse

L'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO_2 a été estimée à 80 ± 3 nm tandis que les épaisseurs des couches de silice mésoporeuse et de vernis PVC ont respectivement été estimées à 50

± 2 nm et 30 ± 3 nm (épaisseurs obtenues via des analyses SEM effectuées par le LCMCP). Les résultats du test d'ellipsométrie *in situ* ont montré que ni l'épaisseur ni l'indice de réfraction de la couche de vernis ne variaient sous irradiation UV^[6] contrairement à ce qui avait été observé sans la silice mésoporeuse (IV-A. 1. 2). Ceci confirme que la silice permet bien de protéger l'environnement organique dans lequel sont introduites les particules de TiO₂.

IV-A. 2. 2 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials) en combinaison avec de la SiO₂ mésoporeuse^[6]

Les propriétés photocatalytiques d'un dépôt de nanoparticules de TiO₂ recouvert d'une couche mésoporeuse de silice ont été étudiées. Pour cela, une couche mince de nanoparticules de TiO₂ (80 ± 8 nm d'épaisseur) et une couche de SiO₂ mésoporeuse (50 ± 10 nm d'épaisseur) ont été déposées sur un substrat de silicium tel qu'illustré dans la Figure IV-10-(a). Par ailleurs, un autre échantillon a été préparé en recouvrant le substrat de silicium de la seule couche de silice mésoporeuse, tel qu'illustré dans la Figure IV-10-(b). Les propriétés photocatalytiques du dépôt de nanoparticules de TiO₂ mis en contact avec une couche de silice mésoporeuse ont été caractérisées par la technique d'ellipsométrie *in situ*. Dans l'étude précédente, l'effet protecteur de la silice avait été démontré par l'application d'une couche de vernis polymérique en surface de la silice considéré comme environnement organique immobile modèle. Dans cette étude, c'est l'acide laurique qui a été choisi par le LCMCP comme polluant modèle mobile. Les couches de nanoparticules de TiO₂ et de SiO₂ mésoporeuse ont alors été imprégnées d'acide laurique (par trempage) et la variation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches ont été suivis en fonction du temps d'irradiation UV.

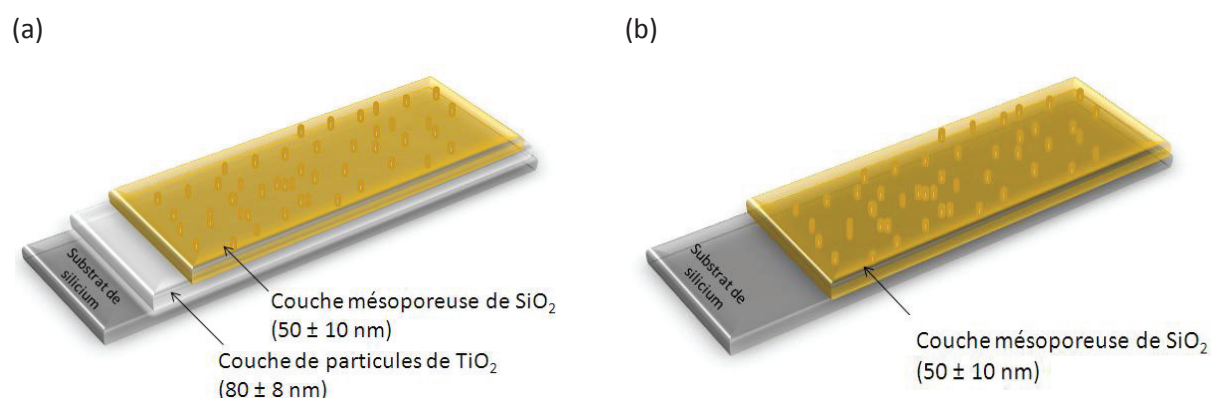


Figure IV-10 (a) Schéma d'un système comportant une couche de nanoparticules de TiO₂ (80 ± 8 nm) (Nanostructured & Amorphous Materials) sous une couche de silice mésoporeuse (50 ± 10 nm) déposée par dip-coating sur un substrat de silicium et (b) Schéma d'un système témoin comportant une couche de SiO₂ mésoporeuse (50 ± 10 nm) déposée par dip-coating sur un substrat de silicium

Les résultats de ces analyses sont illustrés dans la Figure IV-11.

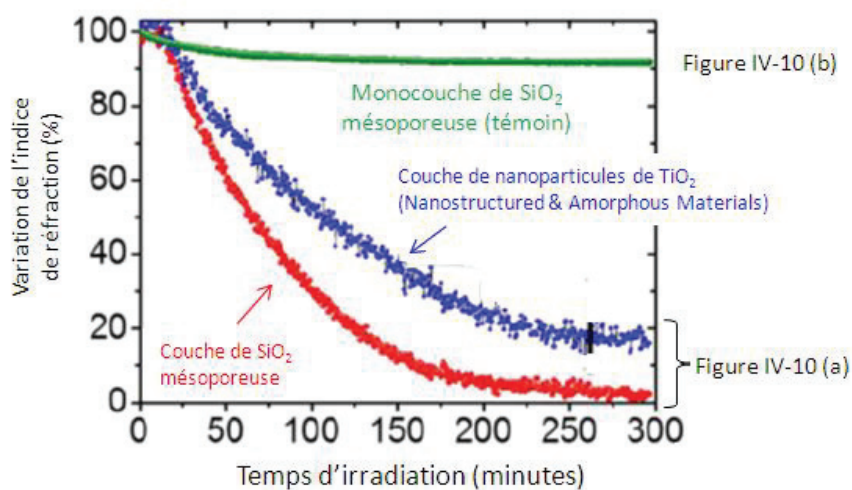


Figure IV-11 Variation de l'indice de réfraction avec le temps d'irradiation UV du système multicouches (couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) sous une couche de SiO_2 mésoporeuse) et comparaison avec un système constitué uniquement de la couche de SiO_2 mésoporeuse (témoin)

Dans un premier temps, la variation de l'indice de réfraction avec le temps d'irradiation UV a été déterminée pour le système témoin constitué uniquement de la couche de SiO_2 mésoporeuse déposée sur un substrat de silicium. Avant irradiation, l'indice de réfraction révèle que la porosité de la couche de silice est occupée par l'acide laurique (augmentation de l'indice de réfraction de 1,20 à 1,45 après imprégnation d'acide laurique). Après 300 minutes d'irradiation UV, l'indice de réfraction de la couche de silice mésoporeuse « témoin » (courbe verte) est resté constant en fonction du temps d'irradiation UV, ce qui indique qu'il n'y a aucune variation de la concentration d'acide laurique présent dans les pores de la silice mésoporeuse sans la présence du dépôt de nanoparticules de TiO_2 . Par contre, pour le système multicouches, les indices de réfraction des couches de nanoparticules de TiO_2 (courbe bleue) et de SiO_2 (courbe rouge) mésoporeuse ont diminué sous irradiation UV jusqu'à atteindre la valeur correspondant au cas sans acide laurique. Ces observations suggèrent que la dégradation de l'acide laurique est uniquement due à la présence de nanoparticules de TiO_2 et non à un phénomène photochimique.

Il apparaît clairement que les espèces organiques mobiles (acide laurique) présentes dans la couche de nanoparticules de TiO_2 sont décomposées mais également celles présentes dans la silice mésoporeuse. Les résultats des tests d'ellipsométrie *in situ* indiquent alors qu'il existe un phénomène de diffusion se traduisant par un flux d'espèces organiques présentes dans la couche de silice mésoporeuse vers la couche de nanoparticules de TiO_2 .

Par ailleurs, il peut donc être supposé que la dégradation des polluants adsorbés dans la porosité de la silice jusqu'à la surface des nanoparticules de TiO₂ serait dépendante de l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse. C'est pourquoi une étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO₂ mésoporeuse sur l'activité photocatalytique du dépôt de nanoparticules de TiO₂ a été menée.

IV-A. 2. 3 Influence de l'épaisseur de la couche de SiO₂ mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials)

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO₂ mésoporeuse sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO₂, une étude a été menée au sein de l'IRCELYON sur la dégradation de l'acide formique en solution (II-B.2) en présence d'une série de dépôts constitués d'une couche de nanoparticules de TiO₂ (d'épaisseur fixe) et de couches de SiO₂ mésoporeuse (d'épaisseur variable) (Figure IV-10 – (a)) déposées sur des substrats de silicium. La description des dépôts constituant cette série est proposée dans le Tableau IV-2. L'objectif était de synthétiser des dépôts avec une couche de nanoparticules de TiO₂ d'épaisseur fixe d'environ 75 nm et avec une couche de SiO₂ mésoporeuse avec des épaisseurs de l'ordre de 20, 70 et 120 nm. Les valeurs dans le Tableau IV-2 correspondent aux épaisseurs des couches de nanoparticules de TiO₂ et de SiO₂ mésoporeuse obtenues à partir d'analyses SEM (présentées en annexe B-4).

Tableau IV-2 Epaisseurs (estimées par SEM) des dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO₂ mésoporeuse

Sur substrat de silicium	Epaisseur de la couche de nanoparticules de TiO ₂ (nm)	Epaisseur de la couche de SiO ₂ mésoporeuse (nm)
Dépôt A	86 ± 2	30 ± 5
Dépôt B	125 ± 20	45 ± 3
Dépôt C	81 ± 2	105 ± 3

Le Tableau IV-2 montre que les épaisseurs (estimées par SEM) des couches de SiO₂, obtenues d'après les résultats des analyses SEM, sont en réalité de 30, 45 et 105 nm et que l'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO₂ du dépôt B est plus grande que celles des dépôts A et C alors que, dans cette série, l'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO₂ était sensée inchangée.

Les variations de concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation en présence des trois dépôts de SiO₂ sur TiO₂ sont représentées dans la Figure IV-12.

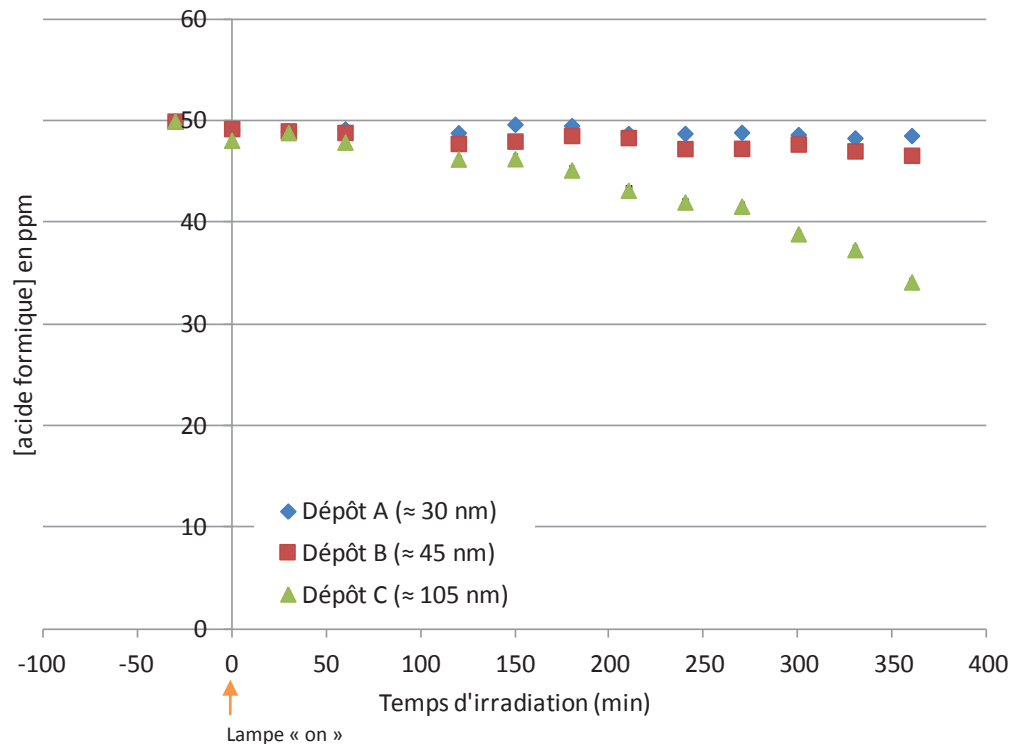


Figure IV-12 Variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV de dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO_2 mésoporeuse d'épaisseur variable (environ 30, 45 et 105 nm)

En présence d'une couche de SiO_2 mésoporeuse d'environ 105 nm d'épaisseur (dépôt C), la proportion d'acide formique dégradée est plus importante que celle observée avec une épaisseur d'environ 30 nm (dépôt A). Ce résultat n'est pas dû à un relargage de nanoparticules de TiO_2 en solution (il a été vérifié qu'aucune particule n'était observée en solution au cours du test photocatalytique).

Afin d'expliquer cette observation, une première hypothèse a été de considérer que la couche de silice se comporterait comme une éponge ; elle se remplirait de polluant (acide formique) par les pores, et une fois ce polluant arrivé en contact avec les nanoparticules de TiO_2 , il serait dégradé. Donc plus la couche serait épaisse, plus il y aurait de polluants organiques dégradés. Or, pendant la période à l'obscurité (entre -30 et 0 minutes sur le graphique représenté à la Figure IV-12), la variation de la concentration en acide formique est très faible, voire nulle. L'épaisseur de la couche de silice n'augmente donc pas l'adsorption de l'acide formique.

Cette couche de silice mésoporeuse se comporterait alors plutôt comme une cage, permettant à l'acide formique de s'infiltrer par les pores mais limitant le phénomène de désorption du polluant en surface des nanoparticules de TiO_2 et favorisant sa dégradation.

Afin de vérifier la pertinence de cette hypothèse, une autre série de dépôts avec des épaisseurs variables de silice mésoporeuse a été élaborée par le LCMCP puis testée avec l'acide formique mais également dans le phénol à l'IRCELYON. Le choix du phénol comme autre polluant modèle s'est justifié par le fait que, contrairement à l'acide formique, sa dégradation photocatalytique menait à la formation de composés intermédiaires (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) identifiables lors de l'analyse HPLC au cours du test (II-C.1.3). Ainsi l'apparition de ces composés intermédiaires confirmerait que la diminution de la concentration en phénol au cours du temps d'irradiation UV serait due à sa dégradation et non seulement à son adsorption dans la couche mésoporeuse de silice.

La seconde série est constituée de quatre dépôts sur substrats de silicium composés d'une couche de nanoparticules de TiO₂ (dont l'épaisseur devrait être de 85 ± 5 nm) et d'une couche de silice mésoporeuse dont les épaisseurs devraient être de 10, 50, 100 et 195 nm. Cette série est décrite dans le Tableau IV-3. Les épaisseurs dans le Tableau IV-3 ont été estimées à partir des images SEM présentées en annexe B-5.

Tableau IV-3 Epaisseurs (estimées par SEM) des dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO₂ mésoporeuse

Sur substrat de silicium	Epaisseur de la couche de nanoparticules de TiO ₂ (nm)	Epaisseur de la couche de SiO ₂ mésoporeuse (nm)
Dépôt D	92 ± 3	10 ± 1
Dépôt E	94 ± 2	45 ± 3
Dépôt F	91 ± 3	120 ± 1
Dépôt G	87 ± 5	168 ± 4

Les résultats des tests photocatalytiques dans l'acide formique réalisés sur cette seconde série sont présentés dans la Figure IV-13. Ils montrent que la tendance observée est grosso modo confirmée. En effet, la proportion d'acide formique dégradée après 360 min d'irradiation augmente avec l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse. Néanmoins, cette proportion est très faible, elle au maximum de l'ordre de 5%. Entre les deux séries, il n'existe donc pas de relation de proportionnalité directe entre la quantité de polluant dégradé après 360 min d'irradiation UV et l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse.

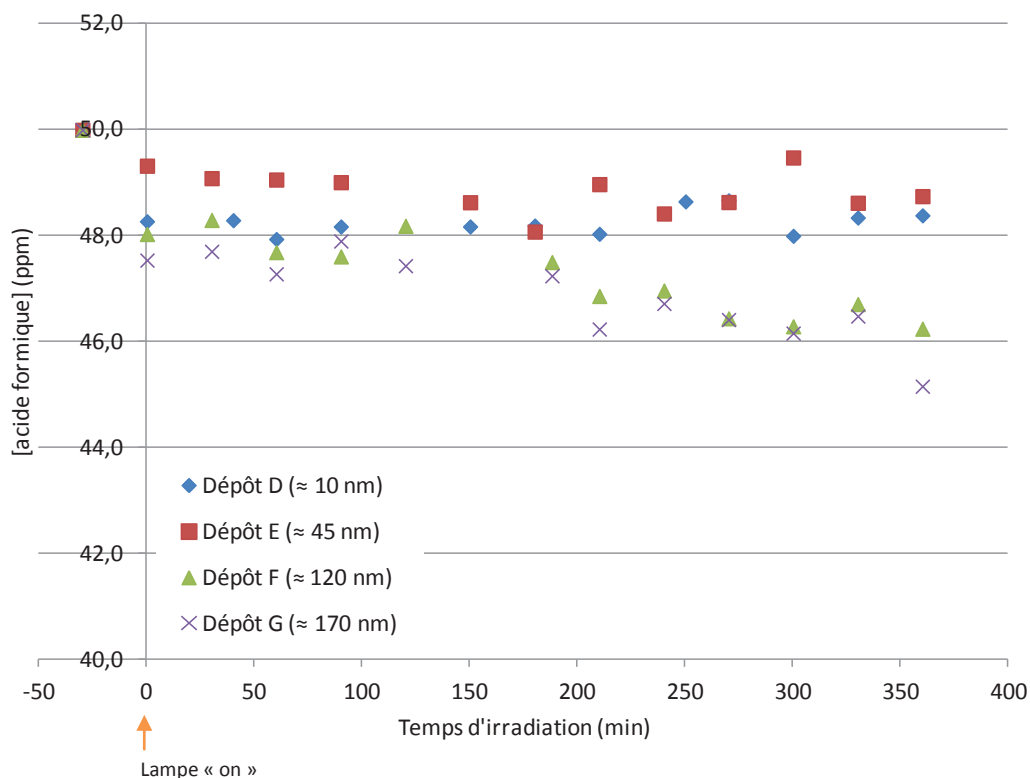


Figure IV-13 Variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV de dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO_2 mésoporeuse d'épaisseur variable (environ 10, 45, 120 et 170 nm)

Les résultats des tests de dégradation du phénol sont exposés dans la Figure IV-14 et la Figure IV-15. La Figure IV-14 représente la variation de la concentration en phénol en fonction du temps d'irradiation et en fonction de l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse. La Figure IV-15 représente la variation de la concentration des intermédiaires formés lors de la dégradation photocatalytique du phénol (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) en fonction du temps d'irradiation et en fonction de l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse.

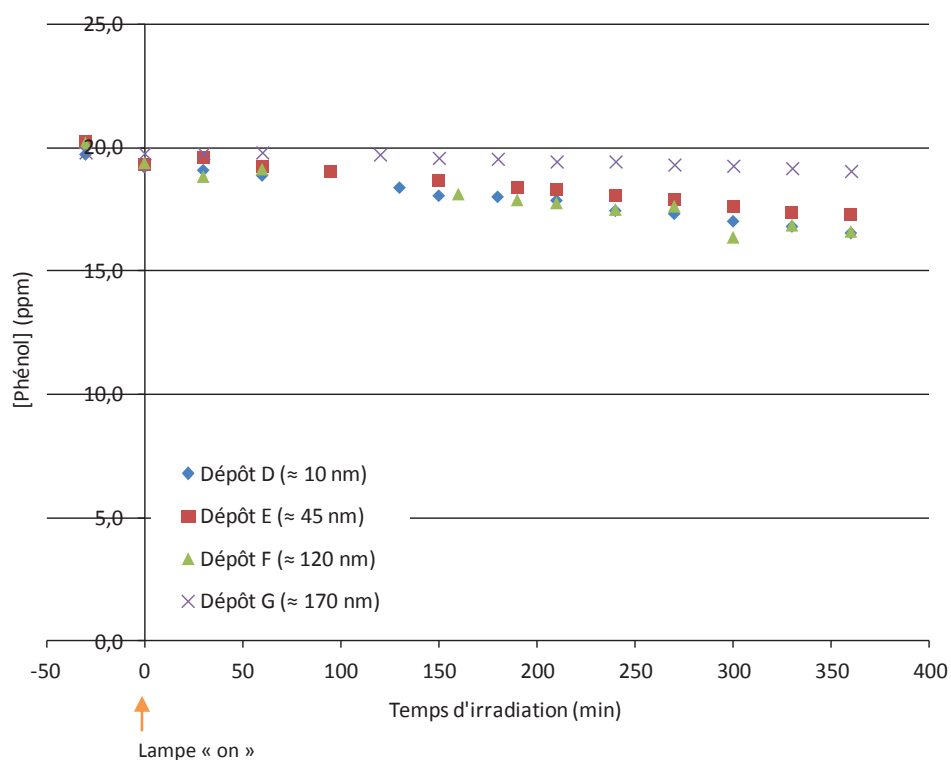


Figure IV-14 Variation de la concentration en phénol en fonction du temps d'irradiation UV de dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) sous une couches de SiO_2 mésoporeuse d'épaisseur variable (environ 10, 45, 120 et 170 nm)

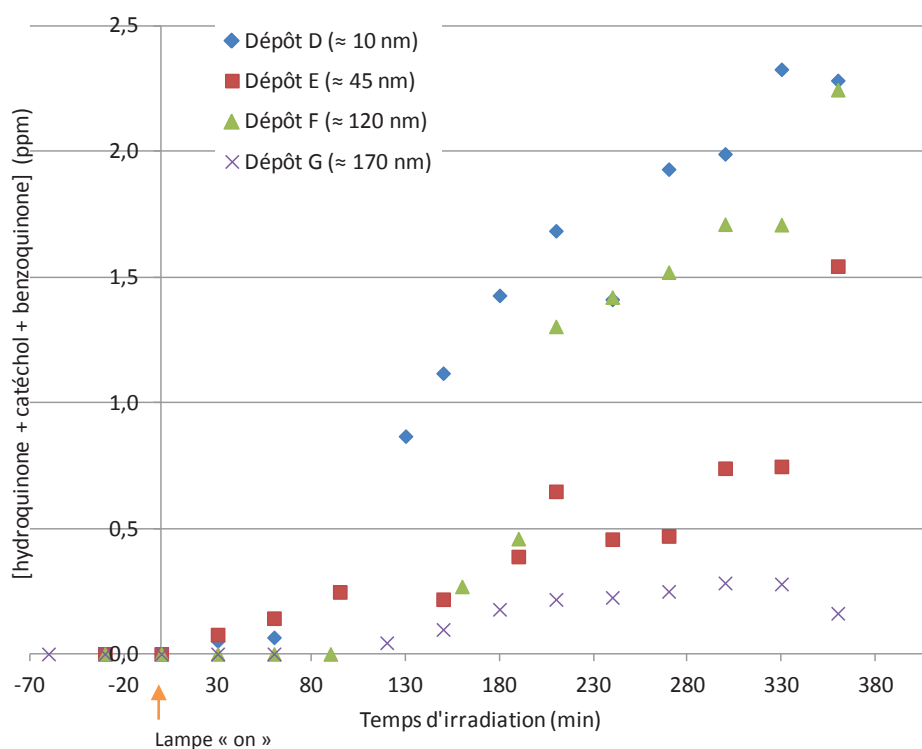


Figure IV-15 Variation de la concentration des intermédiaires de réaction (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) en fonction du temps d'irradiation UV de dépôts sur substrats de silicium constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials) et d'une couche de SiO_2 mésoporeuse d'épaisseur variable (10, 45, 120 et 170 nm)

Bien que la dégradation du phénol soit quantitativement faible, elle est visualisable sur la Figure IV-15 et est confirmée par la formation d'intermédiaires de réactions (identifiés comme étant l'hydroquinone, le catéchol et la benzoquinone). Ces résultats prouvent l'accessibilité du polluant à la surface des nanoparticules de TiO_2 . Cependant la vitesse de dégradation du phénol semble diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse, ce qui est également confirmé par la plus faible proportion de composés intermédiaires formés pour l'épaisseur la plus importante (dépôt G).

Ces résultats permettent donc de confirmer l'accessibilité du polluant à la surface des particules de TiO_2 à travers la silice mésoporeuse mais l'influence de l'épaisseur de la couche de silice mésoporeuse n'est pas clairement établie ainsi que le mécanisme permettant de décrire l'influence précise de la silice sur les propriétés photocatalytiques.

L'étude de validation menée en amont de la synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, a permis de confirmer l'intérêt de la silice mésoporeuse. La silice permet de protéger l'environnement organique dans lequel les nanoparticules de TiO_2 seront introduites tout en permettant une efficacité photocatalytique grâce à sa mésoporosité. Les résultats de caractérisation des propriétés photocatalytiques ont montré que les polluants avaient accès à la surface du TiO_2 via la silice mésoporeuse mais n'ont pas suffi à clarifier l'influence de l'épaisseur de cette silice sur l'activité photocatalytique et donc le mécanisme en jeu (effet « cage »?).

Partie IV-B Synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives

Sur base de l'étude de validation avec des couches déposées sur substrats de silicium, il a été démontré que la silice mésoporeuse recouvrant les nanoparticules de TiO_2 permettait de protéger l'environnement organique fixe autour du système $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ tout en assurant l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 à l'égard des polluants organiques mobiles grâce à la mésoporosité de la silice.

Par la suite, des essais de production de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ont été pris en charge par Pylote, partenaire du projet. Dans ce contexte, différentes campagnes de production de microparticules ont été réalisées. Des productions à l'échelle « R&D » (recherche et développement) correspondent à la synthèse de quelques grammes par jour de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ tandis que les productions à échelle semi-industrielle correspondent à la synthèse de quelques centaines de grammes par jour de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Le protocole de synthèse développée par Pylote sur base du concept validé par le LCMCP est décrit dans la Figure IV-16.

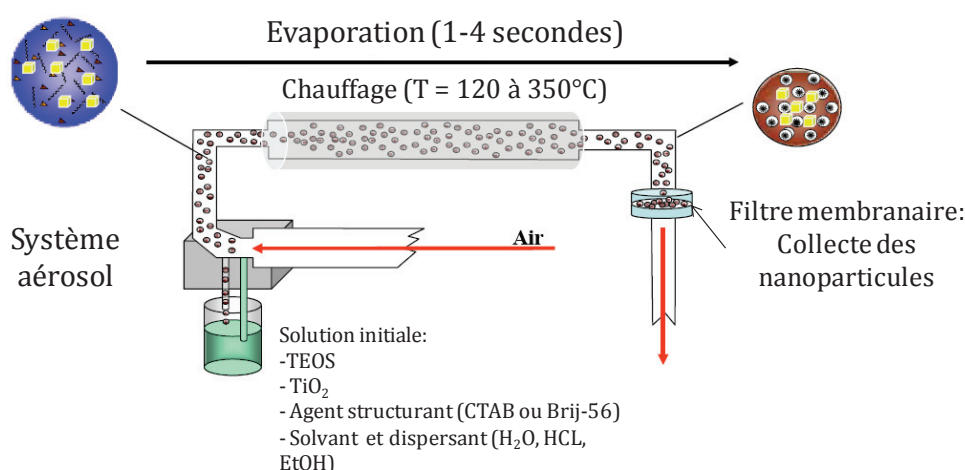


Figure IV-16 Protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (à l'échelle « R&D » et à l'échelle semi-industrielle) développé par le partenaire du projet Pylote sur base du concept validé par le LCMCP

La synthèse de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aux différentes échelles repose sur un principe de nébulisation par voie aérosol. Une solution initiale constituée d'un précurseur TEOS, de la solution de nanoparticules de TiO_2 en suspension (Nanostructured & Amorphous Materials), d'un agent structurant (CTAB ou Brij-56), d'un solvant et d'un dispersant a été introduite dans un système aérosol puis a été évaporée en chauffant entre 120°C et 350°C pendant quelques secondes. Les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenues par voie sol-gel par ce système aérosol ont ensuite été collectées sur un filtre membranaire puis ont été traitées thermiquement entre 300°C et 600°C pendant 3h afin d'éliminer tout composé organique résiduel (tels que l'agent porogène, le solvant, le dispersant, etc.)

(II-B.3). La différence entre les productions de particules aux différentes échelles correspond à l'utilisation d'appareillages de tailles différentes.

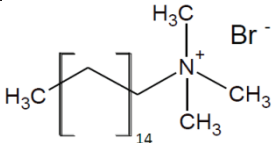
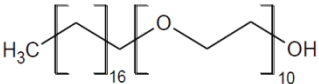
Dans cette partie, des caractérisations par analyse de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) ont été réalisées ainsi que des caractérisations de propriétés photocatalytiques (test avec l'acide formique) pour aider à l'optimisation de la synthèse des microparticules SiO₂/TiO₂ à l'échelle semi-industrielle.

IV-B. 1 Choix de l'agent porogène

IV-B. 1. 1 Caractérisation des propriétés photocatalytiques des microparticules SiO₂/TiO₂ en fonction de l'agent porogène (échelle « R&D »)

L'agent porogène, aussi appelé agent structurant, est un composé chimique qui génère la formation de pores au sein d'un matériau^[7,8]. Introduit au cours de la synthèse sol-gel, son élimination par traitement thermique laisse place à une porosité structurée. La structure (taille et organisation) et la périodicité de la porosité dépend, entre autre, des propriétés physico-chimiques de l'agent porogène utilisé. Dans le cadre de ce travail, le LCMCP a proposé de travailler avec deux agents porogènes : le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) qui est un ammonium quaternaire cationique (utilisé comme tensioactif ionique) et le Brij-56 (polyéthylène glycol hexadécyl éther) qui est un surfactant amphiphile non-ionique. La description chimique de ces deux composés est détaillée dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 Caractéristiques des agents structurants utilisés dans la synthèse des microparticules SiO₂/TiO₂

	Nom chimique	Structure chimique	Propriétés chimiques
CTAB	bromure de cétyltriméthylammonium		Surfactant amphiphile cationique Taille de pores : 2 nm
Brij-56	polyéthylène glycol hexadécyl éther		Surfactant amphiphile non ionique Taille de pores : 4 nm

Ainsi, deux types de microparticules SiO₂/TiO₂ ont été synthétisés à l'échelle « R&D » en utilisant soit le CTAB comme agent porogène (les microparticules sont alors nommées de manière simplifiée « SiO₂/TiO₂/CTAB ») soit le Brij-56 (les microparticules sont alors nommées de manière simplifiée

« SiO₂/TiO₂/Brij-56 »). La composition et le mode de synthèse de ces particules est décrite dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 Composition de la solution précurseur initiale et mode de synthèse des de microparticules SiO₂/TiO₂ par Pylote à l'échelle « R&D » (IV-B. 1. 1) et semi-industrielles

<i>Composition (pour 1 kg de solution précurseur) et mode de production</i>					
TiO ₂	TEOS	Eau	Agent porogène (CTAB ou Brij-56)	Température de synthèse	Traitement thermique
465 g	85 g	460 g	20 g	350°C	600°C/3h

Des caractérisations ont été réalisées par le LCMCP et Pylote sur ces deux types de particules. La porosité des particules a été étudiée par l'approche Brunauer, Emmett et Teller (BET), la phase cristalline du TiO₂ a été caractérisée par diffractométrie de rayons X (DRX) et la surface spécifique des particules a été obtenue par la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH – technique de sorption/désorption d'azote). Les caractéristiques physico-chimiques des microparticules SiO₂/TiO₂ obtenues en fonction de l'agent porogène utilisé lors de leur synthèse sont résumées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 Caractéristiques physico-chimiques des microparticules SiO₂/TiO₂ en fonction de l'agent porogène utilisé (CTAB ou Brij-56) lors de leur synthèse (échelle « R&D »)

<i>Microparticules SiO₂/TiO₂</i>	Couleur	Phase cristalline (DRX)	Taille des pores (BET)	Surface spécifique (BJH)
CTAB	Blanche	Anatase	2 nm	302 m ² /g
Brij-56	Blanche	Anatase	3 nm	250 m ² /g

Par la suite, les propriétés photocatalytiques des particules SiO₂/TiO₂/CTAB et SiO₂/TiO₂/Brij-56 ont été caractérisées par la dégradation de l'acide formique en solution sous irradiation (*cf Chapitre II*). Les résultats sont présentés dans la Figure IV-17.

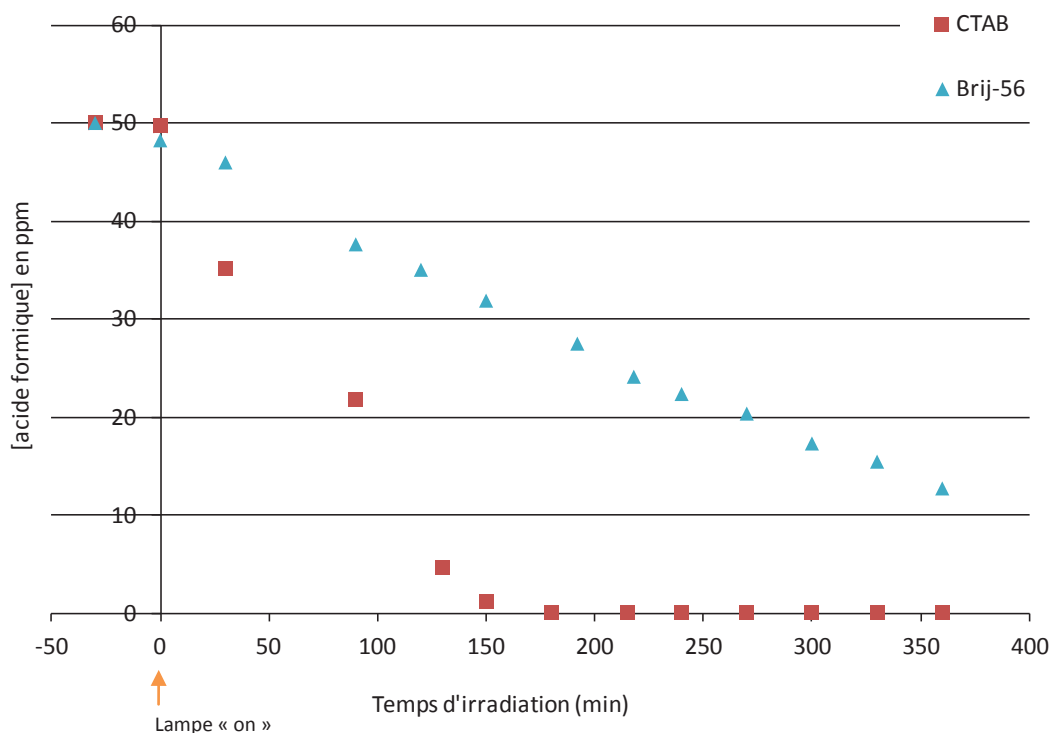


Figure IV-17 Variation de la concentration en acide formique sous irradiation UV en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » par chimie sol-gel avec deux agents structurants différents: le CTAB ou le Brij-56

Les résultats des tests photocatalytiques montrent que les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CTAB}$ présentent de meilleures propriétés photocatalytiques que les particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Brij-56}$. Entre -30 et 0 minutes, les microparticules ont été mises en contact avec le polluant mais à l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La vitesse initiale de dégradation de l'acide formique est d'environ 0,32 ppm/min pour les particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CTAB}$ alors qu'elle est de 0,11 ppm/min pour les particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Brij-56}$.

Différentes études dans la littérature ont montré que la nature de l'agent porogène avait une influence significative sur la structure de la porosité d'un matériau synthétisé par voie sol-gel^[9,10]. La taille et la composition chimique de l'agent porogène utilisé déterminent la taille des pores obtenus après son élimination par traitement thermique, mais aussi l'organisation de la porosité au sein du matériau. Par conséquent, l'accessibilité des polluants en surface des particules de TiO_2 via la porosité de la silice, et donc les propriétés photocatalytiques peuvent varier selon l'agent porogène utilisé. Les données du Tableau IV-6 ne montrent toutefois pas de différences significatives au niveau de la taille des pores ou de la surface spécifique qui pourraient justifier cette différence de propriétés photocatalytiques. Des études complémentaires devraient être mises en œuvre pour mieux comprendre le mécanisme mis en jeu.

Par ailleurs, des caractérisations de surface ont également été réalisées sur les particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées avec le CTAB ou le Brij-56 comme agent porogène.

IV-B. 1. 2 Caractérisations par analyse de surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction de l'agent porogène

Des analyses SEM ont été réalisées sur les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Les images SEM des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » avec le CTAB ou le Brij-56 comme agent porogène sont illustrées sur la Figure IV-18 et sur la Figure IV-19.

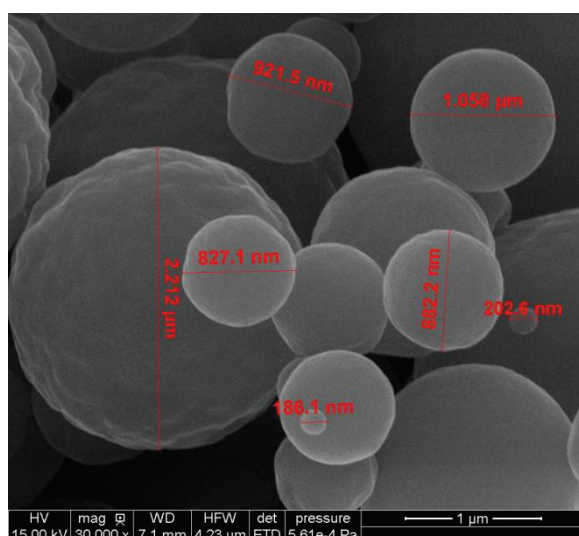


Figure IV-18 Image SEM (électrons secondaires) des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » avec le CTAB comme agent porogène

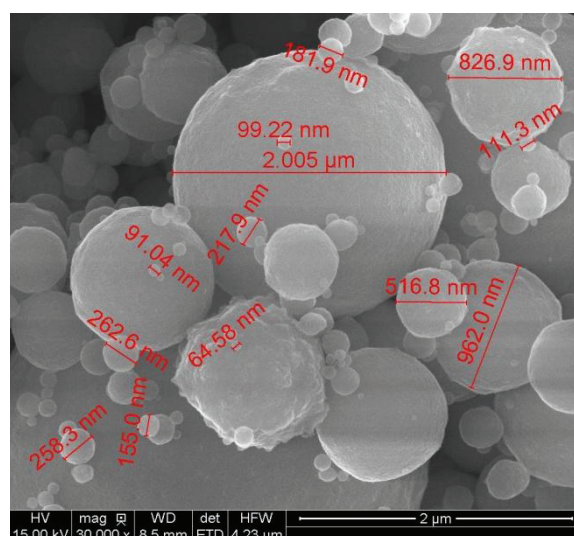


Figure IV-19 Image SEM (électrons secondaires) des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » avec le Brij-56 comme agent porogène

Les images SEM montrent que les particules sont de forme sphérique et que leur taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de diamètre, quel que soit l'agent porogène utilisé lors de la synthèse. Toutefois, ces images ne permettent pas d'observer la structure de la mésoporosité générée via ces agents porogène. De plus, certaines particules présentent une forme irrégulière alors que d'autres apparaissent plus lisses en surface. Lee et al.^[11] expliquent cette différence de morphologie par la différence de composition : la forme rugueuse et irrégulière des particules témoignerait de la présence de TiO_2 en surface tandis que les particules les plus lisses présenteraient davantage de SiO_2 sur leur surface.

La composition chimique en extrême surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a été déterminée par spectroscopies XPS et ToF-SIMS (annexes D-6, D-7, D-8, D-12, D-13, D-14). Les spectres généraux XPS des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenues avec l'un ou l'autre des agents porogènes sont illustrés dans la Figure IV-20.

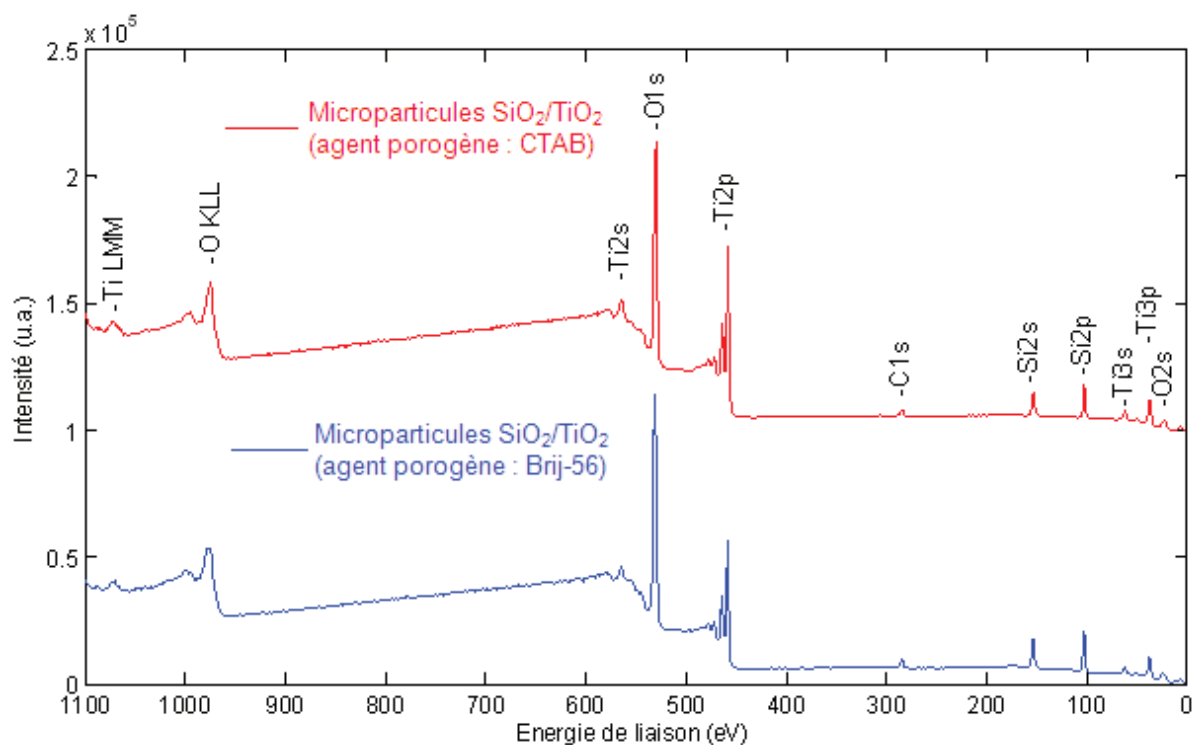


Figure IV-20 Spectres généraux XPS des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » en fonction de l'agent porogène utilisé lors de leur synthèse

Dans la limite de sensibilité de la technique, les résultats des analyses XPS indiquent que la surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ est composée de carbone, d'oxygène, de silicium et de titane, quel que soit l'agent porogène utilisé pour la synthèse. Le Tableau IV-7 renseigne sur les pourcentages atomiques de chacun de ces éléments.

Tableau IV-7 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » en fonction de l'agent porogène utilisé lors de leur synthèse

% at.	C	O	Si	Ti
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CTAB}$	5,7 ($\pm 0,9$)	65,8 ($\pm 0,8$)	12,8 ($\pm 0,1$)	15,7 ($\pm 0,2$)
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Brij-56}$	5,4 ($\pm 0,1$)	66,7 ($\pm 0,8$)	16,2 ($\pm 0,5$)	11,7 ($\pm 0,1$)

Les pourcentages atomiques en carbone et en oxygène sont respectivement de $\approx 5\%$ at. et $\approx 66\%$ at. quel que soit l'agent porogène utilisé. Par contre, la concentration atomique en titane diminue lorsque l'agent porogène utilisé est le Brij-56. Il n'était pas attendu que le titane soit détecté en extrême surface (sur base des configurations modèles envisagées - Figure IV-1) mais ceci est cohérent avec l'observation en SEM des microparticules rugueuses. Cette différence est susceptible de jouer un rôle dans les résultats décrits dans la Figure IV-17. A noter que l'étude des déplacements chimiques indique que le carbone présent en surface correspond à une contamination

hydrocarbonée, que le silicium est bien sous la forme de silice (avec O-Si/Si = $1,9 \pm 0,1$ – Tableau II-5 du Chapitre II) et que le titane est comme attendu sous la forme de dioxyde de titane (avec O-Ti/Si = $2,2 \pm 0,1$ - Tableau II-5 du Chapitre II). Par ailleurs, des analyses complémentaires par spectroscopie ToF-SIMS ont été réalisées en extrême surface des microparticules SiO₂/TiO₂/CTAB et SiO₂/TiO₂/Brij-56 et les résultats de ces analyses ne présentent pas de différences significatives (ni en mode positif, ni en mode négatif). Le rapport Ti^+/TiO^+ a été calculé. Ce rapport est égal à $1,8 \pm 0,2$ pour les microparticules SiO₂/TiO₂/CTAB et à $2,3 \pm 0,1$ pour les microparticules SiO₂/TiO₂/Brij-56. Pour rappel, ce rapport était un indicateur de la disponibilité des nanoparticules de TiO₂ en extrême surface lors de l'étude concernant le revêtement composite (Chapitre III). L'augmentation de l'intensité relative du pic à $m/z = 63,943$ (correspondant à l'ion TiO^+) et ainsi la diminution du rapport d'intensité Ti^+/TiO^+ , témoignaient d'une modification de la matrice sol-gel présente autour des particules (il avait été démontré par la suite qu'il s'agissait de sa dégradation partielle), laissant supposer une observation plus significative de ces dernières en extrême surface. Dans le cas de la comparaison des différentes microparticules (SiO₂/TiO₂/CTAB et SiO₂/TiO₂/Brij-56), ce rapport est considéré constant et aucune conclusion ne peut être émise sur la disponibilité des nanoparticules de TiO₂ en fonction de l'agent porogène utilisé. Seule l'observation XPS qui indique un pourcentage atomique en Ti plus élevé en surface des microparticules SiO₂/TiO₂/CTAB peut être considérée comme critère justifiant la variation des propriétés photocatalytique.

Pour conclure, le TiO₂ est bien détecté en surface (par les techniques d'analyses SEM, XPS et ToF-SIMS) et la diminution des propriétés photocatalytiques lorsque le Brij-56 est utilisé comme agent porogène pourrait être au moins en partie liée à un pourcentage atomique plus important de Ti en extrême surface. L'agent porogène Brij-56 avait été proposé par le LCMCP afin de respecter les exigences industrielles liées à l'utilisation d'un composé chimique tel que le CTAB contenant du brome. Toutefois, l'observation de la diminution des propriétés photocatalytiques a privilégié l'utilisation du CTAB pour la suite de l'étude.

IV-B. 2 Influence du traitement thermique final

Comme énoncé précédemment, la dernière étape du protocole de synthèse par chimie sol-gel des microparticules SiO₂/TiO₂ consiste à appliquer un traitement thermique. Une étude a été menée afin d'optimiser cette étape.

Dans le chapitre précédent qui concernait l'approche « revêtement photocatalytique » (particules de TiO₂ Evonik P25 intégrées dans une matrice sol-gel hybride) développée par le LC, il avait été mis en évidence que le traitement thermique avait une influence sur la structuration du matériau. Les

résultats ToF-SIMS, notamment, avaient montré des différences d'intensités relatives des pics caractéristiques en mode positif, ce qui témoignait d'une modification en extrême surface de la matrice sol-gel hybride en fonction de la durée et de la température du traitement thermique. Ces modifications (à l'évidence basées sur des différences de porosité) ont été corrélées à la diminution de l'activité photocatalytique lorsque la température et la durée du traitement thermique augmentaient.

Comme pour l'approche précédente, dans le cas des microparticules sol-gel $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, le traitement thermique appliqué en étape finale de synthèse a pour but d'éliminer tout composé organique résiduel. Une comparaison des propriétés photocatalytiques et des caractérisations de surface a été faite sur des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à l'échelle « R&D » (production de quelques grammes par jour) parmi lesquelles certaines ont subi un traitement thermique de $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ tandis que d'autres n'ont pas été traitées thermiquement.

Les résultats des tests photocatalytiques sont présentés dans la Figure IV-21.

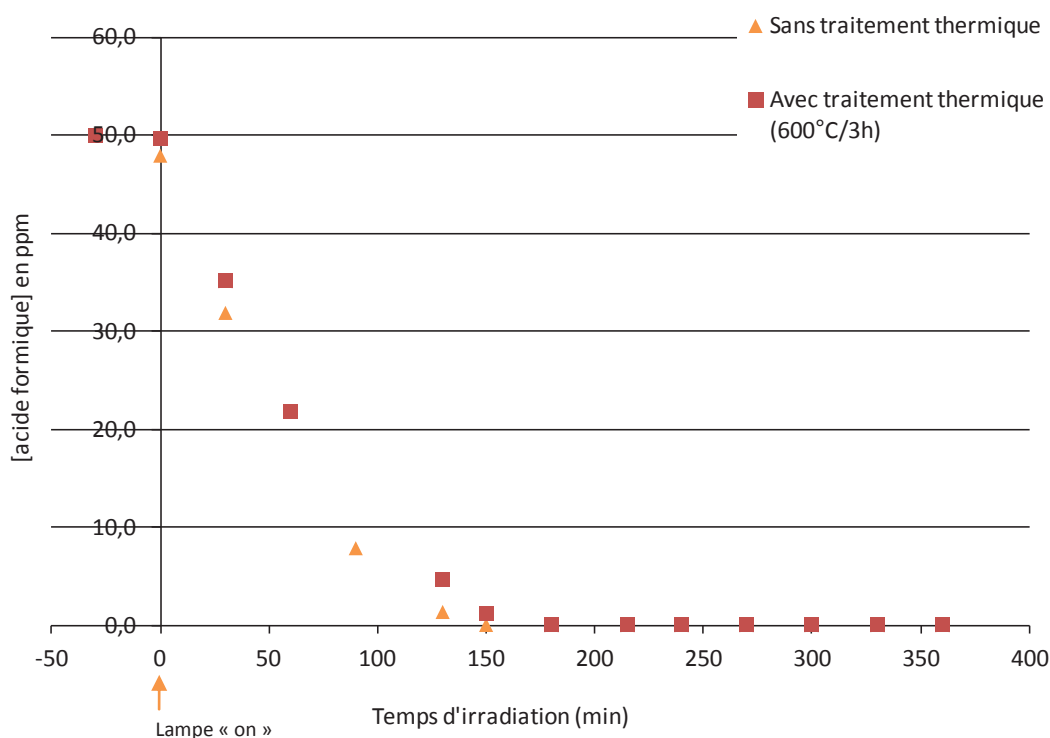


Figure IV-21 Variation de la concentration en acide formique sous irradiation UV en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – Influence du traitement thermique final

Les résultats des tests photocatalytiques montrent que la vitesse de dégradation d'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV est équivalente avec ou sans traitement thermique appliqué à l'étape finale du protocole de synthèse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. La vitesse initiale de dégradation est d'environ $0,32 \text{ ppm/min}$. Toutefois, concernant les microparticules non traitées

Des analyses ont également été réalisées en extrême surface de ces microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ayant subi ou non un traitement thermique final. Comme précédemment, les images SEM (électrons secondaires - Figure IV-22 et Figure IV-23) permettent d'observer la forme sphérique et parfois rugueuse des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sans toutefois pouvoir observer la porosité. Le traitement thermique ne semble pas avoir d'influence sur la taille moyenne de ces particules (de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres) ni sur la forme (rugueuse ou lisse).

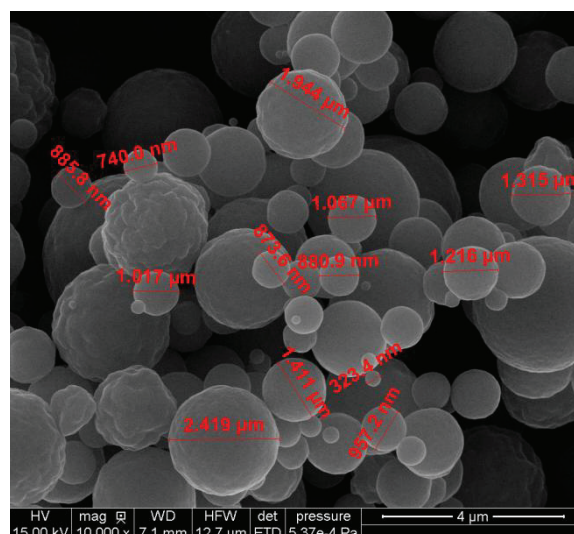


Figure IV-23 Image SEM (électrons secondaires) de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ayant subi un traitement thermique final à 600°C pendant 3 heures

Des analyses XPS ont également été réalisées mais ni l'étude de la variation du pourcentage atomique ni l'analyse détaillée des déplacements chimiques n'ont permis d'identifier des différences claires avant et après traitement thermique (annexes B-9 et B-12). C'est pourquoi des analyses ToF-SIMS complémentaires ont été réalisés sur des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avant et après un traitement thermique final de $600^\circ\text{C}/3\text{h}$. Les spectres ToF-SIMS en mode positif des particules sont présentés et comparés dans les annexes D-10 et D-13. Ces spectres sont relativement identiques, ils ne présentent pas de différence significative selon que les microparticules aient subi un traitement thermique final ou non. De plus, comme pour l'étude précédente, le rapport d'intensités Ti^+/TiO^+ a été calculé avant traitement thermique. Pour les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ non traitées thermiquement ce rapport est égal à $2,0 \pm 0,2$ et, pour rappel, ce rapport est égal à $1,8 \pm 0,2$ pour les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ traitées thermiquement à $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ (IV-B. 1. 2). Ce rapport ne permet pas

d'identifier des changements d'environnement chimique autour du TiO_2 avant ou après traitement thermique.

Les spectres ToF-SIMS en mode négatif présentés dans les annexes D-11 et D-14, permettent quant à eux de mettre en évidence la présence de CTAB résiduel en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ non traitées thermiquement. En mode négatif, les pics détectés à $m/z = 78,921$ et $m/z = 80,919$ correspondant respectivement aux ions $^{79}\text{Br}^-$ (m/z exact = 78,918) et $^{81}\text{Br}^-$ ($m/z = 80,916$) sont caractéristiques de l'agent porogène dont la structure chimique est $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$ (Tableau IV-4). La Figure IV-24 représente la variation de l'intensité normalisée de l'ion $^{79}\text{Br}^-$ (détecté à $m/z = 78,921$). La diminution de l'intensité normalisée de cet ion après traitement thermique ($600^\circ\text{C}/3\text{h}$) est évidente. C'est toutefois un signal qui reste faible vu la sensibilité importante de la technique pour les halogènes. L'absence de détection en XPS confirme que la quantité détectée reste faible. Cette observation est toutefois cohérente avec celle du relargage lors des tests photocatalytiques.

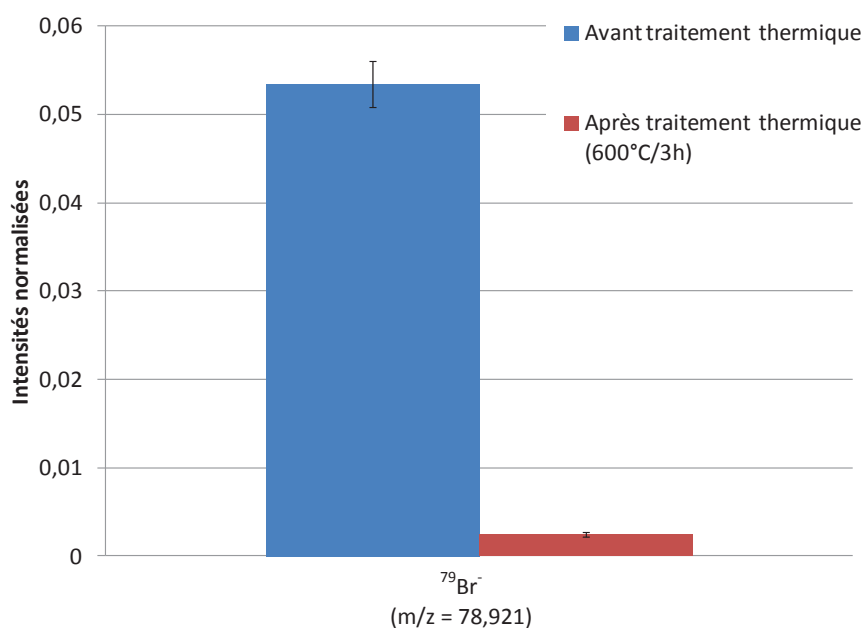


Figure IV-24 Intensités normalisées de l'ion ToF-SIMS $^{79}\text{Br}^-$ caractéristique de l'agent porogène (CTAB) en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avant et après traitement thermique ($600^\circ\text{C}/3\text{h}$)

Dans le cas des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle « R&D », le traitement thermique à $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ appliqué en dernière étape du protocole de synthèse ne semble pas avoir d'influence sur ni sur les propriétés photocatalytiques ni sur les structures chimiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en extrême surface. Même si la présence résiduelle de CTAB est illustrée en l'absence de traitement thermique, par la présence de pics caractéristiques sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif ($^{79}\text{Br}^-$ et $^{81}\text{Br}^-$).

Pour la production de microparticules SiO₂/TiO₂ en quantité plus importante, le traitement thermique à 600°C/3h reste comme étape finale du protocole de synthèse (Figure IV-16).

IV-B. 3 Synthèse de microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives à l'échelle semi-industrielle

IV-B. 3. 1 Transposition du protocole développé à l'échelle « R&D »

Les microparticules SiO₂/TiO₂ synthétisées dans les études précédentes (choix de l'agent porogène et influence du traitement thermique) avaient été produites par Pylote à l'échelle « R&D » (quelques grammes de microparticules par jours). Dans le cas d'une industrialisation éventuelle, les microparticules SiO₂/TiO₂ doivent être produites en quantité plus importante. Pylote a donc également produit ces microparticules à l'échelle « semi-industrielle » (plusieurs centaines de grammes par jours). Les appareillages utilisés pour une telle production sont différents de ceux utilisés pour une production à l'échelle « R&D ».

Différentes campagnes de production de microparticules ont été réalisées et les microparticules SiO₂/TiO₂ issues de ces productions ont été caractérisées par analyse de surface et leurs propriétés photocatalytiques ont été déterminées par le test avec l'acide formique.

La première campagne à l'échelle pilote a nécessité des ajustements au niveau des proportions du précurseur TEOS, des nanoparticules de TiO₂ en suspension, de l'agent structurant, du solvant et du dispersant présent dans la solution initiale avant introduction dans l'aérosol. En effet, d'après les observations de Pylote, les premiers essais de production à l'échelle semi-industrielle ont montré que la composition utilisée pour la première production à l'échelle « R&D » amenait à une gélification progressive de la solution et la formation d'une mousse dense, conduisant ainsi à une nébulisation inconstante et difficile. Afin de palier à ces problèmes, la proportion en eau a été augmentée tandis que la proportion en CTAB (agent structurant) a été diminuée tout en gardant le même rapport de proportions des précurseurs [TiO₂]/[TEOS]. De plus, la proportion en eau ayant été augmentée, la température de synthèse a été élevée à 700°C. La composition et le mode de synthèse des productions de microparticules SiO₂/TiO₂ à l'échelle semi-industrielle sont décrits dans le Tableau IV-8. Ils sont comparés à ceux des microparticules SiO₂/TiO₂ à l'échelle « R&D » (IV-B. 1. 1).

Tableau IV-8 Composition de la solution précurseur initiale et mode de synthèse des premières campagnes de production de microparticules SiO₂/TiO₂ par Pylote à l'échelle « R&D » (IV-B. 1. 1) et semi-industrielles

Echelle de production	Nom de la campagne de production	Composition (pour 1 kg de solution précurseur) et mode de production					
		TiO ₂	TEOS	Eau	CTAB	Température de synthèse	Traitement thermique
« R&D »	Campagne R&D 1	465 g	85 g	460 g	20 g	350°C	600°C/3h
Semi-industrielle	Campagne semi-industrielle 1	310 g	55 g	620 g	15 g	700 °C	2 fois 600°C/3h

Des caractérisations physico-chimiques (par les techniques DRX et BJH) ont été réalisées par Pylote et les résultats sont présentés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 Caractéristiques physico-chimiques des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle « R&D » (IV-B. 1. 1) ou à l'échelle semi-industrielle

Echelle de production	Nom de la campagne de production	Couleur	Phase cristalline (DRX)	Surface spécifique (BJH)
« R&D »	Campagne « R&D » 1	Blanche	Anatase	302 m ² /g
Semi-industrielle	Campagne 1	Jaune	Anatase	270 m ² /g

Le Tableau IV-9 montre que la surface spécifique des microparticules SiO₂/TiO₂ synthétisées à l'échelle semi-industrielle est un peu plus faible que celle à l'échelle « R&D », ce qui indique un changement dans la structuration de la porosité. Ceci apparaît alors lié à la diminution de la proportion de CTAB dans la solution précurseur ([TEOS]/[CTAB] augmente). Par ailleurs, ces microparticules sont anormalement jaunes, ce qui peut être révélateur d'une contamination organique contenue dans les microparticules SiO₂/TiO₂.

Les microparticules SiO₂/TiO₂ issues de la première campagne de production à l'échelle semi-industrielle ont par la suite été caractérisées par SEM, XPS et ToF-SIMS et les propriétés photocatalytiques ont été comparées à celles des microparticules issues de la première campagne de production à l'échelle « R&D ».

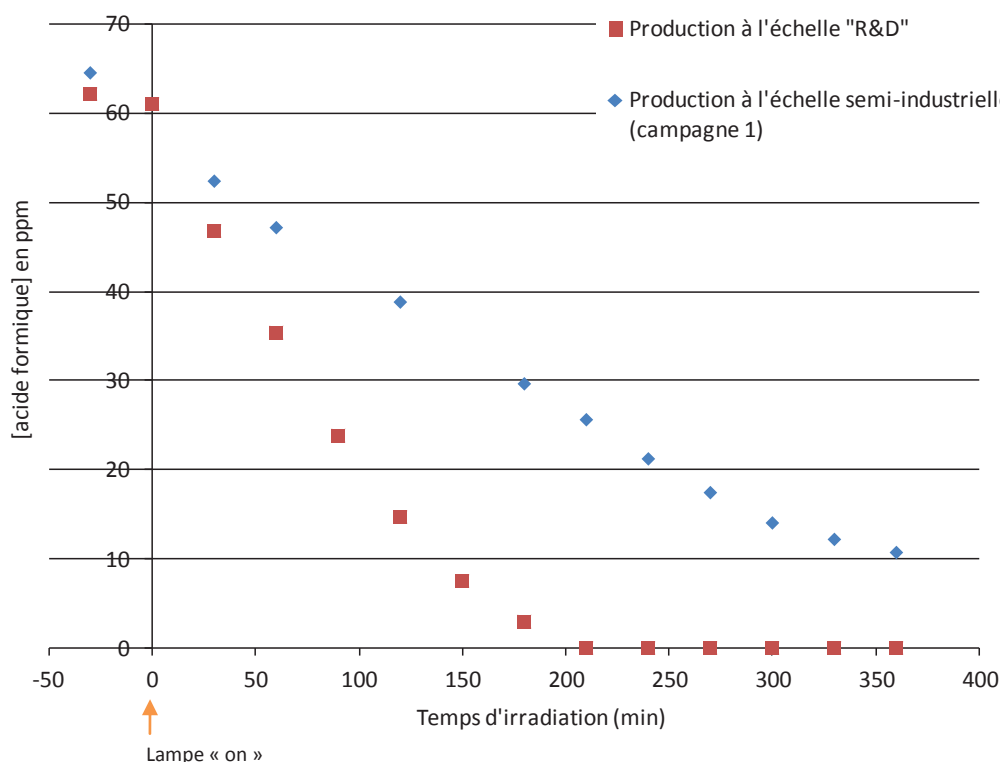


Figure IV-25 Variation de la concentration en acide formique sous irradiation UV en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote – Influence de l'échelle de production

Les résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique en solution aqueuse sous irradiation UV est plus faible en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle semi-industrielle (0,15 ppm/min contre 0,33 ppm/min en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle « R&D » (IV-B. 1. 1)).

Des analyses SEM (électrons secondaires) ont été réalisées sur ces différentes microparticules issues des différentes productions. La Figure IV-26 est une image SEM des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ issues de la production à l'échelle « R&D » tandis que la Figure IV-27 est une image SEM des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ issues de la production à l'échelle semi-industrielle (campagne 1).

Ces images SEM (électrons secondaires) ne montrent pas de différence quant à la forme et la taille des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à différentes échelles. Malgré la diminution de la proportion massique en CTAB, aucun changement de forme (sphérique) n'est observé et leur diamètre varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

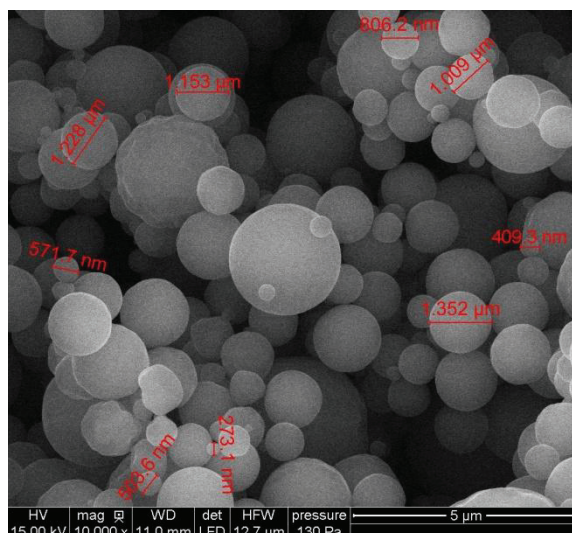


Figure IV-27 Image SEM (électrons secondaires) de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ issues de la production par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)

Figure IV-28 Spectres généraux XPS des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle « R&D » ou à l'échelle semi-industrielle

Tableau IV-10 Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS en surface des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle « R&D » ou à l'échelle semi-industrielle

% at.	C	O	Si	Ti
Production à l'échelle « R&D »	5,7 ± 0,9	65,8 ± 0,8	12,8 ± 0,1	15,7 ± 0,2
Production à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)	5,7 ± 0,4	66,4 ± 0,4	12,5 ± 0,2	15,4 ± 0,1

Les résultats des analyses XPS ne montrent pas de différences significatives quant à la proportion relative de chaque élément détecté en surface. L'analyse détaillée des déplacements chimiques permet uniquement d'affirmer que le titane et le silicium sont observés en surface en tant que TiO₂ et SiO₂.

Des analyses ToF-SIMS complémentaires ont été réalisées sur les microparticules SiO₂/TiO₂ (annexes D-16 et D-17). Les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif des microparticules SiO₂/TiO₂ produites à l'échelle semi-industrielle sont présentés dans les annexes D-9 et D-10. En mode positif, la comparaison des spectres permet de mettre en évidence la présence de composés azotés en extrême surface des microparticules SiO₂/TiO₂ synthétisées à l'échelle semi-industrielle. Pour exemple, la Figure IV-29 permet de comparer les spectres ToF-SIMS en mode positif dans la zone $m/z = 70-100$ des microparticules produites à l'échelle « R&D » et à l'échelle semi-industrielle.

Le spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules produites SiO₂/TiO₂ à l'échelle semi-industrielle présente des pics détectés à $m/z = 72,078$ correspondant à l'ion C₄H₁₀N⁺ (m/z exact = 72,081) et à $m/z = 86,093$ correspondant à l'ion C₅H₁₂N⁺ (m/z exact = 86,097) témoignant d'une signature azotée. D'autres signatures caractéristiques de cette contamination ont été détectées à $m/z = 28,002$ (CH₂N₂⁺, m/z exact = 28,002) ; $m/z = 30,039$ (CH₄N⁺, m/z exact = 30,034) ; $m/z = 56,049$ (C₃H₆N⁺, m/z exact = 56,050) ; $m/z = 58,064$ (C₃H₈N⁺, m/z exact = 58,066) et $m/z = 102,119$ (C₅H₁₄N₂⁺, m/z exact = 102,116) (non illustrés). Il est toutefois difficile d'identifier si ces signatures azotées sont directement reliées au changement de couleur qui a été observé (le composé n'étant pas identifié précisément) mais c'est envisageable.

Par ailleurs, pour les microparticules SiO₂/TiO₂ produites à l'échelle « R&D », le rapport Ti⁺/TiO⁺ vaut $1,8 \pm 0,2$ tandis que ce rapport vaut $2,3 \pm 0,2$ pour les microparticules SiO₂/TiO₂ produites à l'échelle semi-industrielle. Ce rapport est constant quel que soit l'échelle de production, ce qui indique que les particules de SiO₂/TiO₂ sont relativement identiques au niveau de leur architecture.

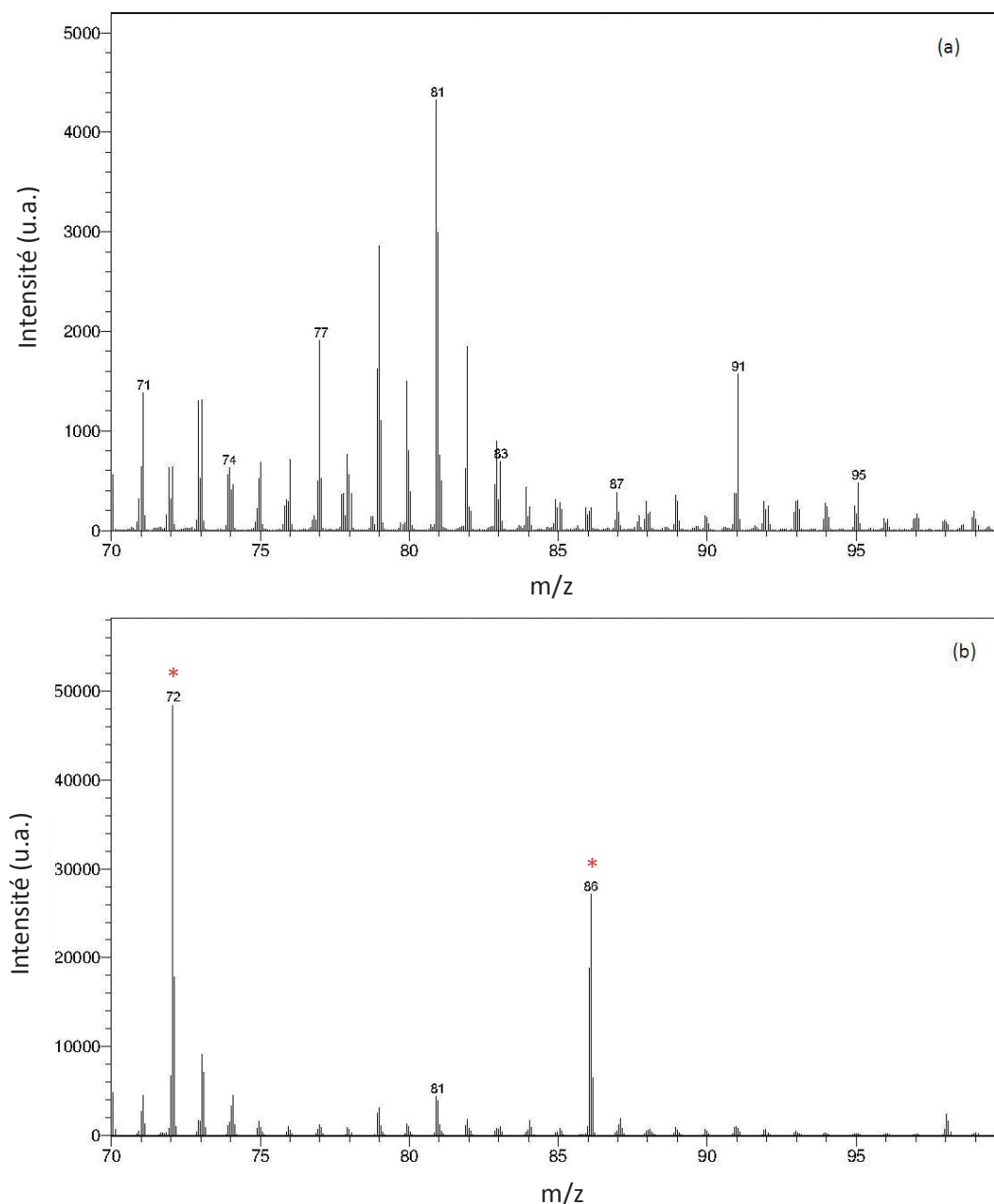


Figure IV-29 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 70-100$) (a) des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle « R&D » et (b) des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle semi-industrielle (campagne 1). Les pics marqués d'une (*) sont des signatures caractéristiques d'un composé azoté détecté en extrême surface

La production à l'échelle semi-industrielle des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a nécessité des changements dans le protocole de synthèse (Tableau IV-7), notamment la diminution de la concentration en masse de l'agent porogène. Les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenues par cette première campagne de production à l'échelle semi-industrielle présentent alors des propriétés photocatalytiques sans doute dues à la contamination azotée détectée en surface, une contamination organique à cœur des microparticules et/ou à un changement de la structuration de la porosité suite à la diminution de la concentration en masse de CTAB dans la solution précurseur. En effet, lors des études précédentes, il

avait été mis en évidence que la porosité de la silice mésoporeuse avait une influence considérable sur l'activité photocatalytique des particules SiO₂/TiO₂.

De nouveaux ajustements dans la composition de la solution précurseur ont été entrepris donnant lieu à des nouvelles campagnes de production à l'échelle semi-industrielle. Ils sont décrits dans la section suivante.

IV-B. 3. 2 Optimisation du protocole de synthèse des microparticules SiO₂/TiO₂ à l'échelle semi-industrielle

Les résultats précédents ont montré que le rapport de concentration en masse [TEOS]/[CTAB] dans la solution précurseur était à l'origine d'une détérioration des propriétés photocatalytiques. Des campagnes de production supplémentaires ont été réalisées en modifiant les proportions de [TEOS] et [CTAB]. La composition et le mode de synthèse des différentes nouvelles productions de particules SiO₂/TiO₂ sont décrits dans le Tableau IV-8.

Dans la composition des microparticules SiO₂/TiO₂ produites lors de la campagne semi-industrielle 2, la concentration en masse de l'agent porogène (CTAB) a été divisée par 2. La surface spécifique de ces microparticules SiO₂/TiO₂ a alors diminué. Une troisième campagne de production de particules à l'échelle semi-industrielle a été réalisée en diminuant la proportion de précurseur TEOS (campagne semi-industrielle 3).

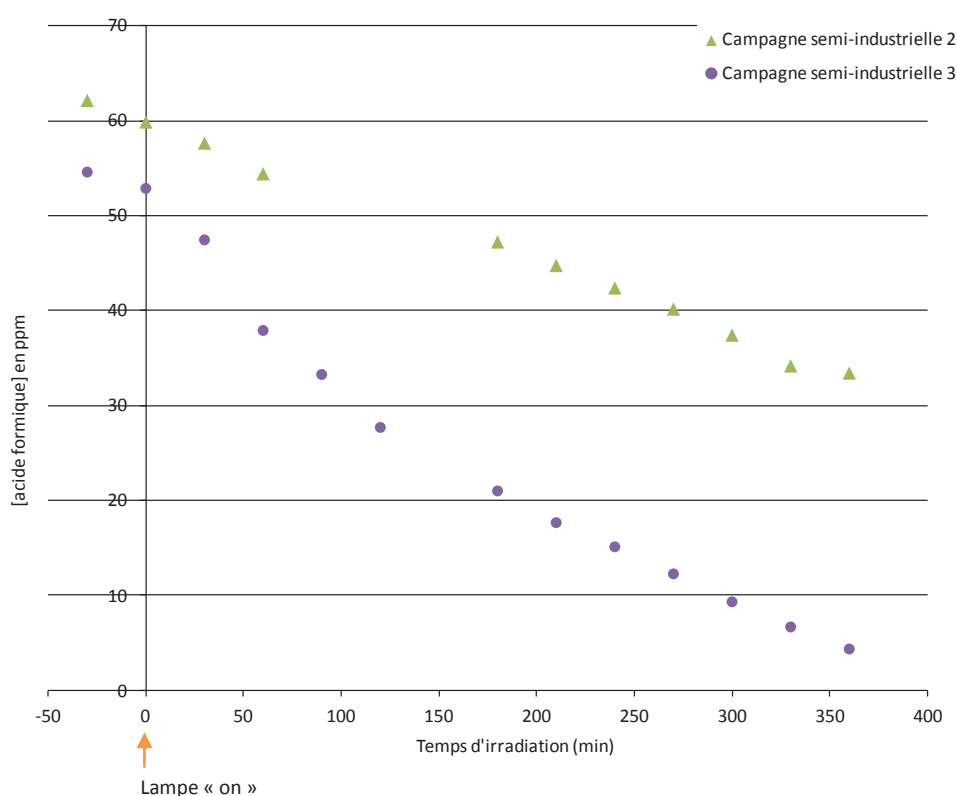
Tableau IV-11 Composition de la solution précurseur initiale et mode de synthèse des nouvelles campagnes de production par Pylote de microparticules SiO₂/TiO₂ à l'échelle semi-industrielle en modifiant les proportions de précurseurs dans la solution initiale

Echelle de production	Nom de la campagne de production	Composition (pour 1 kg de solution précurseur) et mode de production					
		TiO ₂	TEOS	Eau	CTAB	Température de synthèse	Traitement thermique
<i>Semi-industrielle (quelques centaines de gramme/jour)</i>	Campagne 2	310 g	55 g	627 g	8 g	700 °C	600°C/3h
	Campagne 3	310 g	28 g	620 g	8 g	700 °C	600°C/3h

Des caractérisations physico-chimiques par les techniques DRX et BJH ont été réalisées par Pylote et les résultats sont présentés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 Caractéristiques physico-chimiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (nouvelles campagne de production cf Tableau IV-11)

Echelle de production	Nom de la campagne de production	Couleur	Phase cristalline (DRX)	Surface spécifique (BJH)
<i>Semi-industrielle (quelques centaines de gramme/jour)</i>	Campagne 2	Blanche/jaune	Anatase	203 m ² /g
	Campagne 3	Blanche	Anatase	223 m ² /g

**Figure IV-30 Variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle – Influence des concentration en masses des précurseurs**

Les résultats des tests photocatalytiques montrent que la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique diminue lorsque la proportion de CTAB diminue (égale à 0,09 ppm/min pour la campagne semi-industrielle 2). Par ailleurs, la diminution de la proportion en silice permet d'augmenter la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique (campagne semi-industrielle 3). L'ajustement des concentrations en masse en précurseurs pour la campagne à l'échelle semi-industrielle 3 a donc permis d'obtenir des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avec des propriétés photocatalytiques non négligeables (0,23 ppm/min). Ces dernières microparticules synthétisées à l'échelle semi-industrielle n'ont pas été caractérisées par analyse de surface par faute de temps.

IV-B. 3. 3 Discussion

Le transfert de production de microparticules SiO₂/TiO₂ de l'échelle « R&D » à l'échelle semi-industrielle a nécessité de nombreux ajustements concernant les proportions massiques des précurseurs dans la solution initiale (avant l'étape de nébulisation). Le Tableau IV-13 résume les différentes productions de microparticules SiO₂/TiO₂ de Pylote à l'échelle « R&D » ou à l'échelle semi-industrielle étudiées dans ce travail.

Pour chaque campagne de microparticules, la couleur, les ratios de concentrations massiques en précurseurs introduits dans la solution initiale, la surface spécifique et les résultats des caractérisations des propriétés photocatalytiques par le test dans l'acide formique ont été présentés.

Tableau IV-13 Tableau résumé des caractéristiques principales des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" et à l'échelle semi-industrielle

Microparticules SiO ₂ /TiO ₂ synthétisées par Pylote	Production à l'échelle « R&D »	Production à l'échelle semi-industrielle		
		Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3
Photos des microparticules telles que reçues				
Couleur observée	Blanche	Jaune	Jaune	Beige
[TiO ₂]/[TEOS]	5,5	5,6	5,6	11
[TEOS]/[CTAB]	4,3	3,7	6,9	6,9
[TiO ₂]/[CTAB]	23,3	20,7	39	76
Surface spécifique	302 m ² /g	270 m ² /g	203 m ² /g	223 m ² /g
Tailles des microparticules estimées par SEM	De quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres			
Activité photocatalytique*	0,33 ppm/min	0,15 ppm/min	0,09 ppm/min	0,23 ppm/min

* Vitesse initiale de dégradation de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des différentes microparticules SiO₂/TiO₂

De manière générale, le changement d'échelle de production a amené à une diminution des propriétés photocatalytiques. Les résultats des caractérisations de surface (notamment XPS et ToF-SIMS) n'ont pas permis d'expliquer cette variation. De plus, il est à noter que certaines microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle semi-industrielle présentent une couleur jaune contrairement à celles produites à l'échelle « R&D » (blanches). Ce changement de couleur doit sûrement témoigner de la présence de composés organiques résiduels piégés à cœur des microparticules et dont le traitement thermique n'a pas suffi à les éliminer. Par ailleurs, la diminution des concentrations massiques de CTAB et de TEOS a permis d'optimiser les propriétés photocatalytiques des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites à l'échelle R&D (campagne 3). La variation des propriétés photocatalytiques de ces microparticules est donc probablement due à une variation de la structuration de la porosité dans la silice. En effet, des études ont montrées que la structuration de la mésoporosité était dépendante de la composition de la solution initiale et plus particulièrement des proportions relatives en agent porogène (CTAB) et en précurseur organique (TEOS)^[12]. Par ailleurs, d'autres études soulignent également la dépendance de la structuration de la mésoporosité aux conditions de synthèse sol-gel (humidité relative, conditions d'évaporation des solvants, pression partielle de vapeur, etc.)^[13]. Ces paramètres peuvent donc avoir un impact sur la géométrie, l'orientation, la taille et le volume des pores de la silice^[14]. Or l'accessibilité des polluants à la surface du photocatalyseur (nanoparticules de TiO_2) est possible via la porosité de la silice recouvrant les nanoparticules de TiO_2 qui ne débouchent pas en surface. Des différences de structure peuvent alors justifier les différences des propriétés photocatalytiques et la couleur plus ou moins jaune de certaines microparticules (les composés organiques (solvant, agent porogène, etc.) piégés à cœur n'ont pas pu être évaporés à cause d'une porosité peu structurée).

Néanmoins la troisième campagne de production de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ à l'échelle semi-industrielle présente des propriétés photocatalytiques proches de celles issues des productions à l'échelle R&D. Dans la suite de ce travail, ce sont ces microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ qui vont être intégrées dans des liants en surface des substrats organiques souples (papiers pour plaques de plâtre et non-tissés Tyvek®).

Partie IV-C Intégration des microparticules SiO₂/TiO₂ synthétisées à l'échelle semi-industrielle dans les liants à la surface des supports organiques souples

Les résultats précédents ont indiqué qu'il a été possible de synthétiser à l'échelle semi-industrielle des microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives. Dans le contexte du projet COMPHOSOL2, ces microparticules SiO₂/TiO₂ doivent être immobilisées, via l'intégration dans des liants, en surface des substrats organiques souples. Cette approche a particulièrement été développée pour les substrats fibreux, c'est-à-dire les substrats papiers pour plaques de plâtre et les substrats non-tissés Tyvek® de la société Gerex. Pour rappel, l'approche développée par le LC (élaboration d'un revêtement composite photocatalytique – Chapitre III) n'est pas applicable sur les substrats Gerex car la méthode de synthèse par voie sol-gel nécessite une utilisation importante de solvant organique (éthanol) en majeure partie, ce qui n'est pas compatible avec les voies de production de ces substrats (séchateurs papetier). L'approche des microparticules SiO₂/TiO₂ s'est alors avérée mieux adaptée car les microparticules seront synthétisées en amont puis immobilisées en surface des substrats fibreux via l'intégration dans un liant déposé par des techniques d'enduction usuellement utilisées dans l'industrie papetière. Cette étape a été entreprise par le partenaire du projet CTP. Différents enjeux concernant l'intégration des microparticules SiO₂/TiO₂ dans les liants en surface de ces supports fibreux se sont présentés. Il fallait assurer :

- La résistance aux UV du système liant
- La conservation de la perméabilité (accessibilité des polluants aux microparticules)
- La résistance du système liant vis-à-vis de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂

Les résultats présentés dans cette partie concernent plus spécifiquement l'apport des caractérisations de surface et des propriétés photocatalytiques pour l'optimisation de l'intégration des microparticules SiO₂/TiO₂ dans des liants en surface des supports fibreux. D'une part, les caractérisations de surface visent à mettre en évidence la présence des microparticules photoactives en surface du produit final. D'autre part, les résultats des tests photocatalytiques avec l'acide formique ont été utilisés pour démontrer les propriétés photocatalytiques des supports enduits avec un liant contenant les microparticules SiO₂/TiO₂.

IV-C. 1 Choix d'un système liant

L'étude a commencé par le choix d'un système liant. Dans l'industrie papetière, différents liants sont couramment utilisés pour la fixation de charges inorganiques en surface des substrats fibreux. C'est le cas de l'amidon, des latex ou encore d'autres systèmes liants plus spécifiques tels que l'alcool polyvinylique (PVOH). Le système liant est généralement choisi en fonction du coût mais également en fonction des spécificités d'utilisation du substrat sur lequel il sera déposé. L'amidon représente 30 à 40% des liants utilisés, les latex représentent 55 à 60% et les autres liants représentent 1 à 2%. Le problème de l'utilisation de l'amidon dans le cas spécifique de cette étude est sa grande hydrosolubilité. Il est très peu résistant à l'eau ce qui est problématique non seulement pour les caractérisations des propriétés photocatalytiques (test avec l'acide formique en solution aqueuse) mais également pour l'utilisation finale de ces substrats (lavages, etc.). Les latex (styrène acrylate) d'un part et le PVOH d'autre part présentent une hydrosolubilité plus faible et ont alors été proposés comme liants pour le dépôt des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en surface des substrats papier pour plaque de plâtre et non-tissé Tyvek®.

Toutefois, le liant utilisé doit également être résistant aux UV. Des tests de photovieillissement ont donc été effectués sur le latex styrène acrylate par le LPMM (partenaire du projet). Les films de vernis polymérique d'une épaisseur de $30 \pm 10 \mu\text{m}$ ont subi vieillissement artificiel accéléré en SEPAP 12/24 ($\lambda > 300 \text{ nm}$, 60°C) et des analyses par spectrométries infrarouge (en transmission et mode ATR) en fonction du temps d'irradiation (à 0, 50 et 200h d'irradiation) ont été effectuées (II-C.4). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV-31.

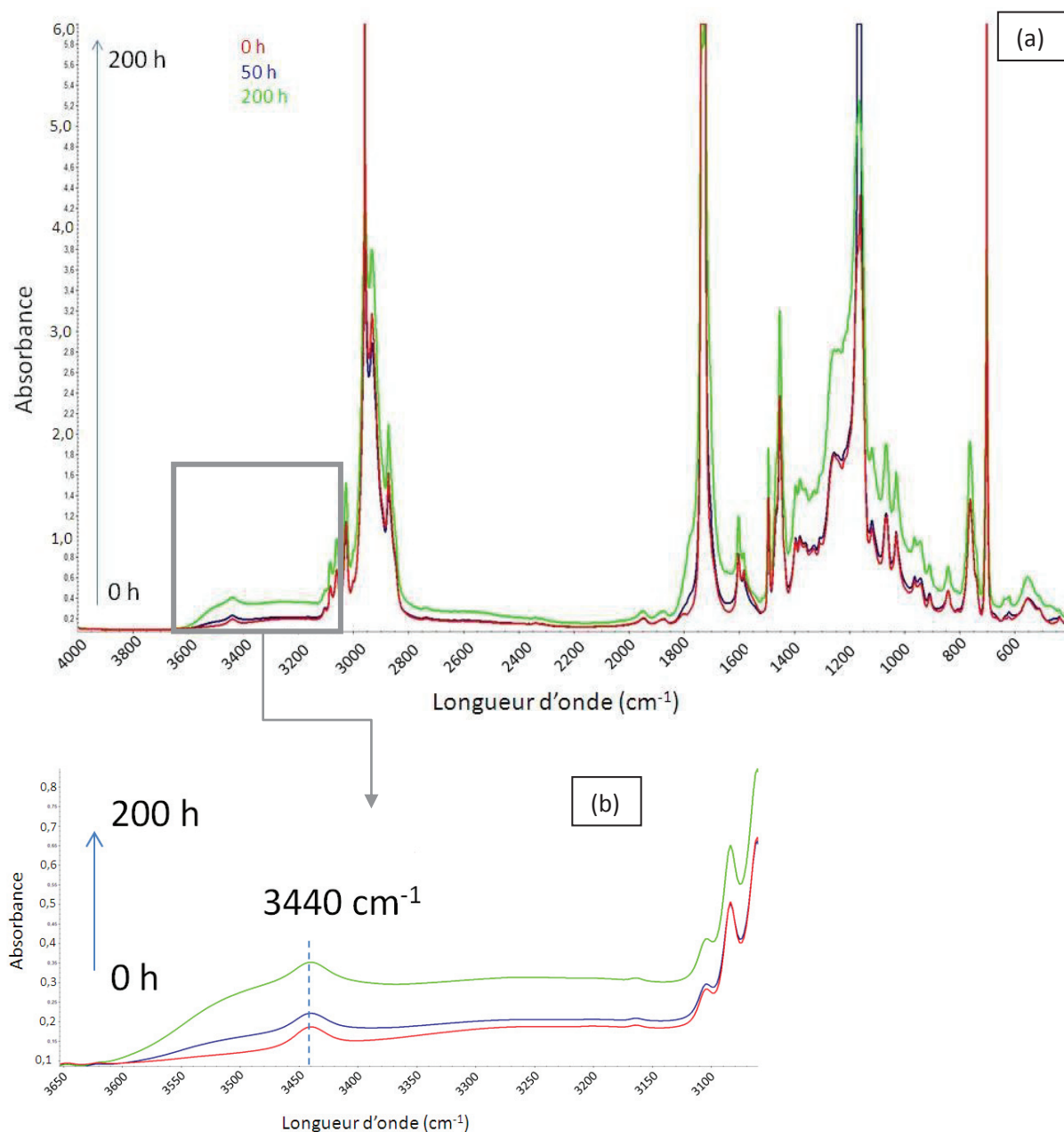


Figure IV-31 Absorbance en surface des films de latex styrène acrylique. (a) Spectre IR : 400-4000 cm⁻¹ (b) Spectre IR : 3050-3650 cm⁻¹.

Les différences d'absorbances entre les spectres IR à différents temps d'irradiation UV (0h, 50h et 200h) et particulièrement l'augmentation de l'absorbance à 3440 cm⁻¹ (bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles – Annexe B-37) (Figure IV-31-(b)) témoignent de la photo-oxydation du latex sous irradiation UV ce qui est cohérent avec la littérature^[15,16].

Ainsi, le choix du liant s'est orienté vers les alcools polyvinyliques (PVOH) car des études ont prouvé une meilleure résistance aux UV^[17]. Dans cette étude, le PVOH a été choisi avec un degré d'hydrolyse particulièrement faible augmentant ainsi son pouvoir liant. C'est donc le polymère PVOH modifié

avec un groupement silanol (Figure IV-32) qui a été utilisé. Il contient des groupements hydrophiles et hydrophobes.

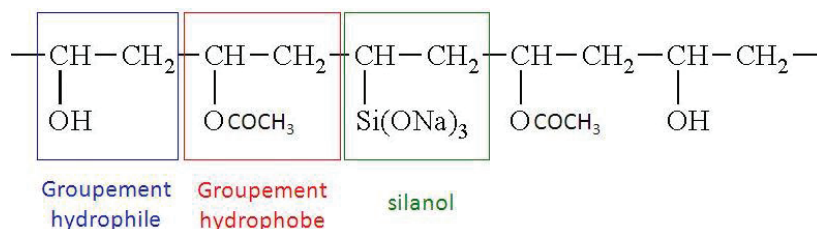


Figure IV-32 Formule chimique du liant PVOH-Si

De plus, la faible hydrosolubilité du PVOH-Si amène à l'ajout d'un agent de réticulation. En effet, afin de diminuer l'hydrosolubilité, un polyacide peut servir à créer une réaction d'estérification créant ainsi un réseau polyvinylique 3D. Les polyacides choisis sont l'acide acétique et l'acide citrique (tri-acide).

A partir du liant PVOH-Si associé à l'acide acétique ou à l'acide citrique, différentes incorporations de microparticules SiO₂/TiO₂ ont été testées en surface des supports papiers pour plaques de plâtre et des non tissés Tyvek®. La description des échantillons produits est détaillée dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 Dépôts réalisés par le CTP constitués de microparticules SiO₂/TiO₂ intégrées dans un liant PVOH-Si à différents taux et avec l'acide acétique ou l'acide citrique utilisé comme agent de réticulation

Identification simplifiée	Support organique souple	Charges inorganiques	Agent de réticulation	Taux de liant PVOH-Si
CTP A	Papier pour plaque de plâtre (PPPP)	microparticules SiO ₂ /TiO ₂ (campagne semi-industrielle 3)	Acide acétique	4,9 % en masse
CTP B			Acide acétique	9 % en masse
CTP C			Acide citrique	9 % en masse
CTP D	Non-tissés Tyvek®		Acide acétique	4,9 % en masse
CTP E			Acide acétique	9 % en masse
CTP F			Acide citrique	9 % en masse

Pour rappel, les microparticules SiO₂/TiO₂ intégrées dans le liant PVOH en surface des supports papier pour plaque de plâtre et non-tissés Tyvek® sont celles issues de la campagne de production à l'échelle semi-industrielle 3. Les dépôts détaillés dans le Tableau IV-14 ont été caractérisés par analyse de surface (SEM, XPS et EDX) puis leurs propriétés photocatalytiques ont été testées avec l'acide formique comme polluant modèle. La production de ces échantillons par le CTP avait pour but de déterminer le taux de liant et l'agent de réticulation à choisir afin d'obtenir les meilleures propriétés photocatalytiques en fonction du support.

IV-C. 2 Caractérisation des propriétés photocatalytiques

La dégradation de l'acide formique sous irradiation UV en présence des échantillons CTP A, B, C et F a été suivie et les résultats sont présentés dans la Figure IV-33.

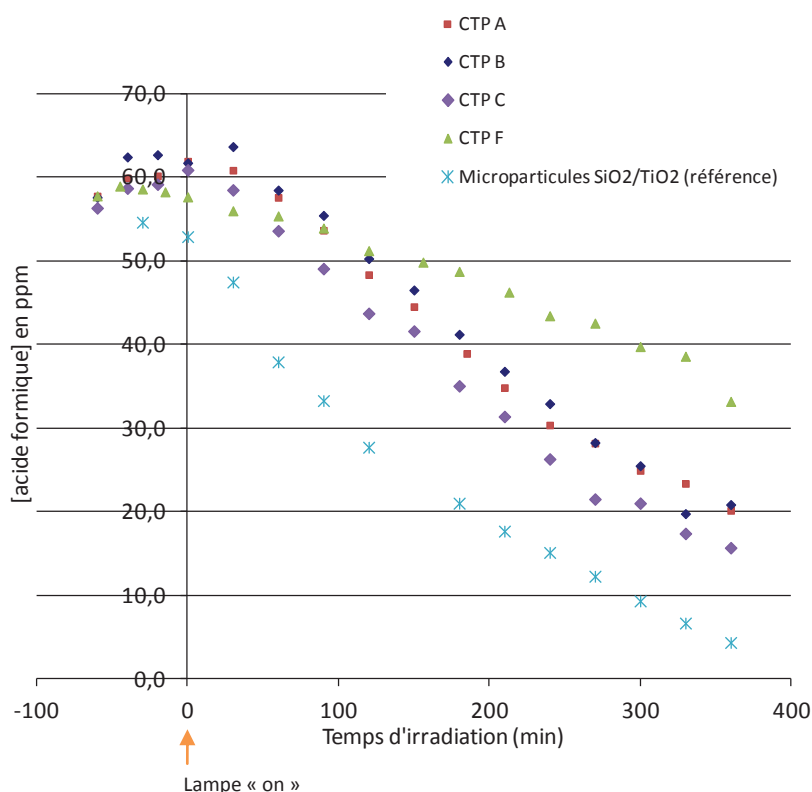


Figure IV-33 Variation de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des échantillons CTP A, B, C et F et comparaison aux microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (référence)

Les résultats des tests photocatalytiques dans l'acide formique montrent que les échantillons contenant des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ intégrées dans le liant PVOH-Si en surface présentent des propriétés photocatalytiques comparables à celles des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence non immobilisées. Les proportions en acide formique dégradées après 360 minutes d'irradiation UV sont résumées dans la Figure IV-34. Les papiers pour plaque de plâtre recouverts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dans le liant PVOH-Si présentent les meilleures propriétés photocatalytiques. Par ailleurs, au regard des résultats concernant le cas du papier pour plaque de plâtre, il semblerait que le choix de l'agent de réticulation et celui du taux en liant n'influencent pas les propriétés photocatalytiques. Néanmoins, la période à l'obscurité et les résultats des analyses HPLC réalisées tout au long de l'irradiation UV (II-C.1), indiquent le relargage de composés organiques en solution pour les papiers pour plaque de plâtre contenant des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Sur la Figure IV-33, l'augmentation de la concentration en acide formique entre -90 et 0 minutes (c'est-à-dire en l'absence d'irradiation UV), indique le relargage d'acide formique dès que les échantillons CTP A, B et C sont mis en solution. Les résultats des analyses HPLC indiquent également le relargage ou la formation (notamment d'acide

acétique) après 90 min d'irradiation UV (non illustré). Ce relargage est probablement dû à la dégradation du liant tout au long du test photocatalytique. Aucun relargage n'a été observé pour l'échantillon CTP F dont le substrat est un non-tissé Tyvek®.

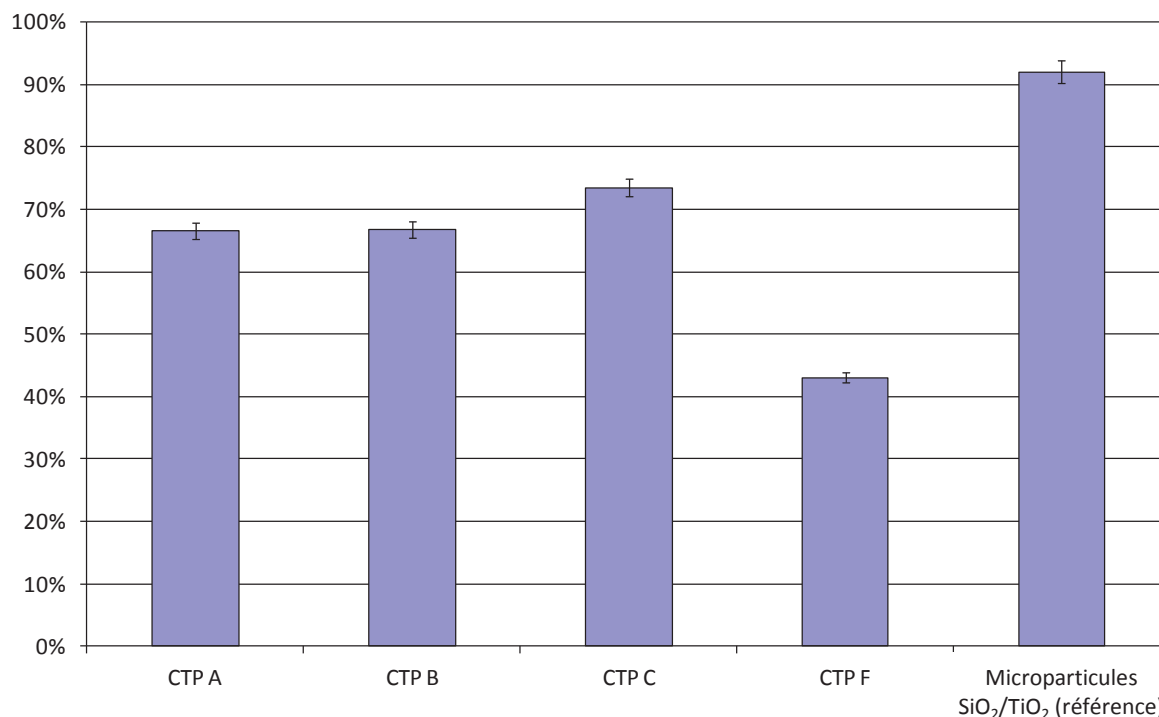


Figure IV-34 Proportion d'acide formique dégradé sous irradiation UV en présence des échantillons CTP A, B, C, F et des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence après 360 minutes d'irradiation UV

Les caractérisations de surface ont principalement été utilisées pour vérifier la détection en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et donc de TiO_2 (puisque les microparticules seules montrent du TiO_2 à leur surface) dans le but d'essayer d'expliquer ces variations de propriétés photocatalytiques.

IV-C. 3 Caractérisation par analyse de surface

Les caractérisations par les techniques d'analyse de surface ont été réalisées sur les échantillons présentés dans le Tableau IV-14. Des analyses SEM ont été faites en surface afin de vérifier l'homogénéité du dépôt de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et également d'observer la disponibilité des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en surface, leur taille et leur forme après leur intégration dans le liant PVOH.

De plus, des analyses par XPS ont été réalisées afin d'identifier la composition chimique de surface des différents échantillons. Le pourcentage atomique de titane est plus spécifiquement étudié en

égard aux variations des propriétés photocatalytiques. Dans cette partie du travail, aucune analyse en extrême surface par ToF-SIMS n'a pu être effectuée, faute de temps.

IV-C. 3. 1 Analyse SEM

Dans un premier temps, c'est la morphologie en surface des échantillons qui a été étudiée en fonction du type de support. La Figure IV-35 représente les images SEM (en électrons secondaires) des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ non immobilisées et immobilisées en surface des supports organiques souples (papier pour plaque de plâtre et non-tissé Tyvek®). Les particules sont immobilisées en surface de ces supports à l'aide d'un liant PVOH/Si (dont le taux massique est de 9%) et un dispersant qu'est l'acide citrique (Echantillon CTP C et F – cf Tableau IV-14).

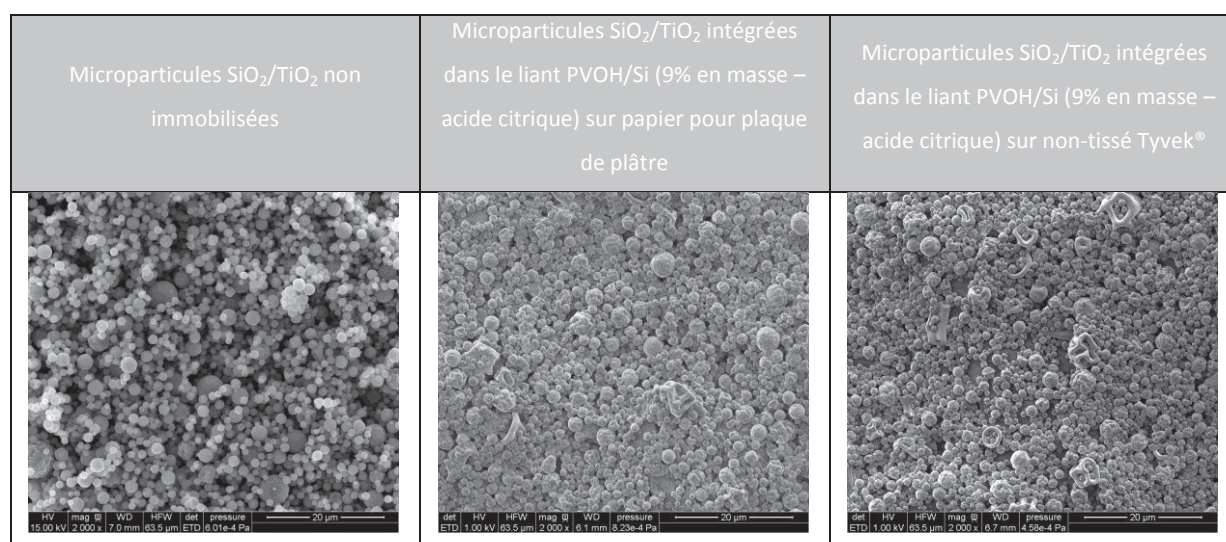


Figure IV-35 Images SEM (électrons secondaires) des particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence et intégrées dans le liant PVOH en surface d'un papier pour plaque de plâtre et d'un non-tissé Tyvek® (9% en masse et l'acide citrique comme dispersant)

Pour rappel, les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence (i.e. analysées directement après synthèse à l'échelle semi-industrielle) sont de forme sphérique et leur diamètre varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Leur surface est plus ou moins rugueuse témoignant de la présence en surface de TiO_2 . Après intégration dans le liant PVOH/Si en surface du papier pour plaque de plâtre et du non-tissé Tyvek®, le diamètre des particules ne varie pas, comme attendu. Leur surface paraît néanmoins plus rugueuse, ce qui est probablement dû à la présence du liant PVOH-Si en surface. De plus, les microparticules sont pour la plupart de forme sphérique mais certaines se présentent sous des formes plus atypiques (sous forme d'anneau par exemple). Les images SEM ne montrent toutefois pas de différences significatives selon le support sur lequel les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sont immobilisées.

Par ailleurs, les plus faibles agrandissements permettent d'observer un recouvrement quasi-homogène des particules en surface des supports organiques souples. Les analyses SEM ont

également permis d'estimer l'épaisseur du liant PVOH/Si dans lequel avait été intégrées les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Figure IV-36 et Figure IV-37).

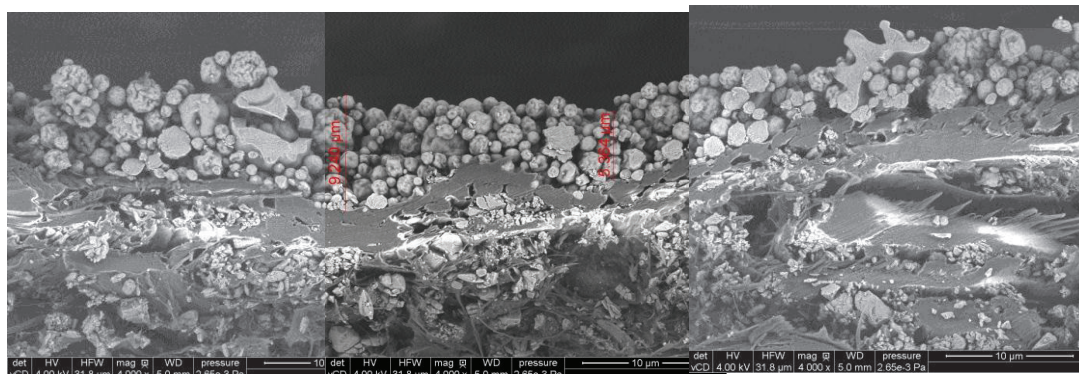


Figure IV-36 Images SEM (électrons rétrodiffusés) en coupe d'un papier pour plaque de plâtre recouvert d'un liant PVOH/Si dans lequel se trouvent des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (9% en masse de liant et dispersant : acide citrique)

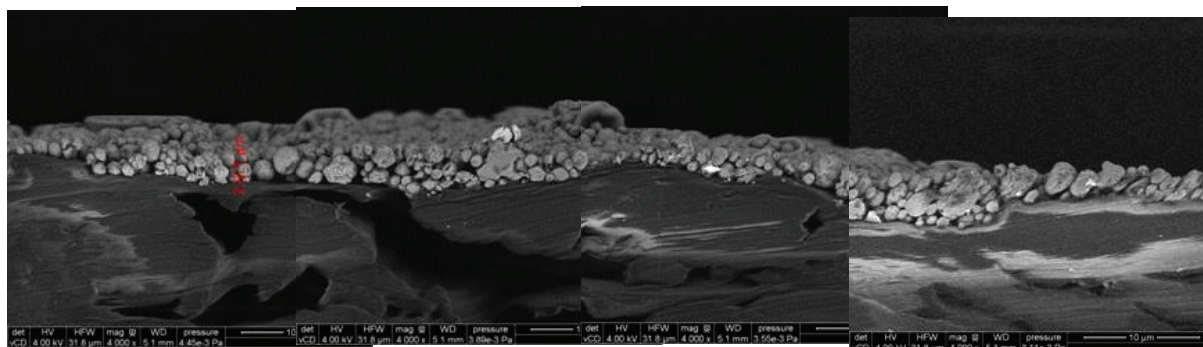


Figure IV-37 Images SEM (électrons rétrodiffusés) en coupe d'un non-tissé Tyvek® recouvert d'un liant PVOH/Si dans lequel se trouvent des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (9% en masse de liant et dispersant : acide citrique)

Les épaisseurs des dépôts (liant et particules SiO₂/TiO₂) à la surface des différents échantillons ont été estimées sur base de mesures à plusieurs endroits et sont résumées dans le Tableau IV-15.

Tableau IV-15 Epaisseurs des dépôts (microparticules SiO₂/TiO₂ - liant PVOH/Si - dispersant) en surface des échantillons A, B, C, D, E et F

	Epaisseur (μm)
PPPP-PVOH/Si (4,9%) - acide acétique	9,4 ± 3,8
PPPP-PVOH/Si (9%) - acide acétique	5,4 ± 2,4
PPPP + PVOH/Si (9%) - acide citrique	8,0 ± 1,8
Tyvek® + PVOH/Si (4,9%) - acide acétique	6,5 ± 2,5
Tyvek® + PVOH/Si (9%) - acide acétique	6,2 ± 3,6
Tyvek® + PVOH/Si (9%) - acide citrique	4,2 ± 1,9

Quel que soit le support, le taux de liant ou encore le dispersant utilisé, l'épaisseur est de quelques micromètres et le mélange riche en microparticules SiO₂/TiO₂ implique une hétérogénéité en épaisseur.

Les analyses SEM permettent donc d'observer l'intégration des microparticules SiO₂/TiO₂ dans le liant PVOH/Si en surface des supports papier pour plaque de plâtre et non-tissé Tyvek®. Le type de support, la proportion de liant et le choix du dispersant ne semblent pas avoir d'influence majeure sur la morphologie de surface du dépôt ni sur son épaisseur. Les résultats de ces analyses sont donc intéressants pour montrer la présence des microparticules SiO₂/TiO₂ en surface malgré la présence de liant mais ne suffisent pas à justifier les variations des propriétés photocatalytiques selon le type de support.

IV-C. 3. 2 Analyse XPS

Les résultats des analyses XPS sont présentés dans le Tableau IV-16 (les spectres généraux sont donnés en annexe D-18 et D-19). Les principales conclusions du Tableau IV-16 sont issues des variations du pourcentage atomique liées à la nature du support organique souple, à la proportion massique de liant PVOH/Si et à la nature du dispersant.

Tableau IV-16 Pourcentage atomique des éléments présents en surface détectés par XPS pour des échantillons constitués de support papier pour plaque de plâtre ou non-tissé Tyvek® recouverts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ présentes dans un liant (PVOH/Si, à différents taux massiques) avec un dispersant

%at.	(taux massique liant PVOH/Si) Dispersant	C	O	Si	Ti	Autres	Ti/C	Ti/Si
	Microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence	$10,0 \pm 0,3$	$63,8 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,1$	-	$1,8 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,03$
Papier pour plaque de plâtre	CTP A (4,9%) Acide acétique	$27,2 \pm 0,3$	$53,6 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,1$	N (0,2), Al (0,3), Ca (0,4)	$0,5 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,06$
	CTP B (9%) Acide acétique	$41,9 \pm 1,0$	$45,8 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,3$	Al (0,2), Ca (0,4)	$0,2 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$
	CTP C (9%) Acide citrique	$38,8 \pm 0,6$	$48,1 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,1$	N (0,2), Al (0,3), Ca (0,2)	$0,2 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$
Non tissé Tyvek®	CTP D (4,9%) Acide acétique	$25,2 \pm 0,7$	$55,9 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,1$	N (0,3)	$0,5 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,1$
	CTP E (9%) Acide acétique	$32,5 \pm 0,5$	$51,0 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,1$	N (0,3)	$0,3 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,01$
	CTP F (9%) Acide citrique	$40,4 \pm 3,0$	$46,9 \pm 1,1$	$4,3 \pm 0,4$	$8,2 \pm 1,1$	N (0,2)	$0,2 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,5$

Lorsque les microparticules sont intégrées dans le liant PVOH/Si en surface du papier pour plaque de plâtre, les éléments détectés par XPS en surface sont le carbone, l'oxygène, le silicium et le titane. Néanmoins, de faibles pourcentages atomiques d'azote, d'aluminium et de calcium sont également détectés en surface. Pour rappel, dans les études précédentes, les supports organiques souples avaient été caractérisés et les résultats des analyses XPS indiquaient également la présence d'aluminium et de calcium dans la composition chimique initiale du papier pour plaque de plâtre (III-C.2). Il est alors possible que la présence d'aluminium et de calcium en surface des échantillons CTP A, B et C soit due à la détection du support. Par ailleurs, le rapport Ti/C a été calculé pour chaque échantillon et comparé en fonction du taux de liant. Pour rappel, les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ contiennent une contamination carbonée en surface. Les pourcentages atomiques des microparticules de référence sont de ≈ 10 %at. de carbone, ≈ 64 %at. d'oxygène, ≈ 9 %at. de silicium et ≈ 17 %at. de titane. Le rapport Ti/C pour les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de référence était alors de

1,8. La présence de liant (PVOH/Si) et de dispersant (acide acétique ou acide citrique) lors de l'intégration des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dans le liant PVOH/Si en surface du papier pour plaque de plâtre implique que le rapport Ti/C diminue car le pourcentage atomique en carbone augmente (le rapport Ti/C diminue avec l'augmentation de la fraction massique de liant). Le titane est alors moins disponible en surface avec la présence de liant. De plus, le rapport Ti/Si a également été calculé. Ce rapport est constant (≈ 2), ce qui était attendu car il est caractéristique des particules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Pour les dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sur les supports non tissés Tyvek®, la surface est principalement composée de carbone, d'oxygène, de silicium, de titane et d'une légère contamination azotée. Par ailleurs, comme pour le papier pour plaque de plâtre, l'augmentation de la fraction massique en liant implique une augmentation du pourcentage atomique en carbone et ainsi diminue le pourcentage atomique en titane détecté en surface. La nature du support organique souple n'a donc aucune influence si ce n'est la présence d'aluminium et de calcium pour le papier pour plaque de plâtre. Enfin, pour un même support et pour une même fraction massique en liant, les pourcentages atomiques ne varient pas avec le choix du dispersant.

Par ailleurs, l'analyse des déplacements chimiques montre que le titane et le silicium sont détectés en surface sous forme d'oxyde (TiO_2 , SiO_2 et Ti-O-Si) quelle que soit la composition du liant ou la nature du support.

IV-C. 4 Conclusions

Dans cette approche, l'immobilisation en surface de substrats industriels des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives, produites à l'échelle semi-industrielle par Pylote, a été réalisée par le CTP à travers leur intégration dans un liant (appliqué en couche superficielle) communément utilisé dans l'industrie papetière, à savoir l'alcool polyvinylique (PVOH). Afin de le rendre plus résistant à l'irradiation UV, cet alcool a été modifié avec des groupements silanols. De plus, pour diminuer au maximum son hydrosolubilité, des acides (acide acétique ou acide citrique) ont été ajoutés au liant afin de créer, suite à une réaction d'estérification, un réseau polyvinylique 3D très peu soluble dans l'eau.

Des dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ont été réalisés en surface des papiers pour plaque de plâtre et des non-tissés Tyvek® à différents taux (de 91 à 95,1% en masse) (échantillons CTP). Ces échantillons présentent des propriétés photocatalytiques comparables à celles de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ seules. Toutefois, les tests photocatalytiques dans l'acide formique ont montré le relargage de composés organiques en solution qui correspondent plus que probablement à la dégradation du liant PVOH-Si (directement mis en contact avec les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photoactives). Des

caractérisations auraient pu être envisagées (faute de temps) en comparant la structure chimique en extrême surface avant et après test photocatalytique afin de confirmer l'hypothèse de dégradation du liant. Des tests de photovieillissement sont en cours pour étudier le comportement de ces échantillons sur une longue période d'irradiation.

Dans cette partie, les caractérisations par les techniques d'analyse de surface ont principalement été utilisées pour vérifier la disponibilité des microparticules en surface des échantillons industriels. Les résultats SEM ont permis d'observer les microparticules en surface tandis que les résultats XPS ont permis d'indiquer la présence relative de titane en extrême surface. Par ailleurs, le rapport XPS des concentrations atomique Ti/C est apparu corrélé avec les différences d'activité photocatalytique. Plus ce rapport est grand plus la concentration d'acide formique dégradée après 360 minutes d'irradiation UV augmente. Contrairement au cas étudié dans le chapitre III, les différences observées au niveau des propriétés photocatalytiques dépendent globalement de ce paramètre.

Conclusions

Une étude fondamentale entreprise en amont avec le LCMCP de la synthèse de microparticules SiO₂/TiO₂ a montré le double rôle de la silice. Les résultats des tests photocatalytiques réalisés par le LCMCP (étude ellipsométrique *in situ*) ont permis de mettre en évidence l'effet protecteur de la silice mésoporeuse vis-à-vis du substrat organique. En effet, lorsqu'elle entoure les nanoparticules de TiO₂, l'activité photocatalytique de ces nanoparticules ne dégrade pas la matrice organique au contact avec la silice. Dans l'optique de créer des microparticules de configuration « core-shell » avec un cœur de nanoparticules de TiO₂ et une coquille de silice mésoporeuse, ce résultat permet de garantir la protection du liant dans lequel les microparticules seront intégrées en surface des substrats organiques souples de Gerex (papier pour plaques de plâtre et non-tissé Tyvek®). Par ailleurs, les résultats des tests photocatalytiques réalisés à l'IRCELYON (tests avec l'acide formique et dans le phénol en solution aqueuse) ont montré que cette silice mésoporeuse n'empêchait pas pour autant l'accessibilité aux polluants et donc leur dégradation. Cependant aucune relation de proportionnalité n'a pu être confirmée entre l'épaisseur de la silice mésoporeuse autour des nanoparticules de TiO₂ et les propriétés photocatalytiques.

Suite à cette étude fondamentale, des microparticules de SiO₂/TiO₂ ont été produites en plus grande quantité par Pylote, partenaire du projet. Les résultats du test photocatalytique réalisé à l'IRCELYON (test avec l'acide formique) et ceux des caractérisations par les techniques d'analyse de surface ont permis d'optimiser le transfert du protocole de synthèse des microparticules du LCMCP vers Pylote. L'agent porogène qui a été choisi est le CTAB, car il permet d'obtenir des propriétés photocatalytiques plus importantes pour les microparticules SiO₂/TiO₂ par rapport au Brij-56, probablement en raison d'une porosité des microparticules mieux structurée. Les productions à l'échelle « R&D » (quelques grammes par jour) puis à l'échelle semi-industrielle (plusieurs centaines de gramme par jour) ont nécessité une optimisation des proportions massiques des précurseurs initialement introduits en solution avant nébulisation. Ce sont les proportions massiques en TEOS (précurseur de la silice) et en CTAB (agent porogène) qui ont été diminuées par rapport au protocole proposé par le LCMCP, permettant ainsi la production de microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives.

Enfin, leur immobilisation en surface des substrats organiques souples du partenaire Gerex (papier pour plaques de plâtre) a été réalisée par le CTP. Les microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives produites à l'échelle semi-industrielle par Pylote ont été intégrées dans un liant (déposé en couche superficielle) (de 91% à 95,1% en masse). Le liant choisi était un alcool polyvinylique modifié par un groupement silanol (PVOH-Si) pour le rendre résistant aux UV et combiné à de l'acide acétique ou de l'acide citrique pour le rendre très faiblement hydrosoluble. Les résultats des tests photocatalytiques

réalisés à l'IRCELYON (tests avec l'acide formique) ont montré que les échantillons produits par le CTP présentaient des propriétés photocatalytiques non négligeables (notamment lors de la combinaison avec l'acide citrique et en plus faible proportions massique (4,9% en masse)). Cette activité a été directement corrélée avec la détection en surface du titane (résultat XPS) d'autant plus importante que la proportion en PVOH-Si était faible. Toutefois, sur base des premiers résultats issus des tests photocatalytiques avec l'acide formique, le liant PVOH-Si semble être dégradé par l'action des microparticules sous irradiation UV (notamment lorsque les microparticules sont déposées en surface des papiers pour plaque de plâtre). Des caractérisations par les techniques d'analyse de surface des substrats organiques souples revêtus des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ après tests photocatalytiques peuvent être envisagées pour confirmer ou non l'hypothèse de la dégradation du liant dans lequel les microparticules photoactives sont intégrées (non entrepris par faute de temps). Des tests de photovieillissement sont en cours afin de prédire le comportement de ces échantillons lors d'une irradiation UV prolongée.

Lors de cette étude, la caractérisation par les techniques d'analyse de surface a principalement été utilisée pour déterminer la présence de TiO_2 en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avant et après immobilisation en surface des substrats organiques souples du partenaire Gerex. Ces résultats ont, en partie, permis de justifier les différences de propriétés photocatalytiques (via le pourcentage atomique de Ti détecté par XPS en surface) amenant ainsi à l'optimisation de l'activité photocatalytique des substrats organiques souples avec des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ intégrées dans le liant en couche superficielle. Toutefois, dans certains cas, la proportion de nanoparticules détectées en surface des microparticules n'a pas suffi à justifier les différences des propriétés photocatalytiques. D'après la littérature, la structure de la porosité peut varier selon le protocole de synthèse de la silice poreuse. C'est donc sans doute une variation de la porosité et de sa structure qui peut expliquer une variation de l'efficacité photocatalytique (influence sur l'accessibilité des nanoparticules de TiO_2 présentes à cœur). Des analyses complémentaires par TEM pourraient être envisagées afin de caractériser cette porosité (non entreprises par faute de temps).

Références Bibliographiques

- [1] M. Gohin, E. Allain, N. Chemin, I. Maurin, T. Gacoin and J. P. Boilot, "*Sol-gel nanoparticulate mesoporous films with enhanced self-cleaning properties*", Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, 216 (2010) 142-148.
- [2] W. Y. Dong, C. W. Lee, X. C. Lu, Y. J. Sun, W. M. Hua, G. S. Zhuang, S. C. Zhang, J. M. Chen, H. Q. Hou and D. Y. Zhao, "*Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on ordered mesoporous anatase TiO₂-SiO₂ nanocomposites generating excellent degradation activity of RhB dye*", Applied Catalysis B-Environmental, 95 (2010) 197-207.
- [3] M. Faustini, L. Nicole, C. Boissiere, P. Innocenzi, C. Sanchez and D. Grosso, "*Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol-Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells*", Chemistry of Materials, 22 (2010) 4406-4413.
- [4] E. Pakdel, W. A. Daoud and X. G. Wang, "*Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite*", Applied Surface Science, 275 (2013) 397-402.
- [5] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud and M. Langlet, "*Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route*", Surface Science, 602 (2008) 3364-3374.
- [6] A. Carretero-Genevri, C. Boissiere, L. Nicole and D. Grosso, "*Distance Dependence of the Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Revealed by in Situ Ellipsometry*", Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 10761-10764.
- [7] D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch and F. Babonneau, "*Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared from Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism*", Chemistry of Materials, 13 (2001) 1848-1856.
- [8] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, "*Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*", Journal of the American Chemical Society, 120 (1998) 6024-6036.
- [9] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. M. Smarsly and J. Tathovsky, "*Highly Organized Mesoporous TiO₂ Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study*", Advanced Functional Materials, 17 (2007) 123-132.
- [10] M. Grandcolas, Thèse: "*Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques*", Université de Strasbourg, (2009).

- [11] J.-W. Lee, S. Kong, W.-S. Kim and J. Kim, "*Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ core-shell particles with controlled shell thickness*", *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 39-44.
- [12] D. Grosso, F. Babonneau, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau and J. Rivory, "*An in Situ Study of Mesostructured CTAB-Silica Film Formation during Dip Coating Using Time-Resolved SAXS and Interferometry Measurements*", *Chemistry Materials*, 14 (2002) 931-939.
- [13] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois and C. Sanchez, "*Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly*", *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 309-322.
- [14] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau and C. Sanchez, "*Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry*", *Langmuir*, 21 (2005) 12362-12371.
- [15] M. Piton and A. Rivaton, "*Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm)*", *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996) 343-359.
- [16] B. Forsthuber, U. Müller, A. Teischinger and G. Gröl, "*Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO₂*", *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013) 1329-1338.
- [17] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Therias and J.-L. Gardette, "*Photochemical behaviour of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation*", *RSC Advances*, 1 (2011) 1471-1481.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour but de définir, proposer et valider des outils de caractérisation de surface et de propriétés photocatalytiques dans le cadre du développement de matériaux originaux afin d'apporter des propriétés techniques supplémentaires aux textiles et papiers utilisés dans le secteur du bâtiment et de la construction (dépollution et auto-nettoyance). Parmi les techniques de dépollution existantes, la photocatalyse a été privilégiée car en plus d'être performante, simple et peu coûteuse, c'est un procédé qui induit également une superhydrophilie nécessaire aux propriétés d'auto-nettoyance.

Dans ce projet, deux matériaux composites à base de nanoparticules de TiO_2 ont été proposés par les laboratoires partenaires du projet (LC et LCMCP). Le LC a choisi de s'orienter vers la synthèse d'un revêtement composite à base de nanoparticules de TiO_2 commerciales (Evonik P25) introduites dans une matrice sol-gel hybride (organique et inorganique) (Chapitre III). Cette approche a particulièrement été développée pour une application en surface des substrats textiles car la synthèse par chimie sol-gel de ce revêtement n'est pas applicable aux processus de fabrication classiques de l'industrie papetière (utilisation trop importante de solvant). L'approche privilégiée pour les substrats papiers concernés par le projet (papier pour plaque de plâtre et non-tissé Tyvek®) est la formulation par chimie sol-gel de microparticules composites constituées de nanoparticules de TiO_2 dispersées dans une matrice de silice mésoporeuse. Ces microparticules synthétisées à l'échelle industrielle par Pylote (partenaire du projet) ont par la suite été immobilisées en surface des substrats papiers par le CTP (partenaire du projet) via leur intégration dans un liant superficiel couramment utilisé dans l'industrie papetière (Chapitre IV).

L'enjeu principal de l'application de ce type de matériaux composites à propriétés photocatalytiques en surface de substrats organiques tels que les textiles et les papiers, était d'optimiser l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 , en rendant possible l'accessibilité des sites actifs du TiO_2 aux polluants, tout en assurant la protection du substrat (dans le cas du revêtement composite) ou du liant (dans le cas des microparticules composites) vis-à-vis de la photocatalyse.

L'optimisation de la synthèse de ces matériaux composites passait logiquement par la caractérisation de leurs propriétés photocatalytiques. La littérature a montré que de nombreux tests existaient pour caractériser les propriétés photocatalytiques, notamment des tests normés réalisés en milieu air. Néanmoins ces tests sont assez longs et sont donc peu envisageables en test de screening. Dans ce

contexte, le test proposé pour ce travail de thèse a consisté à suivre la concentration d'un polluant modèle (acide formique) en solution aqueuse sous irradiation UV ($\approx 8 \text{ mW/cm}^2$ à 365nm) pendant 360 minutes. L'acide formique a été choisi comme polluant modèle car il ne forme pas d'intermédiaires au cours de sa dégradation.

Par ailleurs, afin d'expliquer les variations des propriétés photocatalytiques et ainsi aider à l'optimisation de synthèse de ces matériaux composites, différentes techniques de caractérisation de surface ont été utilisées. De manière systématique, la technique de microscopie SEM s'est avérée être un outil utile pour : (i) l'étude de la morphologie de surface des matériaux composites (porosité, rugosité, dispersion des particules, etc.), (ii) l'identification de la forme et de la taille des nanoparticules de TiO_2 (dans le cas du revêtement composite) ou bien des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, (iii) déterminer l'épaisseur des dépôts sur les différents substrats utilisés dans cette étude. Par ailleurs, l'utilisation des techniques de spectroscopies d'analyse d'extrême surface XPS et ToF-SIMS s'est avérée pertinente. La technique XPS a permis de mettre en évidence des modifications physico-chimiques ou des contaminations en surface des matériaux composites photocatalytiques. Enfin, la technique ToF-SIMS est une technique d'analyse en masse plus sensible à l'extrême surface que la technique XPS et présente une information moléculaire. La complémentarité des deux techniques a été validée en démontrant également la pertinence d'avoir plusieurs critères pour aider de manière la plus efficace possible à l'optimisation de ces matériaux composites.

Dans le cas du développement du revêtement composite constitué de nanoparticules de TiO_2 incluses dans une matrice sol-gel hybride, les résultats des tests photocatalytiques réalisés dans le cadre de la thèse de Damia Gregori (Laboratoire LC) ont été comparés aux résultats des caractérisations par analyse de surface. Le revêtement composite tel que proposé par le LC (50% en masse de nanoparticules de TiO_2 P25 et 50% en masse de matrice sol-gel hybride (organique-inorganique)) a été déposé par dip-coating sur substrat de silicium et son épaisseur a été estimée à 250 nm dans le cas d'un substrat de silicium et à quelques micromètres dans le cas des substrats textiles et non-tissés. Les résultats des analyses XPS et ToF-SIMS ont permis de définir des critères de suivi caractéristiques du revêtement composite du LC. En XPS, les pourcentages atomiques et l'étude détaillée des déplacements chimiques ont mis en évidence la pertinence des rapports (%at. Ti/ %at. Si), C-Si/Si, O-Si/Si et O-Ti/Ti. De plus, les résultats des analyses ToF-SIMS ont permis d'identifier un nombre important de signatures très caractéristiques de la matrice sol-gel hybride synthétisée par le LC. En particulier, les spectres ToF-SIMS en mode positif présentaient des séries de pics intenses avec des écarts de m/z réguliers (correspondant à des unités de base caractéristiques de la structure chimique du revêtement). De plus, le rapport des intensités normalisées Ti^+/TiO^+ s'est avéré également très intéressant à suivre pour identifier l'environnement des nanoparticules de TiO_2 dans

les matériaux composites. Tous ces critères XPS et ToF-SIMS ont permis : (1) de montrer que le traitement thermique appliqué en dernière étape de synthèse du revêtement était optimal dans les conditions de 120°C/20h et qu'une augmentation de la température et/ou du temps lors du traitement impliquait une modification de la structure chimique en extrême surface non favorable à une augmentation de l'efficacité photocatalytique, (2) de conclure que les liaisons organiques-inorganiques de la matrice sol-gel hybride étaient dégradées sous irradiation UV dans un milieu aqueux (lors du test photocatalytique ou lors d'un traitement sous UV pendant 27 heures) favorisant l'efficacité photocatalytique du revêtement (3) de mettre en évidence une meilleure homogénéité du dépôt sur un substrat non-tissé Tyvek® et la faible présence du revêtement en surface du substrat textile PET/PVC.

Dans le cas du développement des microparticules SiO₂/TiO₂, l'intérêt de la silice mésoporeuse a été démontré à travers une étude portant sur des couches de TiO₂ et de SiO₂ mésoporeuse déposées par le LCMCP sur des substrats de silicium. Les tests photocatalytiques (suivi de la concentration en polluant modèle (acide formique) en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV (360 minutes)) ont permis de démontrer que la silice mésoporeuse diminuait l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂ sans pour autant l'inhiber totalement. En parallèle, les tests d'ellipsométrie *in situ* réalisés par le LCMCP ont démontré l'effet protecteur de la silice mésoporeuse vis-à-vis de la photocatalyse. Si ces effets ont été reproduits, il a été difficile d'identifier une relation quantitative claire avec l'épaisseur et donc d'identifier clairement le mécanisme (effet « cage » ?) même en ajoutant l'étude de la dégradation du phénol (polluant modèle formant des composés intermédiaires identifiables via une analyse par HPLC). Ensuite, des microparticules SiO₂/TiO₂ ont été synthétisées à l'échelle R&D (quelques grammes par jour) puis à l'échelle semi-industrielle (quelques centaines de gramme par jour) par Pylote (partenaire du projet). Les caractérisations des propriétés photocatalytiques (tests dans l'acide formique) et les caractérisations par analyses de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) ont montré que ces particules présentaient une efficacité photocatalytique mais que le protocole qui avait été retenu menait à la détection du TiO₂ en extrême surface. Ces caractérisations ont permis l'optimisation des protocoles de synthèse des microparticules SiO₂/TiO₂ photoactives en ajustant le traitement thermique (600°C/3h) ainsi que les proportions massiques en TiO₂, en précurseur (TEOS), en agent porogène (CTAB) et en eau. Ces particules ont par la suite été immobilisées par le CTP (partenaire du projet) en surface des papiers pour plaque de plâtre et des non-tissés Tyvek® (substrats organiques proposés par Gerex dans le cadre de ce projet). Pour ce faire ces particules ont été intégrées dans le liant PVOH-Si (alcool polyvinylique modifié par des groupements silanols pour diminuer l'hydrosolubilité) puis le liant a été déposé par trempage en surface des substrats organiques. Les caractérisations des propriétés photocatalytiques (tests dans

l'acide formique) ont montré une efficacité photocatalytique des substrats organiques contenant les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ intégrées dans ce liant mais également un relargage de composés organiques en solution lors du test pouvant témoigner de la dégradation du liant (PVOH-Si). Dans cette partie du travail, c'est principalement la détection semi-quantitative du Ti en XPS en surface des microparticules puis en surface des produits finis qui a été suivi. Il est important et intéressant de noter que si le test photocatalytique proposé dans ce travail a permis les deux développements, les critères d'analyses de surface ont été adaptés à chaque cas. Si la concentration atomique de Ti détecté par XPS a été le critère principal pour le développement de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (chapitre IV), le développement du revêtement composite (chapitre III) a été rendu possible grâce au complément de ce seul critère avec d'autres critères. En effet, l'ensemble des résultats des tests photocatalytiques n'a pu être expliqué par le seul suivi de la concentration atomique de Ti par XPS.

Les différences de propriétés photocatalytiques observées sur les microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ synthétisées à différentes échelles et selon les différentes étapes d'optimisation de synthèse sont probablement dues à des variations de la porosité de la silice. En effet, les caractérisations par analyse de surface n'indiquent pas de modification significative des structures chimiques en surface des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. La porosité devient alors le critère prépondérant pour permettre l'accessibilité des polluants à TiO_2 .

La question de la porosité peut également être soulevée pour le cas du revêtement composite (TiO_2 /matrice sol-gel hybride) synthétisé par le LC. Le traitement sous UV a permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique grâce à la dégradation des groupements méthyles de la matrice sol-gel hybride créant ainsi probablement une porosité supplémentaire augmentant l'accessibilité des polluants aux nanoparticules de TiO_2 . Par ailleurs, après les tests de photovieillissement (irradiation UV à sec), les caractérisations de surface ont montré la dégradation des groupements méthyles alors que les propriétés photocatalytiques du revêtement étaient inhibées. La présence d'eau permet dans ce cas d'éliminer les résidus de la dégradation des méthyles probablement présents dans la porosité du revêtement.

Les critères de caractérisation étant validés, il apparaît clairement qu'une compréhension plus complète des mécanismes en jeu nécessite une étude plus développée de la porosité, notamment dans le cas des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. La caractérisation de la porosité (structure, orientation, taille) pourrait être envisagée par des techniques de « porosimétrie ellipsométrique », par la méthode 2D-SAXS¹, ou encore par TEM.

¹ C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau and C. Sanchez, "Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry", *Langmuir*, 21 (2005) 12362-12371.

Annexe A Annexes au chapitre I

Annexe A-1 Définition de la mouillabilité

La mouillabilité est fonction du mouillage qui traduit la capacité d'un liquide à mouiller une surface. De façon générale, lorsqu'un liquide est mis en contact avec la surface d'un solide, il se forme un angle de raccordement entre l'un et l'autre. Cet angle dit « de contact » représente l'angle du liquide par rapport à la surface d'un solide au point triple. Le point triple est l'endroit où les trois tensions interfaciales coexistent. En effet selon Thomas Young en 1805 (Figure A-1), l'équilibre mécanique d'une goutte déposée sur un support solide est régit par trois paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide $\gamma_{s/l}$
- La tension interfaciale solide-vapeur $\gamma_{s/v}$ (aussi noté γ_s)
- La tension interfaciale liquide-vapeur $\gamma_{l/v}$ (aussi noté γ_l)

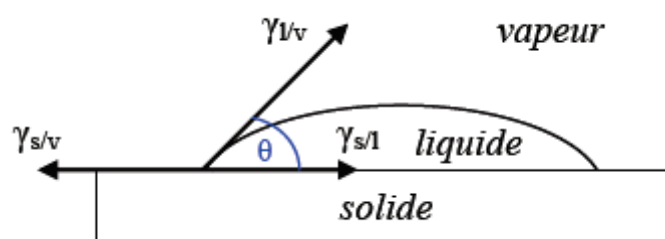


Figure A-1 Mouillabilité: Modèle de Young

L'angle de contact (θ) traduit donc les interactions entre le solide et le liquide. De ce fait, on définit deux cas de mouillabilité :

- Si la tension solide-vapeur est inférieure à la somme des tensions solide-vapeur et liquide-solide ($\gamma_s > \gamma_l$) alors le liquide est parfaitement mouillant pour la surface car son angle de contact est nul
- Si la tension solide-vapeur est supérieure à la somme des tensions solide-vapeur et liquide-solide ($\gamma_s < \gamma_l$) alors le mouillage est partiel ; le liquide ne s'étale pas totalement sur la surface, son angle de contact est compris entre 0 et 180°

Intrinsèquement, dans le cas où liquide est de l'eau, la surface est dite hydrophile lorsque l'angle de contact est quasi-nul, alors qu'elle est hydrophobe lorsque l'angle de contact est élevé.

Annexe B Annexes au chapitre II

Annexe B-1 Principe de la chimie sol-gel

La technologie sol-gel est une méthode qui est utilisée pour l'élaboration de matériaux inorganique ou hybride (organique-inorganique) sous différentes structures comme des verres monolithiques, des films minces ou encore des nano-poudres.

Le matériau final synthétisé par chimie sol-gel^[1] est généralement obtenu à partir d'une solution hydroalcoolique de précurseurs inorganiques de type alcoxydes métalliques^[2]. Du fait de son faible coût, le dioxyde de silicium (ou silice) est principalement utilisé et préparé à partir d'un précurseur comme le tétraéthoxysilane. Le précurseur inorganique subit plusieurs réactions d'hydrolyse-condensation pour former des oligomères de silice, suivant le schéma réactionnel décrit dans la Figure B-1.

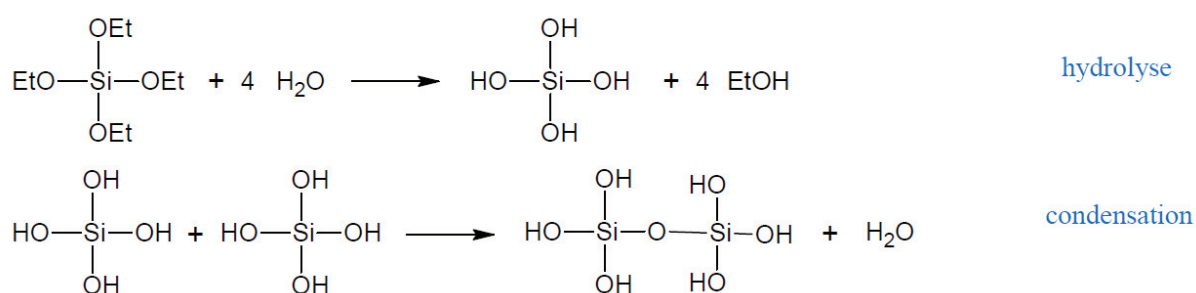
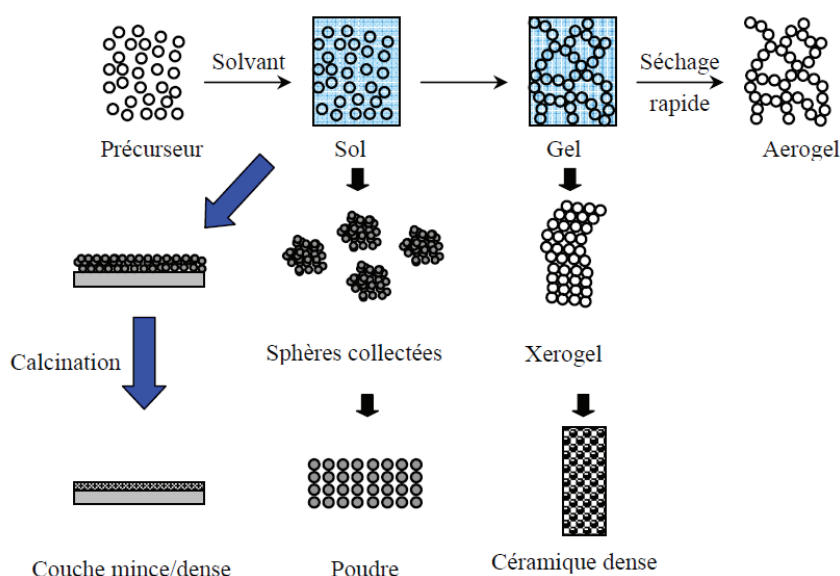


Figure B-1 Schéma de principe de la réaction d'hydrolyse et de la condensation du tétraéthoxysilane

A ce stade de la réaction, le milieu réactionnel est constitué d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'oligomères de silice de quelques nanomètres de diamètre et est appelé « sol ». La réaction d'hydrolyse-condensation du précurseur peut être catalysée en milieu acide ou en milieu basique, dans des conditions de températures et de pression proches de l'ambiante. La variation de paramètres expérimentaux comme la température, la concentration en précurseur ou la composition du solvant permet de moduler la structure finale du matériau^[3]. La condensation se poursuit en effet pour former un gel polymérique de silice chargé en solvant, c'est la transition sol-gel. La mise en forme du matériau s'effectue lors de cette étape, par exemple sous la forme de particules sphériques ou de film mince (Figure B-2). Le solvant est ensuite éliminé du matériau par une étape de séchage suivie éventuellement d'un traitement thermique.

Figure B-2 Types de matériaux obtenus par voie sol-gel^[4]

Des matériaux sol-gel hybrides possédant une composante organique et une composante inorganique^[5] peuvent être synthétisés à partir de précurseurs partiellement fonctionnalisés par des groupements organiques spécifiques qui ne sont pas hydrolysables. Les matériaux sol-gel hybrides combinent alors les propriétés spécifiques apportées par les groupements organiques à celles de la matrice inorganique, par exemple en apportant de la souplesse ou des propriétés optiques à celle-ci.

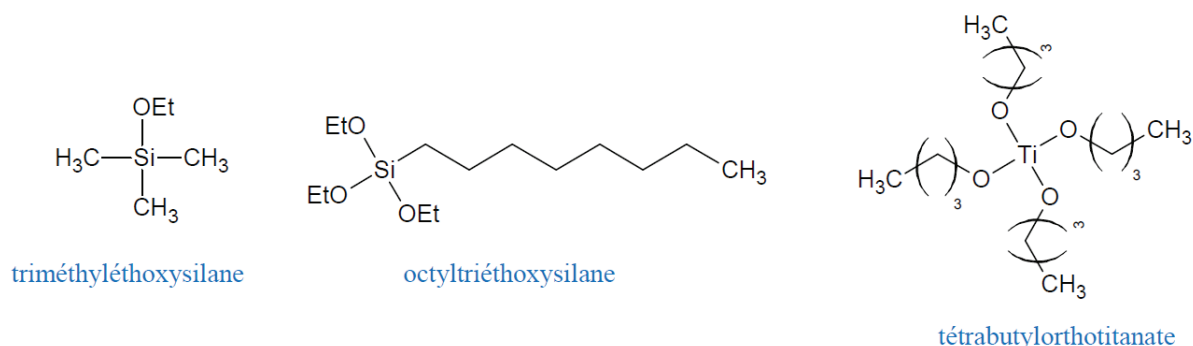


Figure B-3 Exemple de précurseurs utilisés en chimie sol-gel

La transposition de la chimie sol-gel à des procédés textiles a déjà été envisagée^[6] afin de conférer des propriétés innovantes aux textiles ou de remplacer des procédés existants devenus trop coûteux ou polluants. La majorité de ces traitements sol-gel forment un film très mince (quelques nanomètres d'épaisseur) à la surface des fibres, ce qui permet de conserver avantageusement la souplesse, le toucher et l'aspect général du textile initial, tout en lui apportant de nouvelles propriétés.

Dans le contexte de l'étude, la chimie sol-gel est utilisée pour la synthèse de nouveaux matériaux à propriétés photocatalytiques.

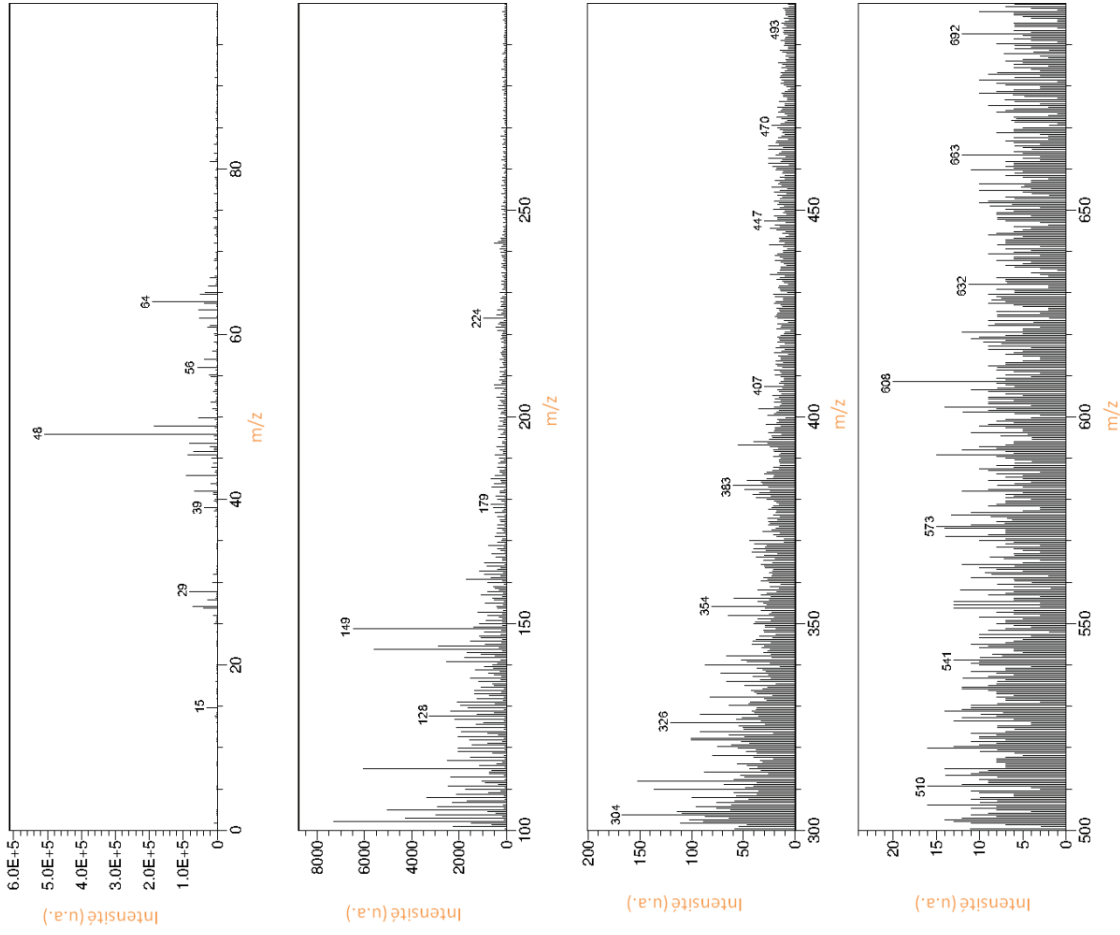
- [1] H. Blas, "*La Chimie Sol-gel au service du Textile*", Actualité Chimique 360-361 (2012).
- [2] J. P. Jolivet, "*De la Solution à l'Oxyde*", Ouvrage publié par InterEditions CNRS, (1994).
- [3] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois and C. Sanchez, "*Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly*", Advanced Functional Materials, 14 (2004) 309-322.
- [4] M. N. GHAZZAL, Thèse: "*Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂*", Université Paul Verlaine de Metz, (2008).
- [5] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, "*Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*", Chem Rev, 102 (2002) 4093-4138.
- [6] B. Mahltig, H. Haufe and H. Bottcher, "*Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings*", Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 4385-4398.

Annexe C Spectres et images supplémentaires au Chapitre III

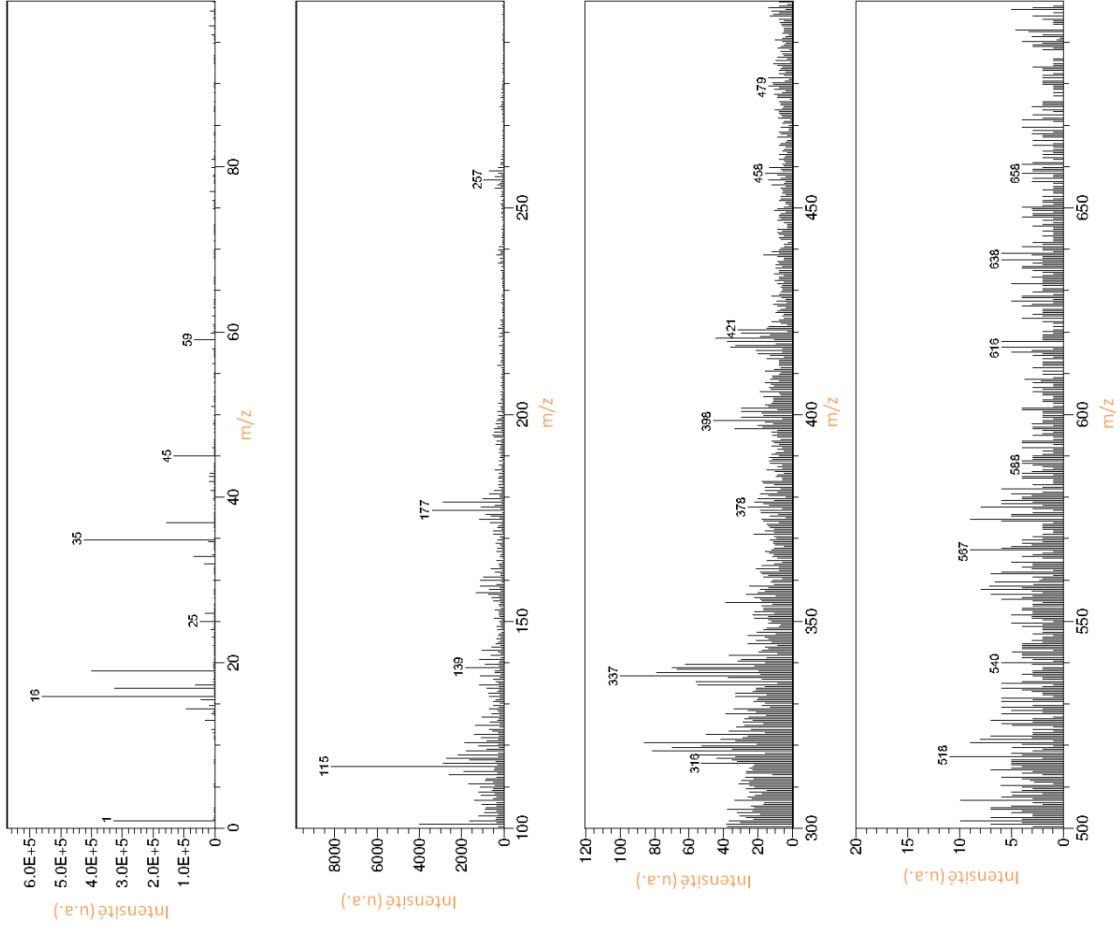
Annexe C-1 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) des nanoparticules de TiO_2 Evonik P25	268
Annexe C-2 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) des nanoparticules de TiO_2 Evonik P25	268
Annexe C-3 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) de la matrice sol-gel hybride seule déposée sur substrat de silicium	269
Annexe C-4 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) de la matrice sol-gel hybride seule déposée sur substrat de silicium	269
Annexe C-5 Clichés SEM à faible agrandissement d'un revêtement composite de référence déposé sur un substrat de silicium témoignant de l'homogénéité du dépôt sur le substrat	270
Annexe C-6 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	271
Annexe C-7 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	272
Annexe C-8 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium	272
Annexe C-9 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)	273
Annexe C-10 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)	274
Annexe C-11 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)	274
Annexe C-12 Décomposition des pics XPS C1s pour un revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à $120^\circ\text{C}/7$ jours, $200^\circ\text{C}/7$ jours ou $120^\circ\text{C}/20\text{h}$	275
Annexe C-13 Décomposition des pics XPS O1s pour un revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à $120^\circ\text{C}/7$ jours, $200^\circ\text{C}/7$ jours ou $120^\circ\text{C}/20\text{h}$	275
Annexe C-14 Décomposition des pics XPS Si2p pour du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à $120^\circ\text{C}/7$ jours, $200^\circ\text{C}/7$ jours ou $120^\circ\text{C}/20\text{h}$	276
Annexe C-15 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après traitement UV	277
Annexe C-16 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et après traitement UV (27 heures)	278
Annexe C-17 Spectre ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et après traitement UV (27 heures)	278
Annexe C-18 Image SEM/EDS du substrat textile PET/PVC	279

Annexe C-19 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Si2p et Cl2p du substrat textile PET/PVC	280
Annexe C-20 Spectre FTIR du substrat textile PET/PVC et comparaison avec un spectre FTIR d'un alkylphosphate issu des bibliothèques spectrales.....	281
Annexe C-21 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC analysé tel que reçu. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC (*).....	282
Annexe C-22 Image SEM/EDS du substrat textile PET/PVC revêtu du revêtement composite	283
Annexe C-23 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du substrat PET/PVC revêtu du revêtement composite	284
Annexe C-24 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)	285
Annexe C-25 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite pré-traité sous UV pendant 27h en présence d'eau. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)	286
Annexe C-26 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Si2p et Cl2p du substrat textile PET/PVC revêtu du revêtement composite après photo-vieillessement...	287
Annexe C-27 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite après un photo-vieillessement de 1000h. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)	288
Annexe C-28 Spectre FTIR du substrat non-tissé Tyvek® comparé à un spectre FTIR d'un polyéthylène issu des bibliothèques spectrales	289
Annexe C-29 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s et O1s du substrat non-tissé Tyvek® analysé tel que reçu	290
Annexe C-30 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat non-tissé Tyvek® analysé tel que reçu	291
Annexe C-31 Image SEM/EDS du substrat substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite	292
Annexe C-32 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite	293
Annexe C-33 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite.....	294
Annexe C-34 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite pré-traité sous UV pendant 27h en présence d'eau. Signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ) détectés à $m/z = 326,967$; $388,896$; $446,877$; $460,901$; $504,877$; $520,782$; $580,863$; $638,909$ et $654,852$	295
Annexe C-35 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite après un photo-vieillessement accéléré.....	296
Annexe C-36 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite après un photo-vieillessement accéléré.....	297

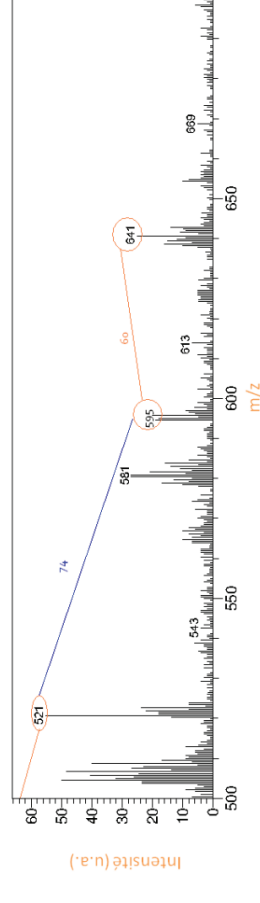
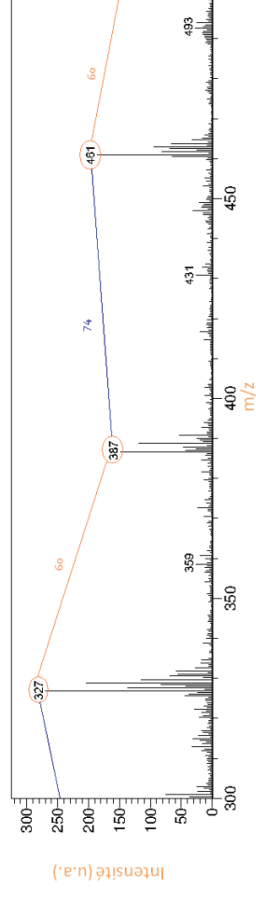
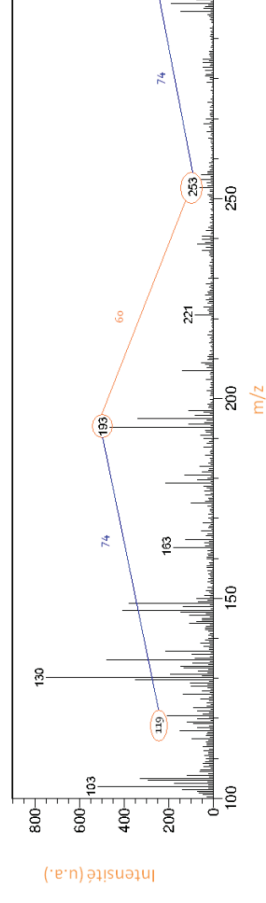
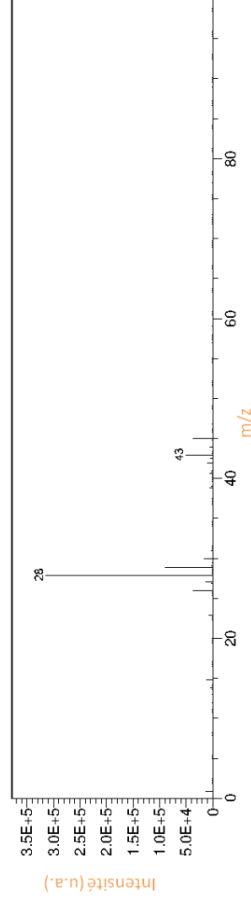
Annexe C-37 Attribution des bandes observées sur les spectres IR	298
--	-----



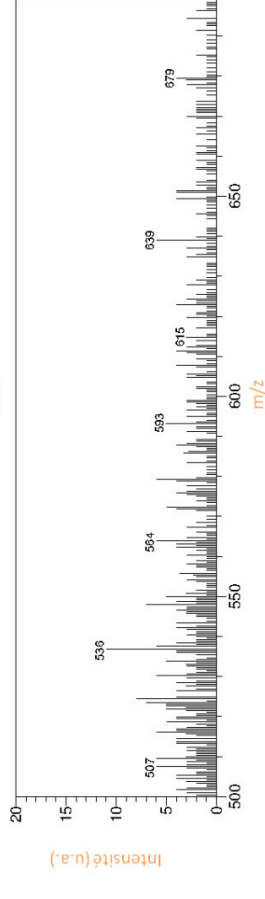
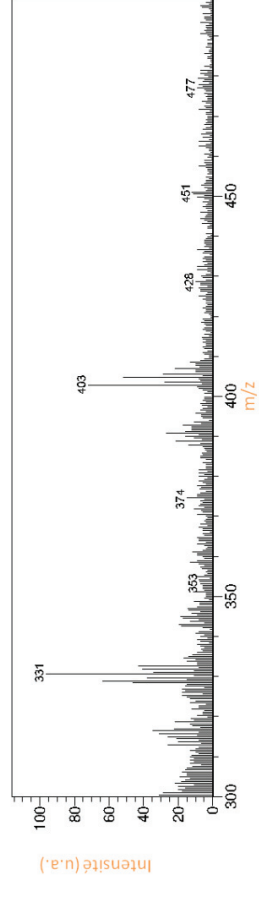
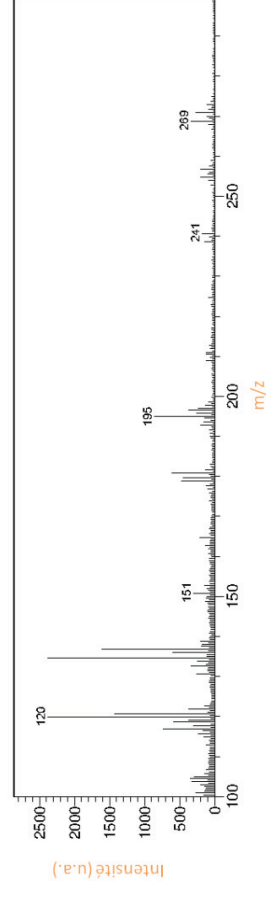
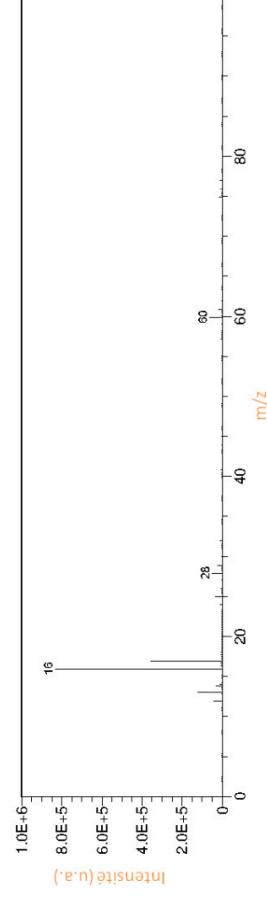
Annexe C-1 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) des nanoparticules de TiO_2 Evonik P25



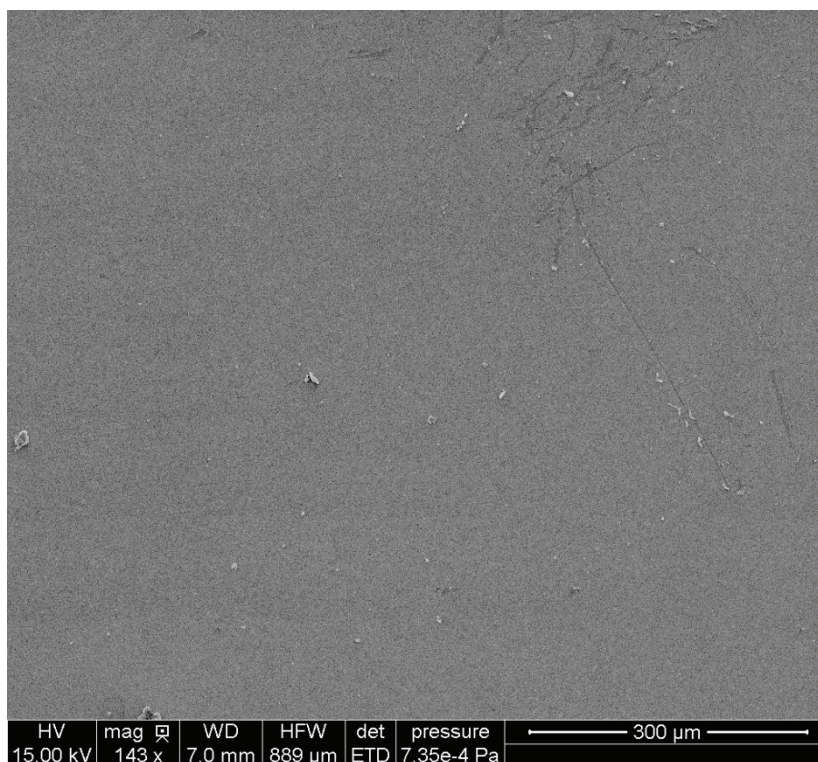
Annexe C-2 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) des nanoparticules de TiO_2 Evonik P25



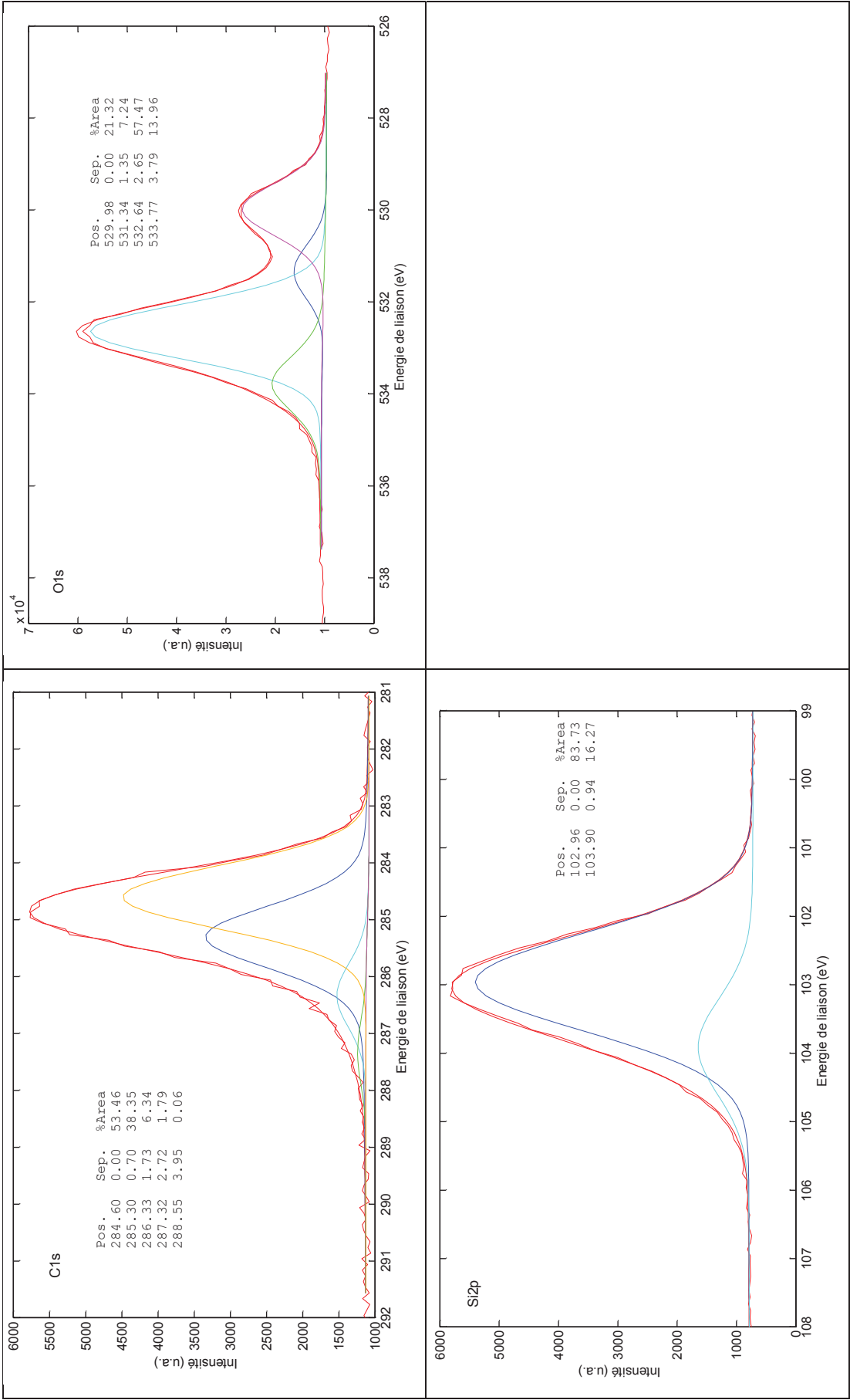
Annexe C-3 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) de la matrice sol-gel hybride seule déposée sur substrat de silicium



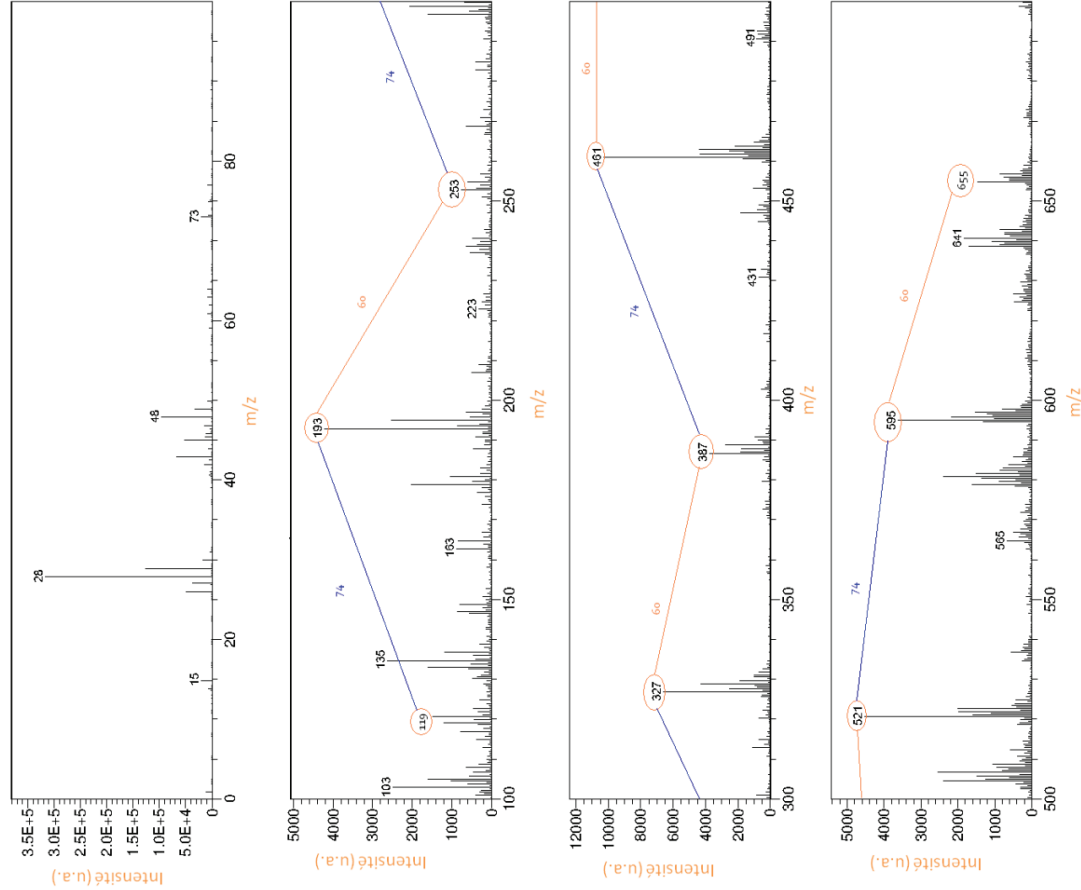
Annexe C-4 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) de la matrice sol-gel hybride seule déposée sur substrat de silicium



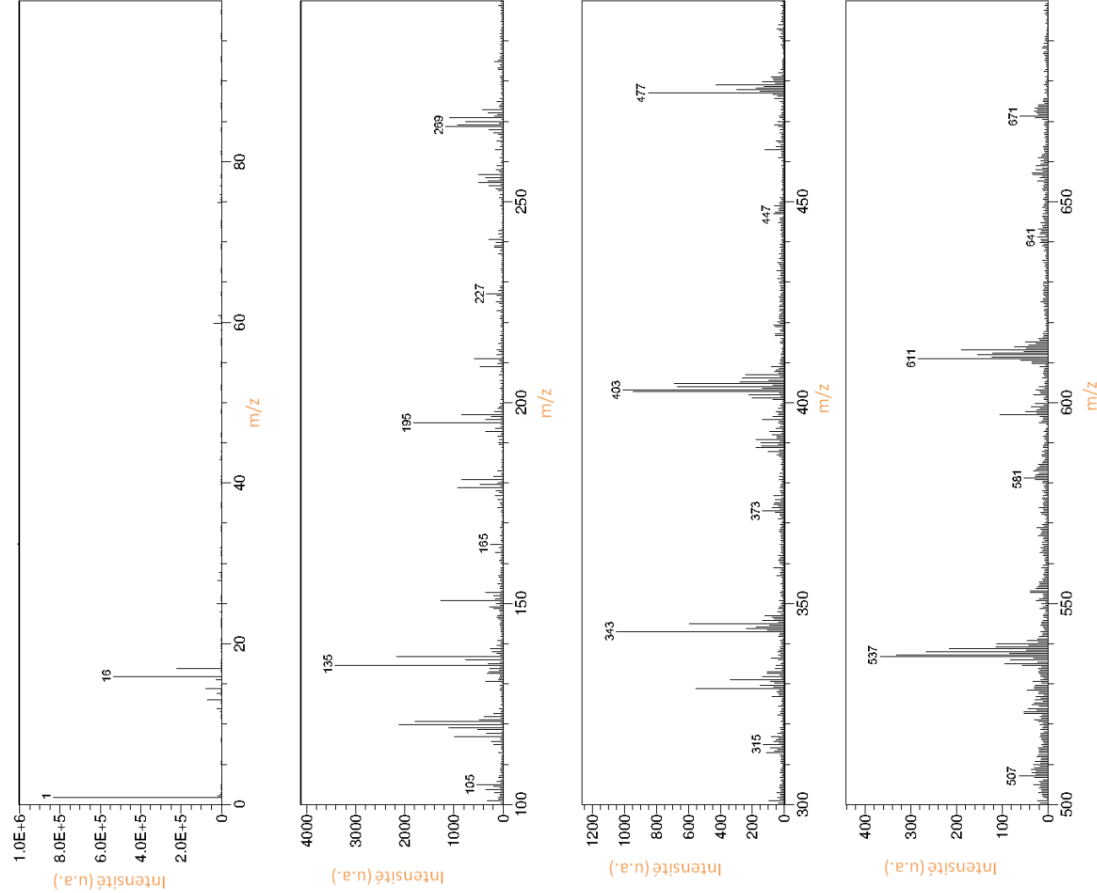
Annexe C-5 Clichés SEM à faible agrandissement d'un revêtement composite de référence déposé sur un substrat de silicium témoignant de l'homogénéité du dépôt sur le substrat



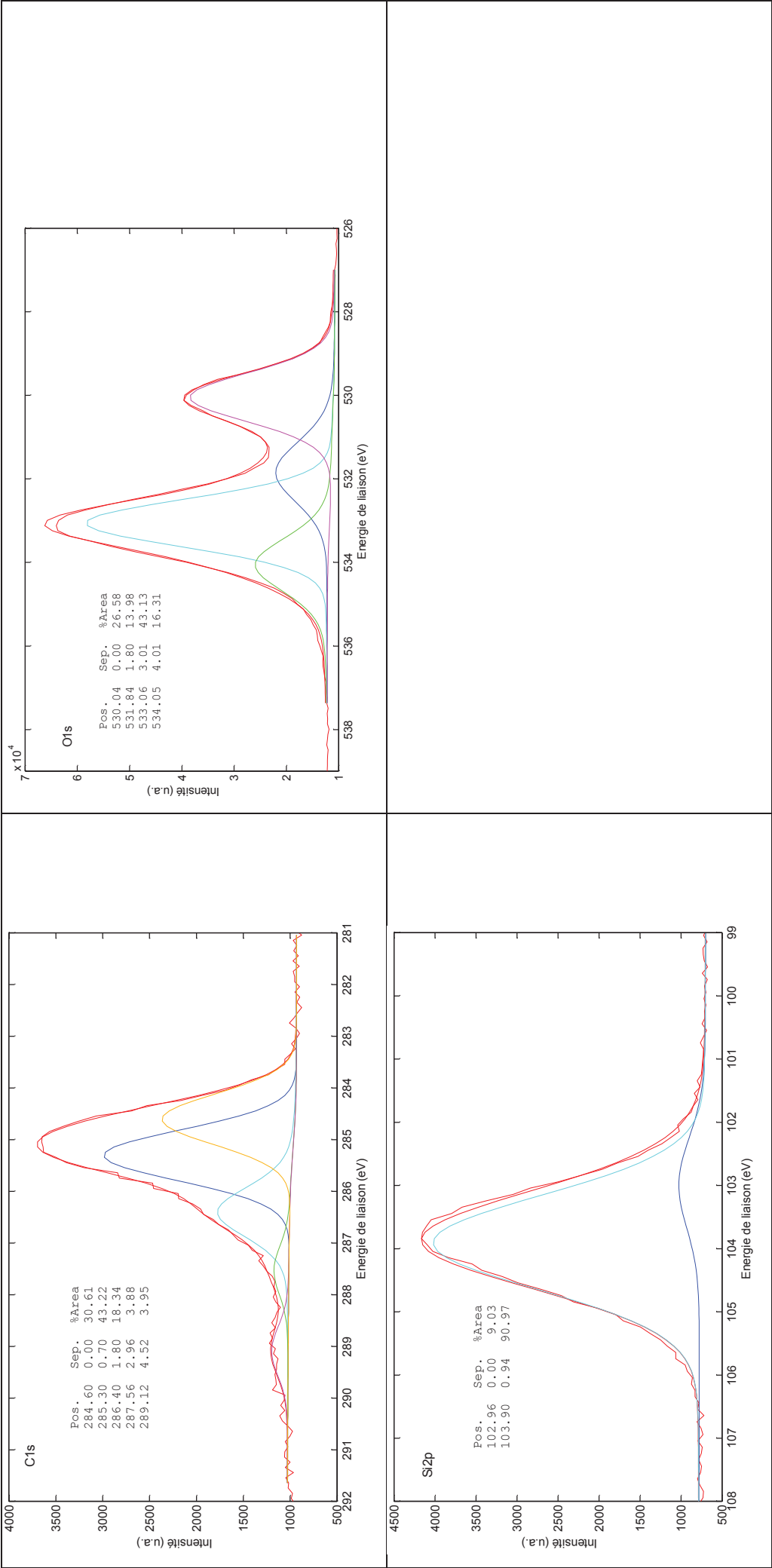
Annexe C-6 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium



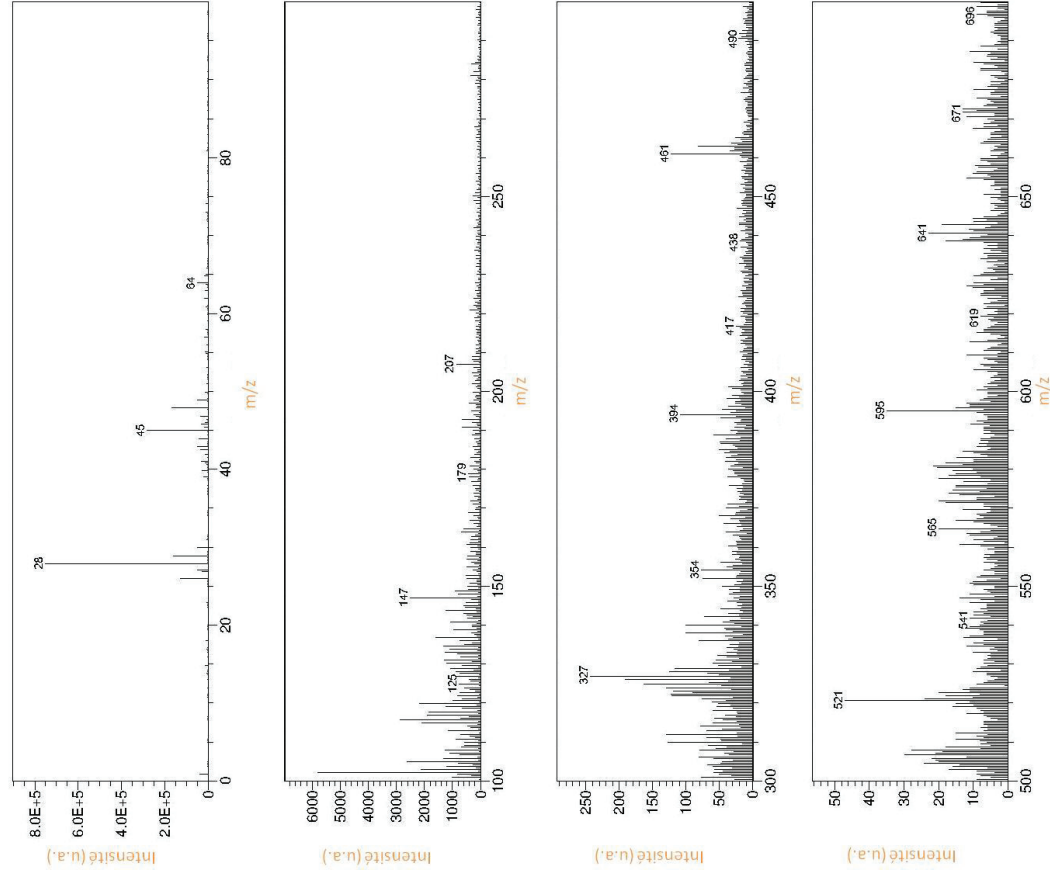
Annexe C-7 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium



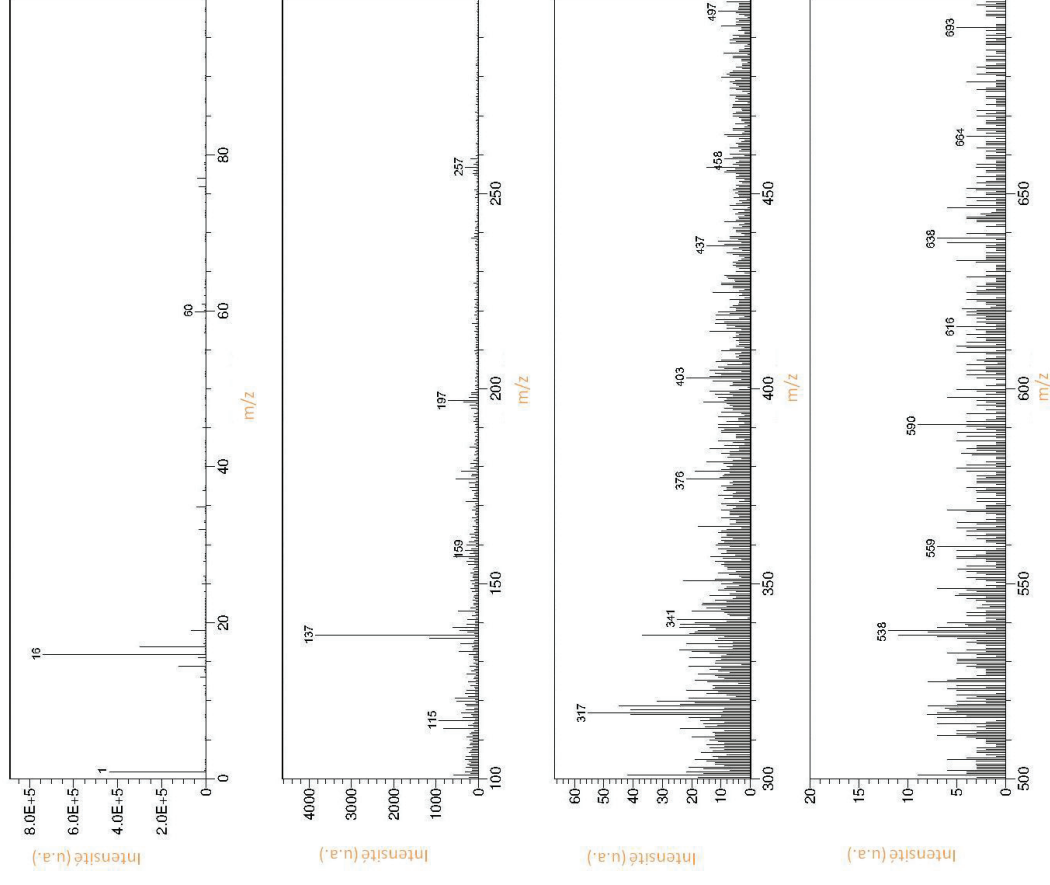
Annexe C-8 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium



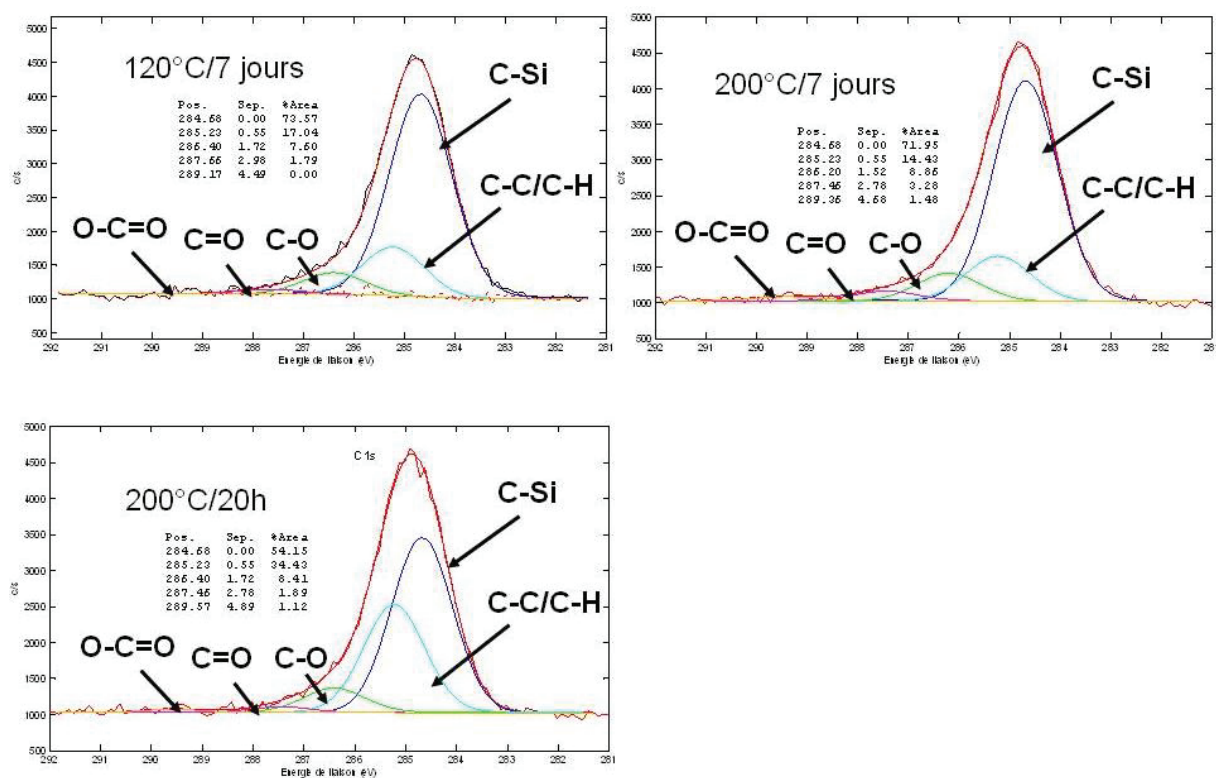
Annexe C-9 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)



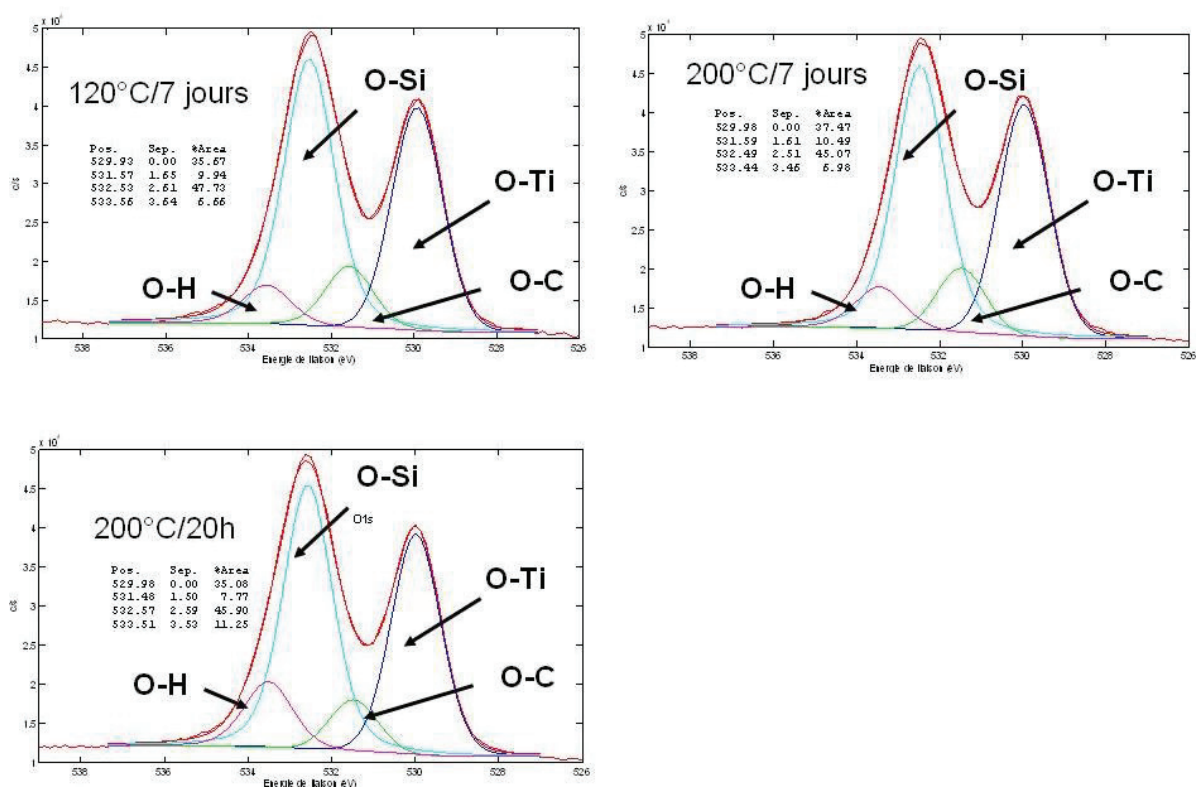
Annexe C-10 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)



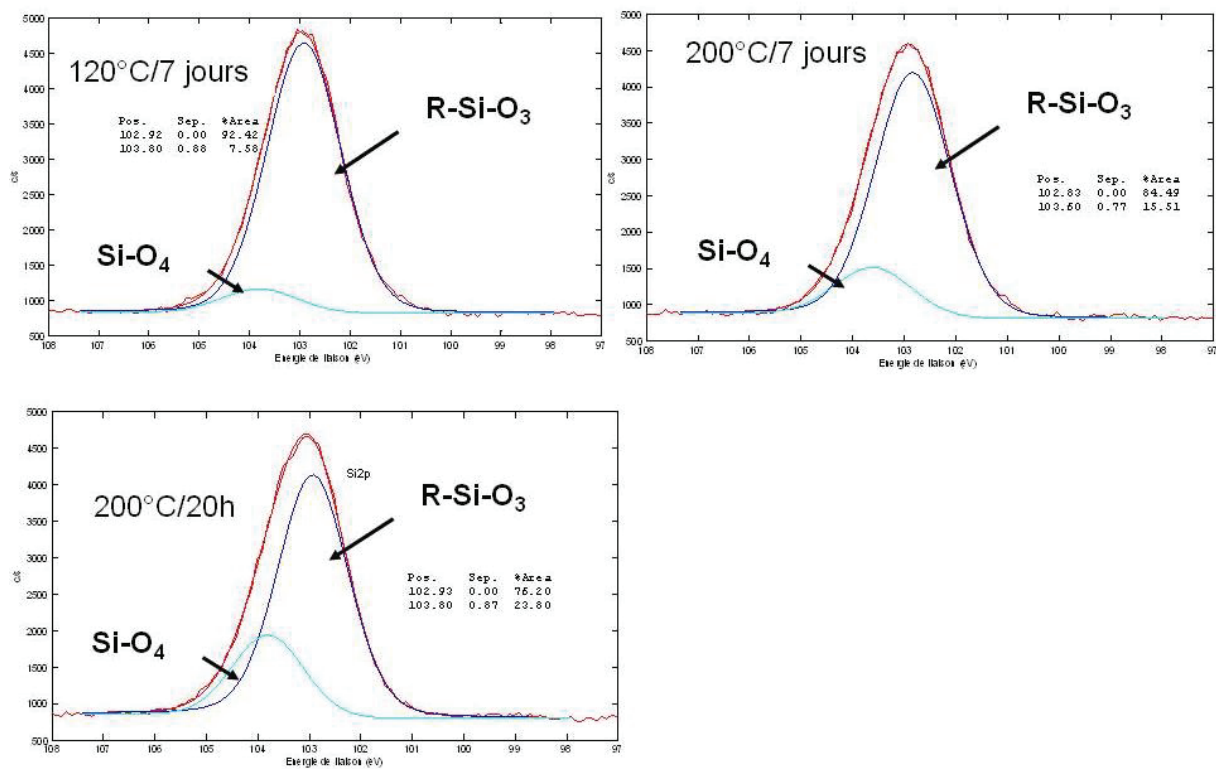
Annexe C-11 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après test photocatalytique en présence d'un polluant modèle (l'acide formique)



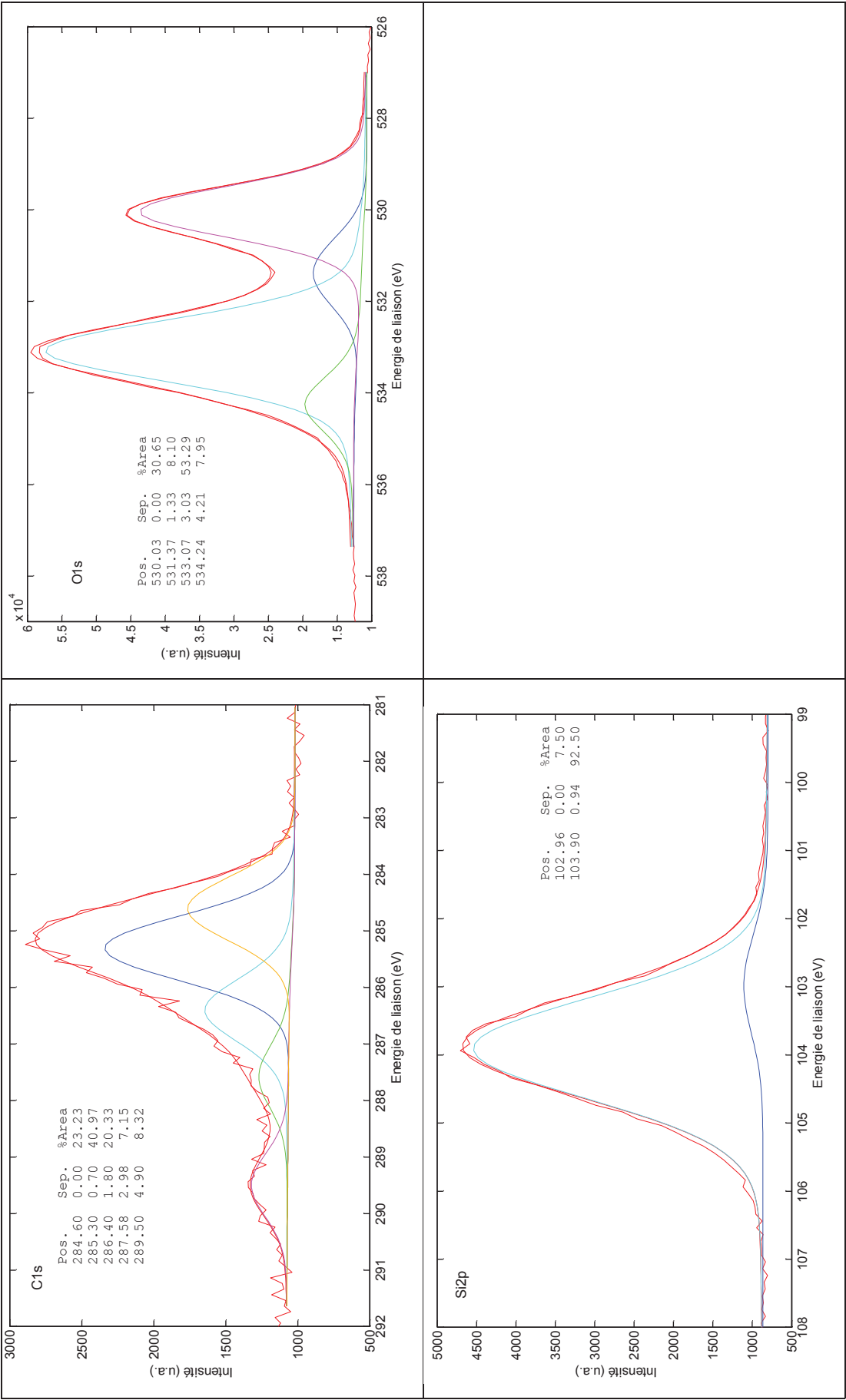
Annexe C-12 Décomposition des pics XPS C1s pour un revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à 120°C/7jours, 200°C/7 jours ou 120°C/20h



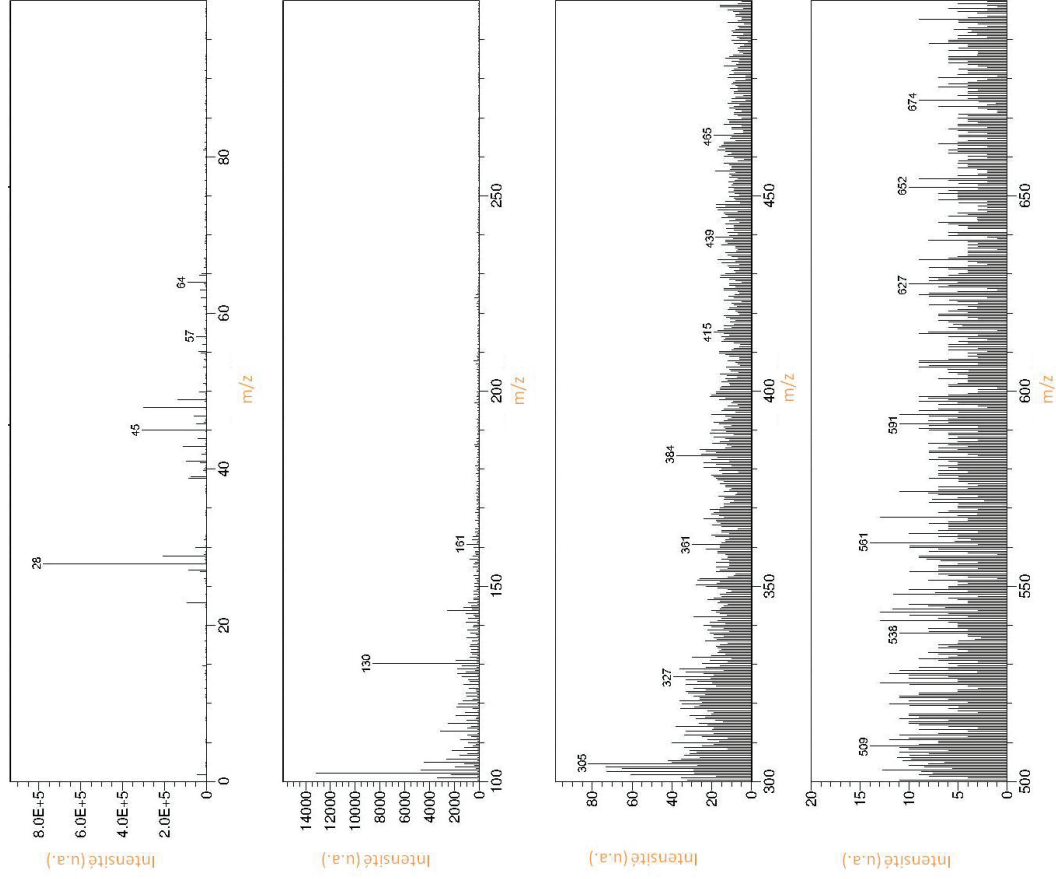
Annexe C-13 Décomposition des pics XPS O1s pour un revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à 120°C/7jours, 200°C/7 jours ou 120°C/20h



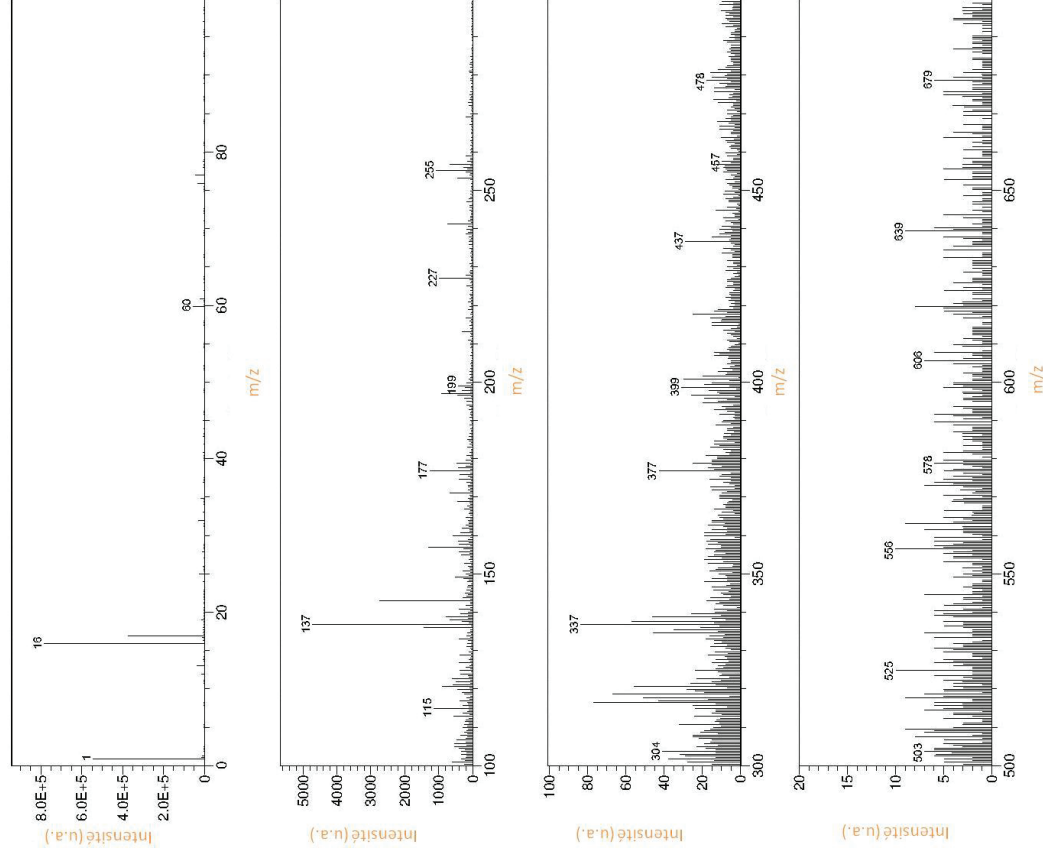
Annexe C-14 Décomposition des pics XPS Si2p pour du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et traité à 120°C/7jours, 200°C/7 jours ou 200°C/20h



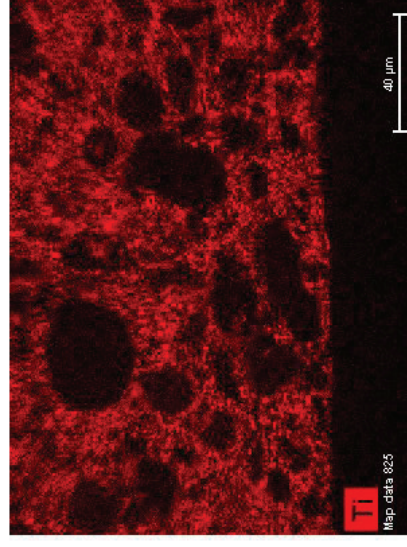
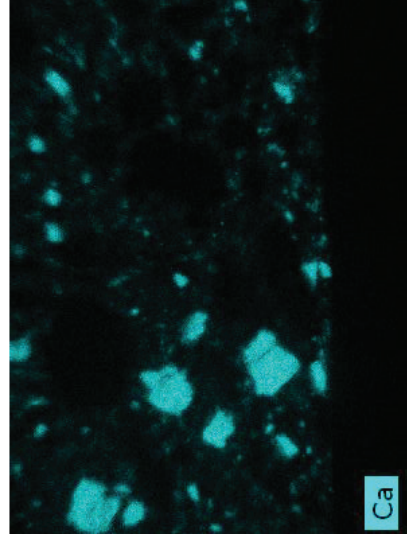
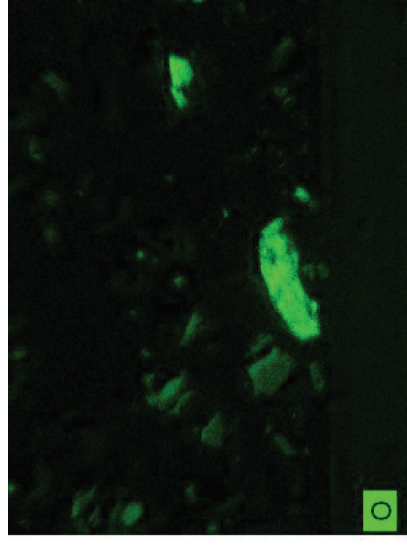
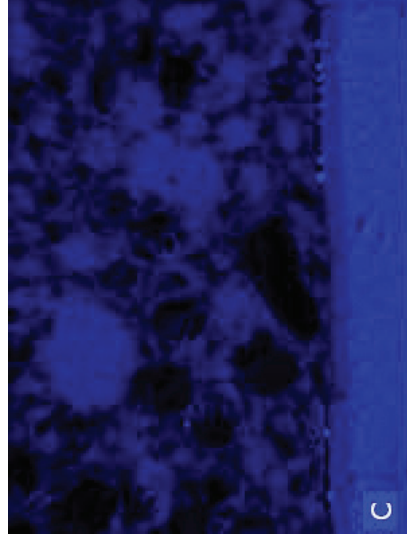
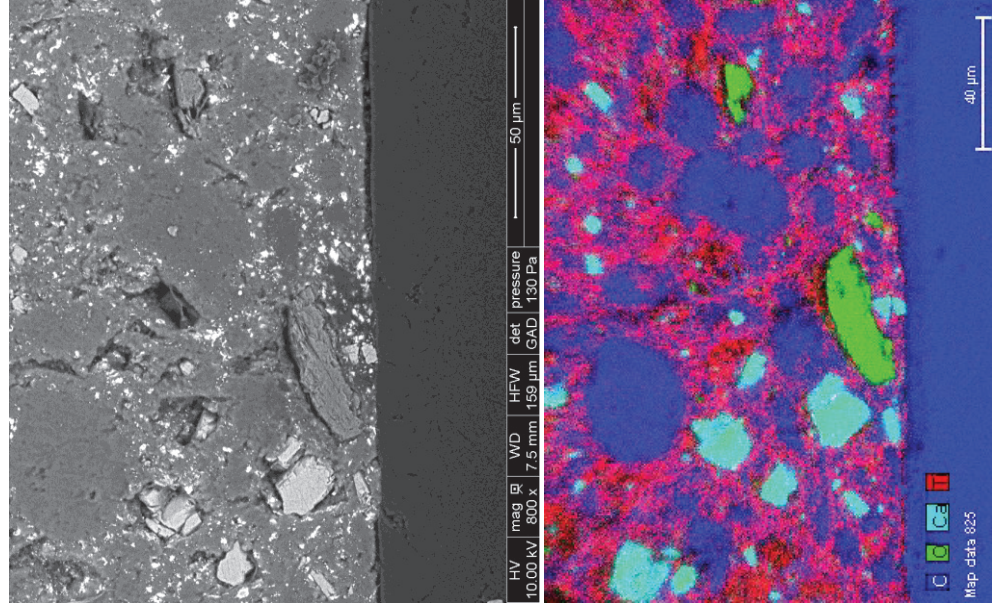
Annexe C-15 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p (XPS) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium après traitement UV



Annexe C-16 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et après traitement UV (27 heures)

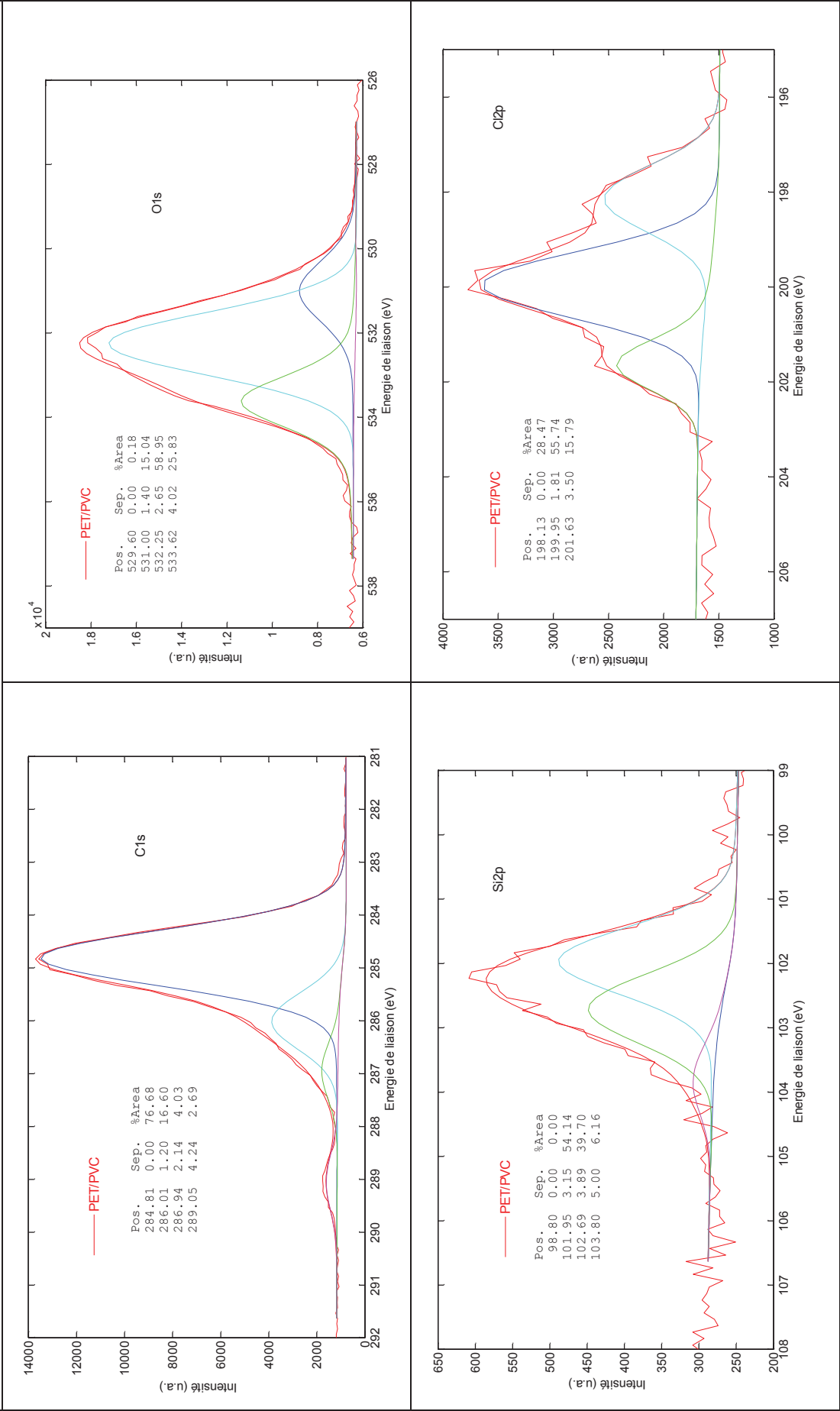


Annexe C-17 Spectre ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0-700$) du revêtement composite déposé sur substrat de silicium et après traitement UV (27 heures)

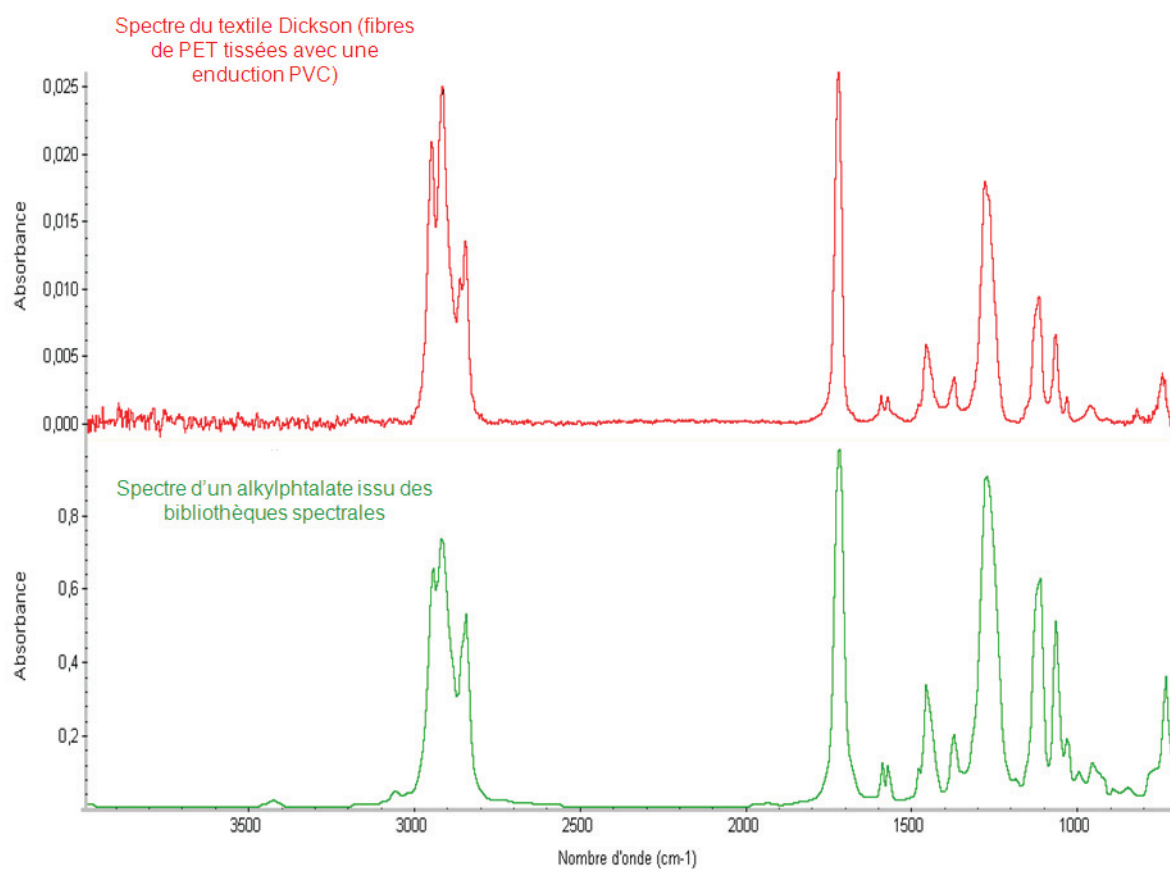


Annexe C-18 Image SEM/EDS du substrat textile PET/PVC

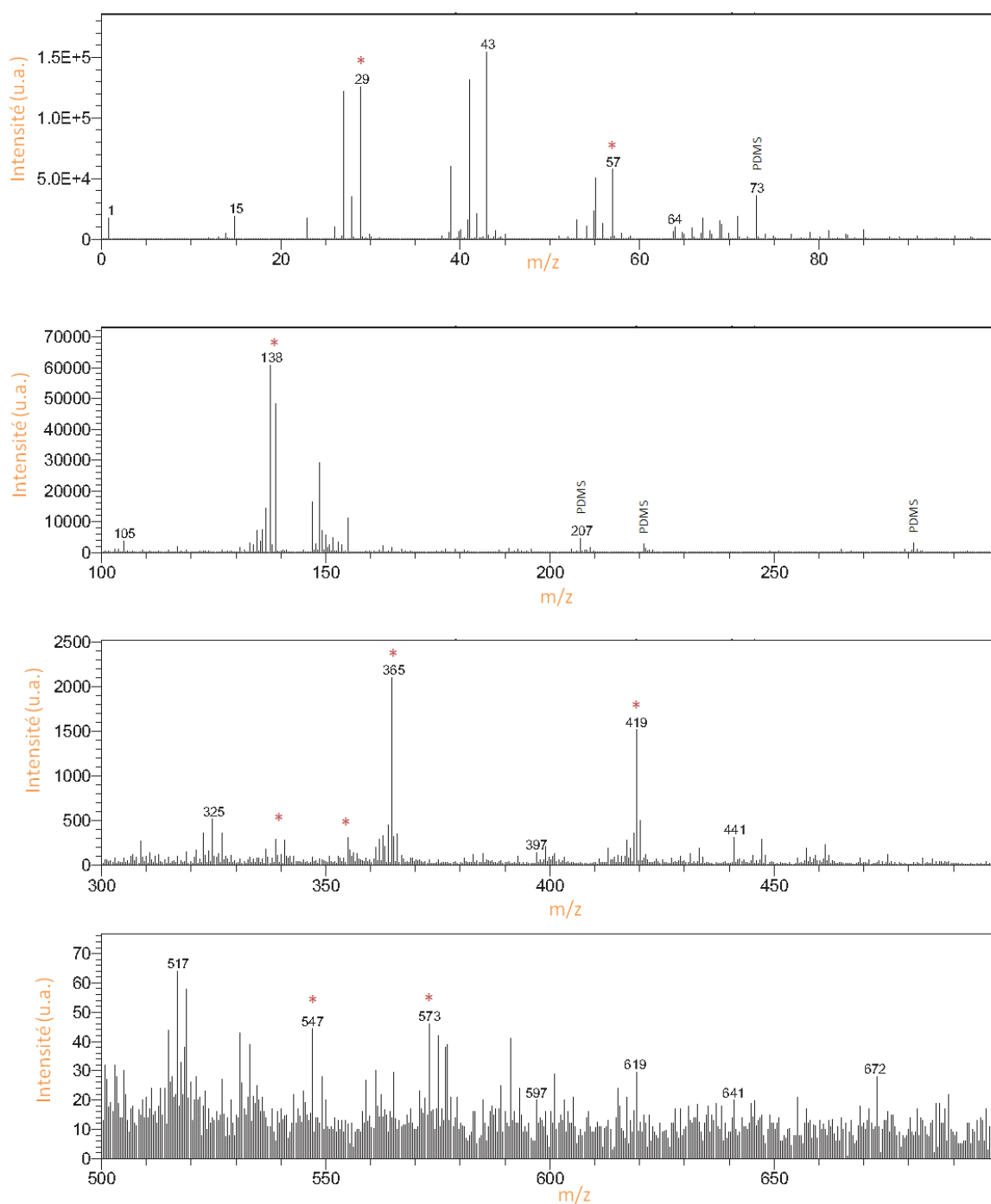
Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



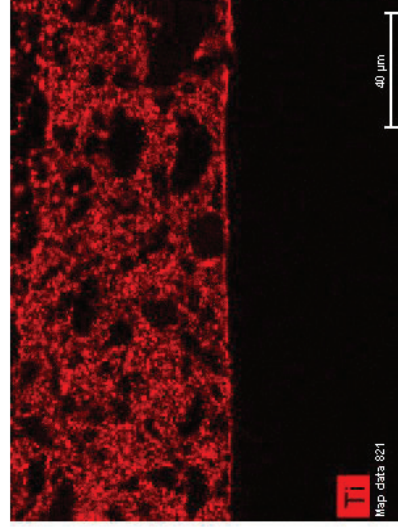
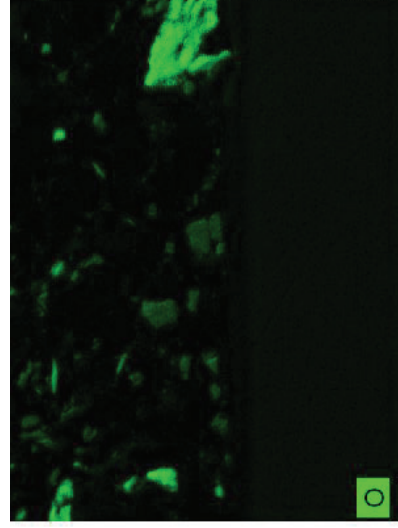
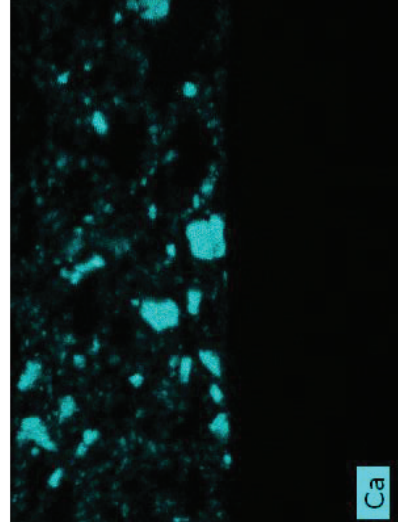
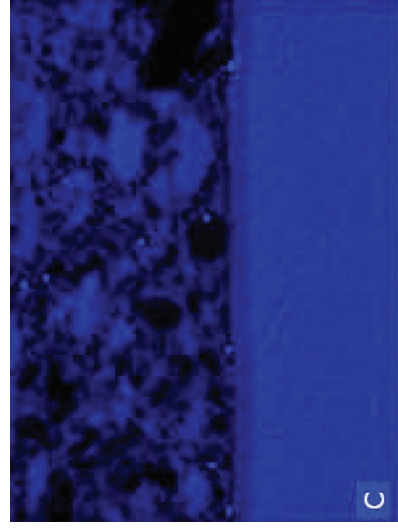
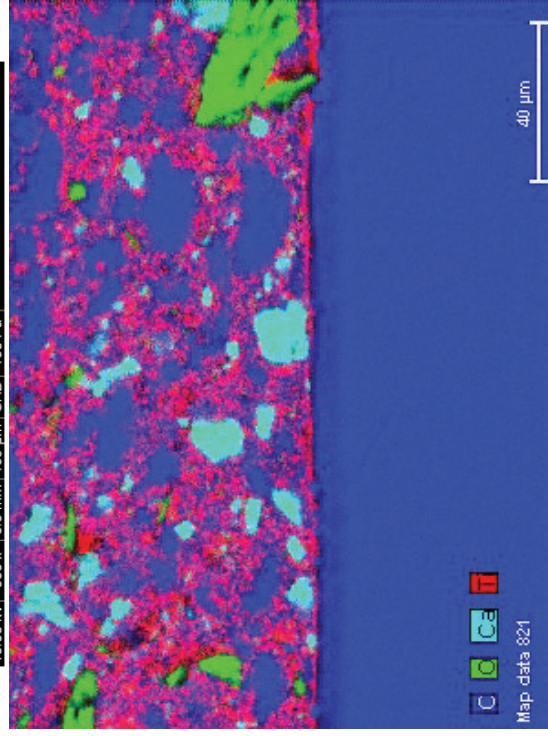
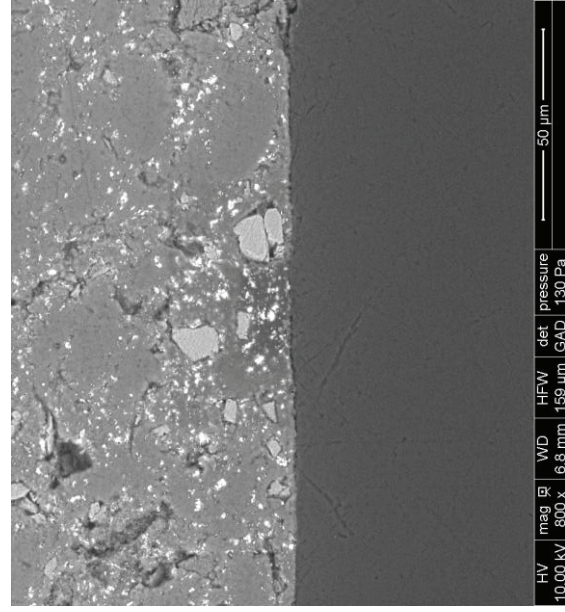
Annexe C-19 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Si2p et Cl2p du substrat textile PET/PVC



Annexe C-20 Spectre FTIR du substrat textile PET/PVC et comparaison avec un spectre FTIR d'un alkylphosphate issu des bibliothèques spectrales

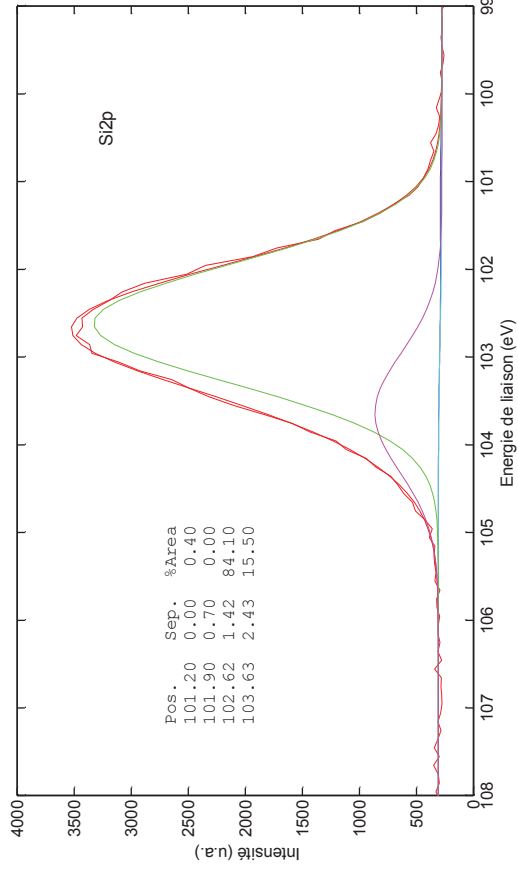
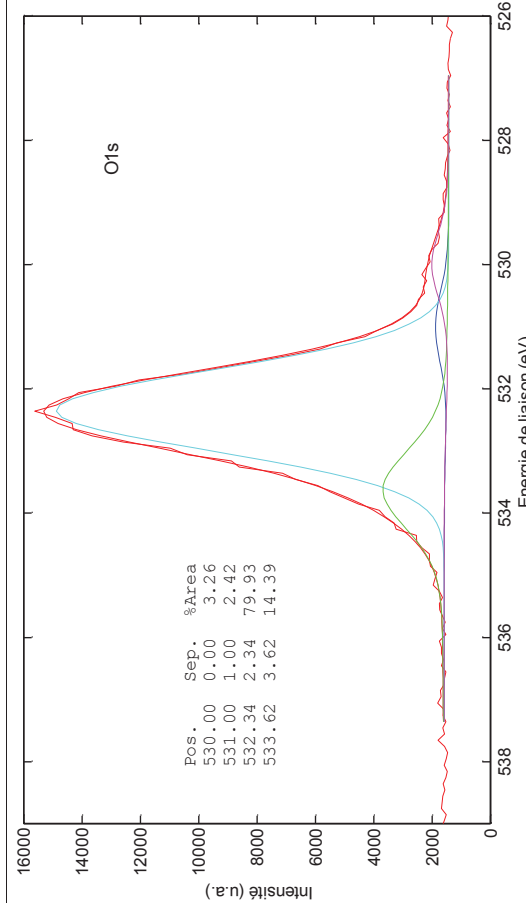
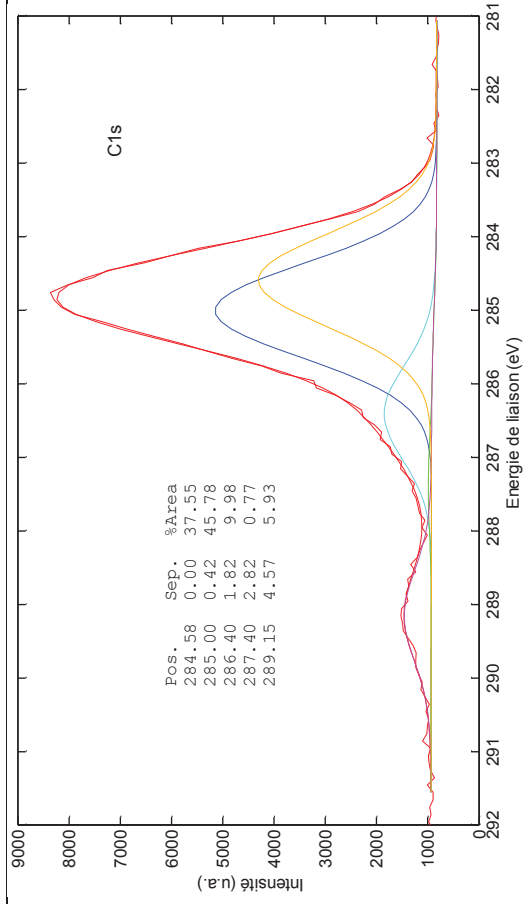


Annexe C-21 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC analysé tel que reçu. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC (*)

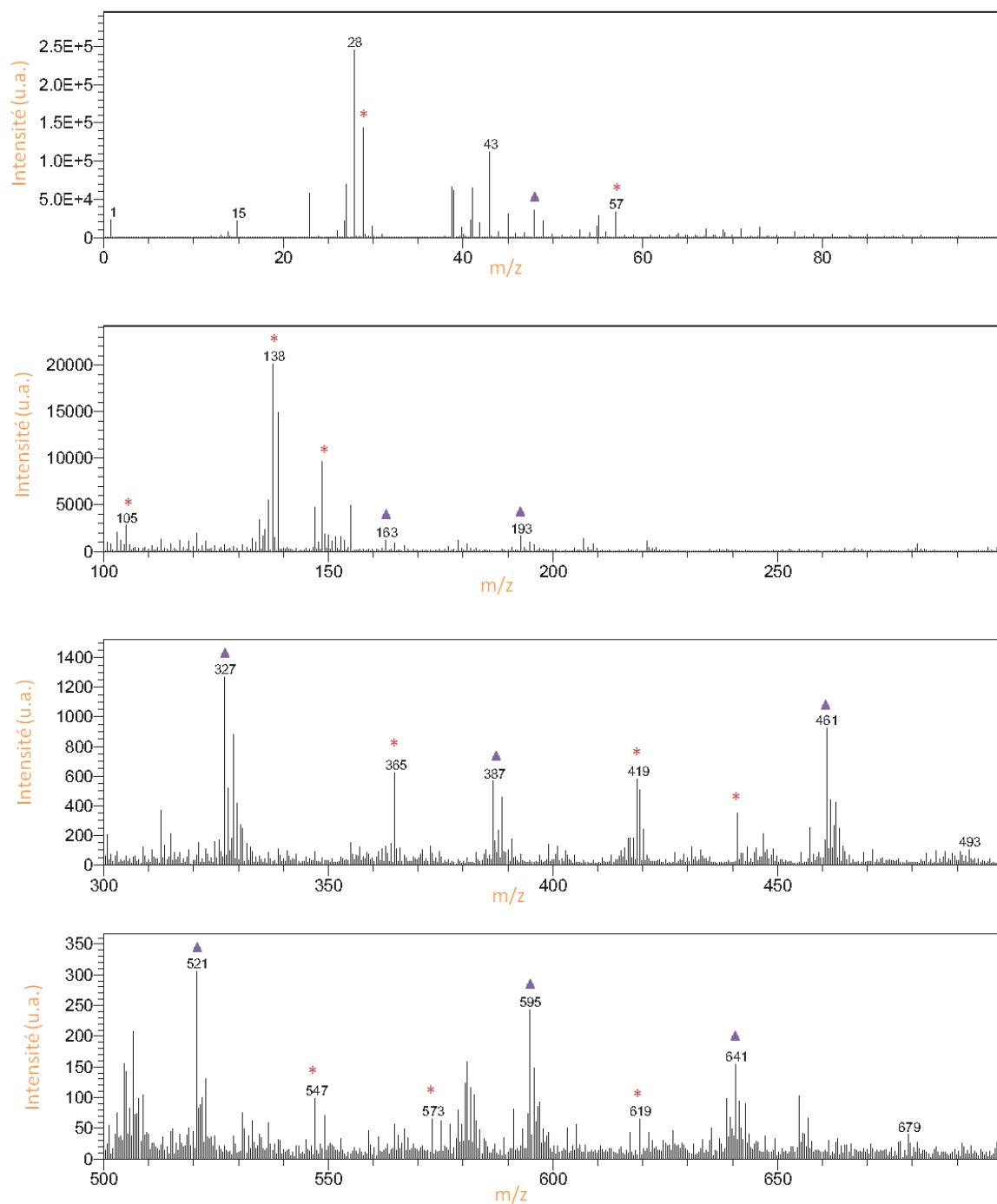


Annexe C-22 Images SEM/EDS (analyse des rayons X) du substrat textile PET/PVC revêtu du revêtement composite

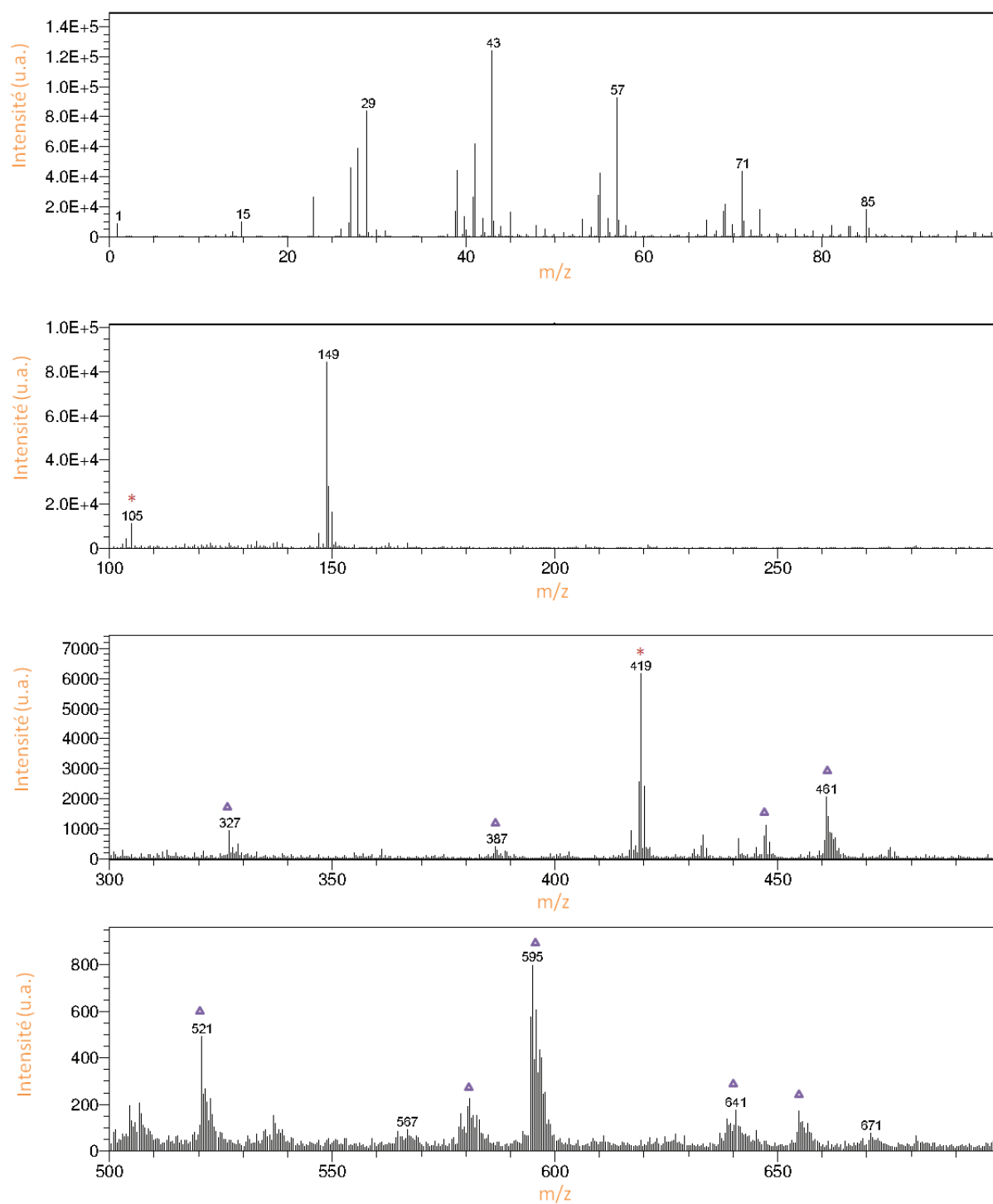
Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



Annexe C-23 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du sbstrat PET/PVC revêtu du revêtement composite

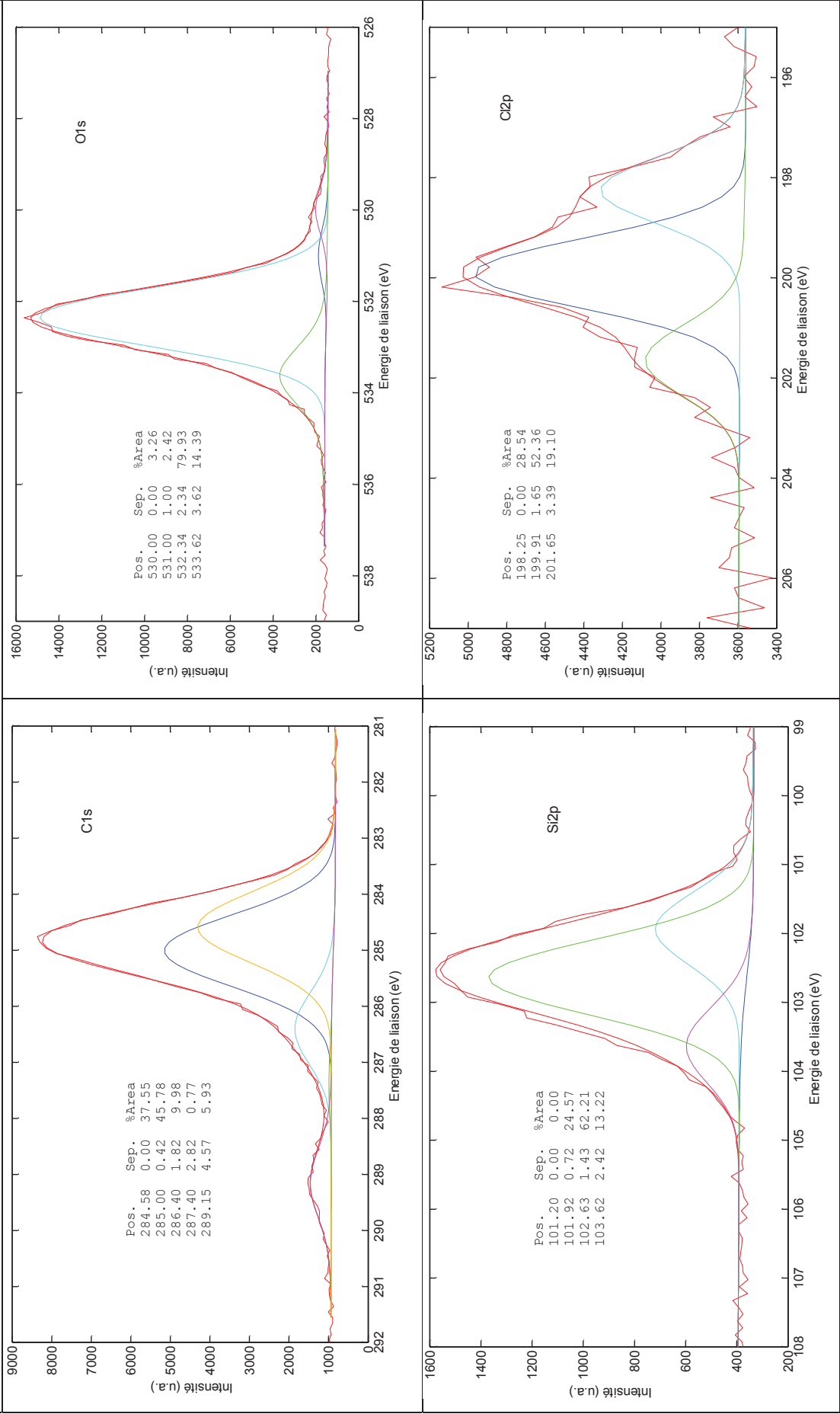


Annexe C-24 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)

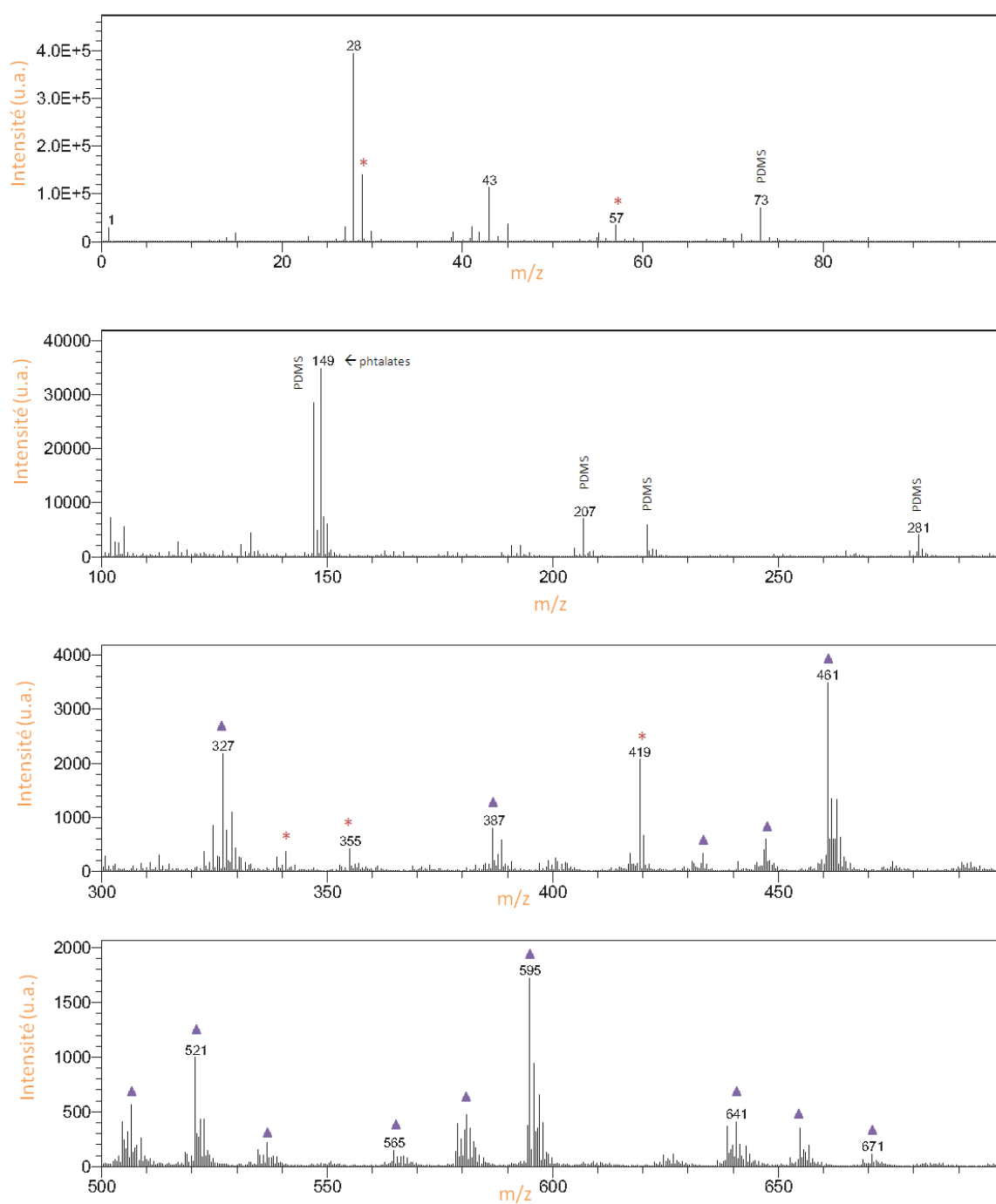


Annexe C-25 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite pré-traité sous UV pendant 27h en présence d'eau. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)

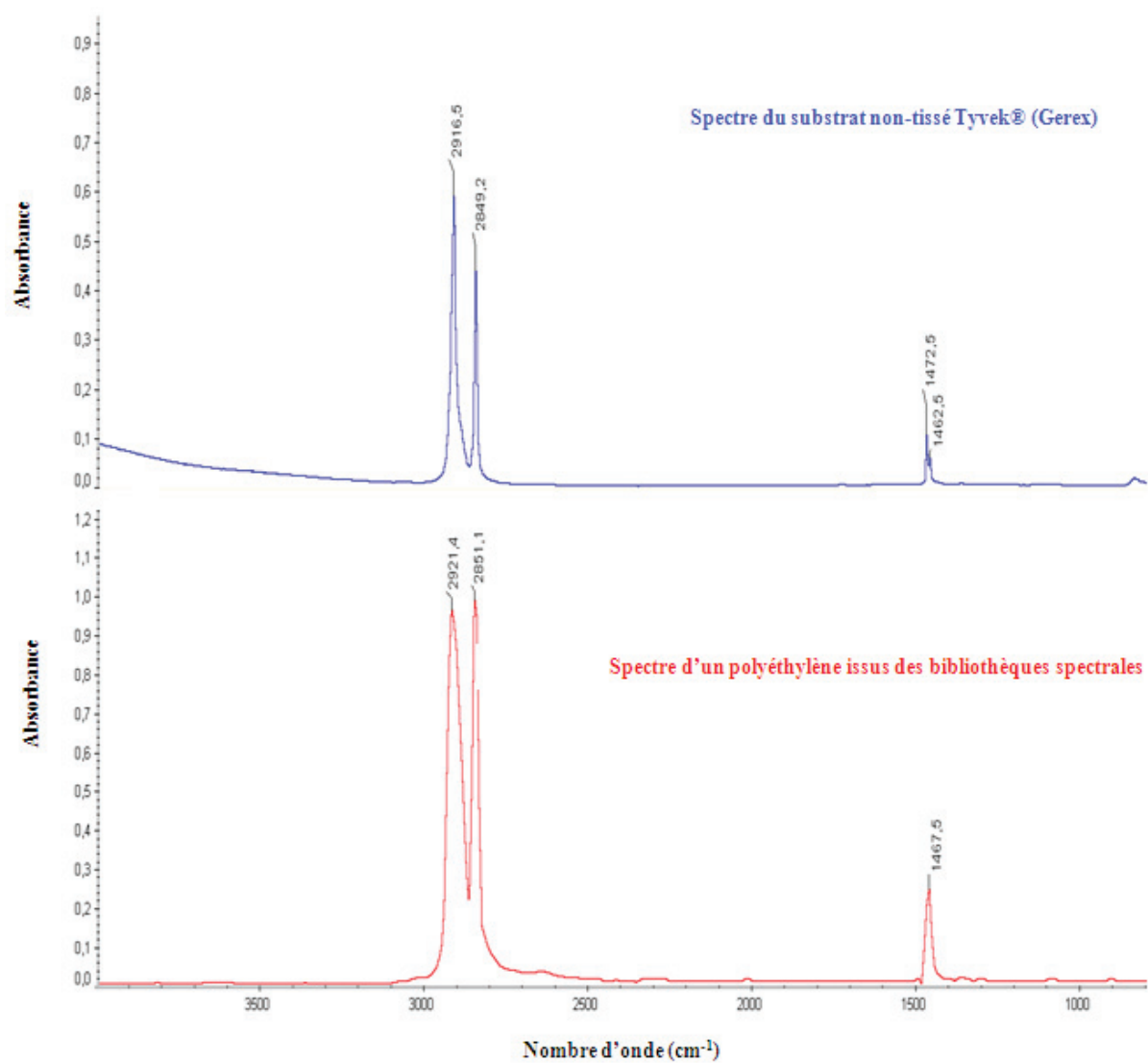
Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



Annexe C-26 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Si2p et Cl2p du substrat textile PET/PVC revêtu du revêtement composite après photo-vieillessement

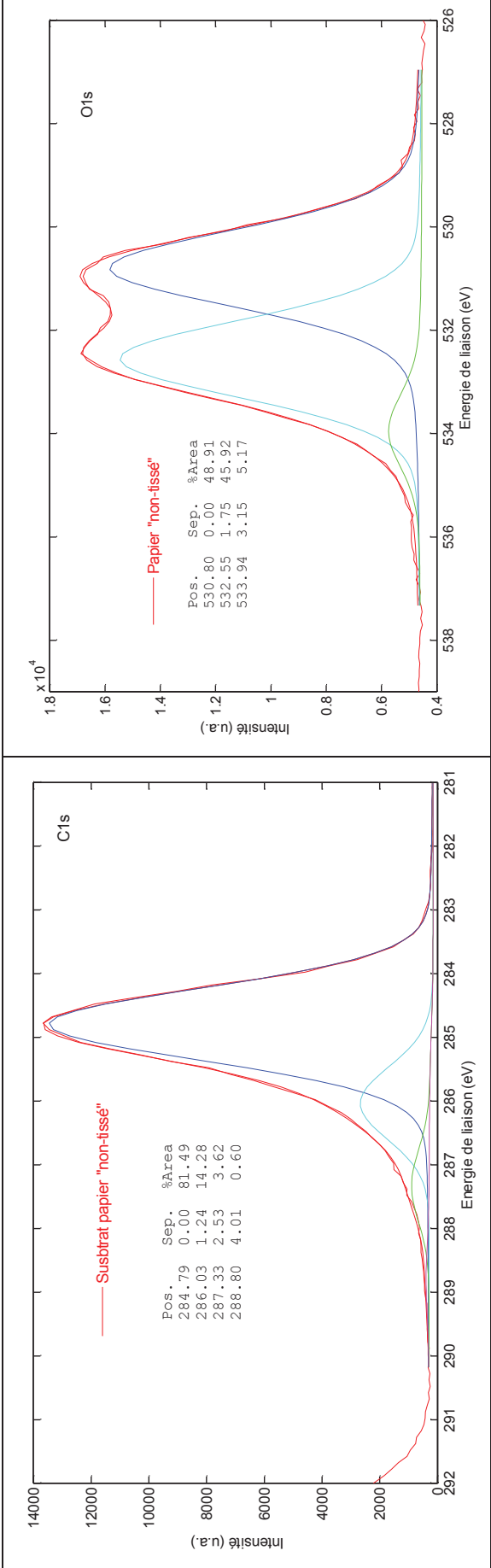


Annexe C-27 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat textile PET/PVC revêtu d'un revêtement composite après un photo-vieillessement de 1000h. Signatures caractéristiques du substrat textile PET/PVC seul (*) et signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ)

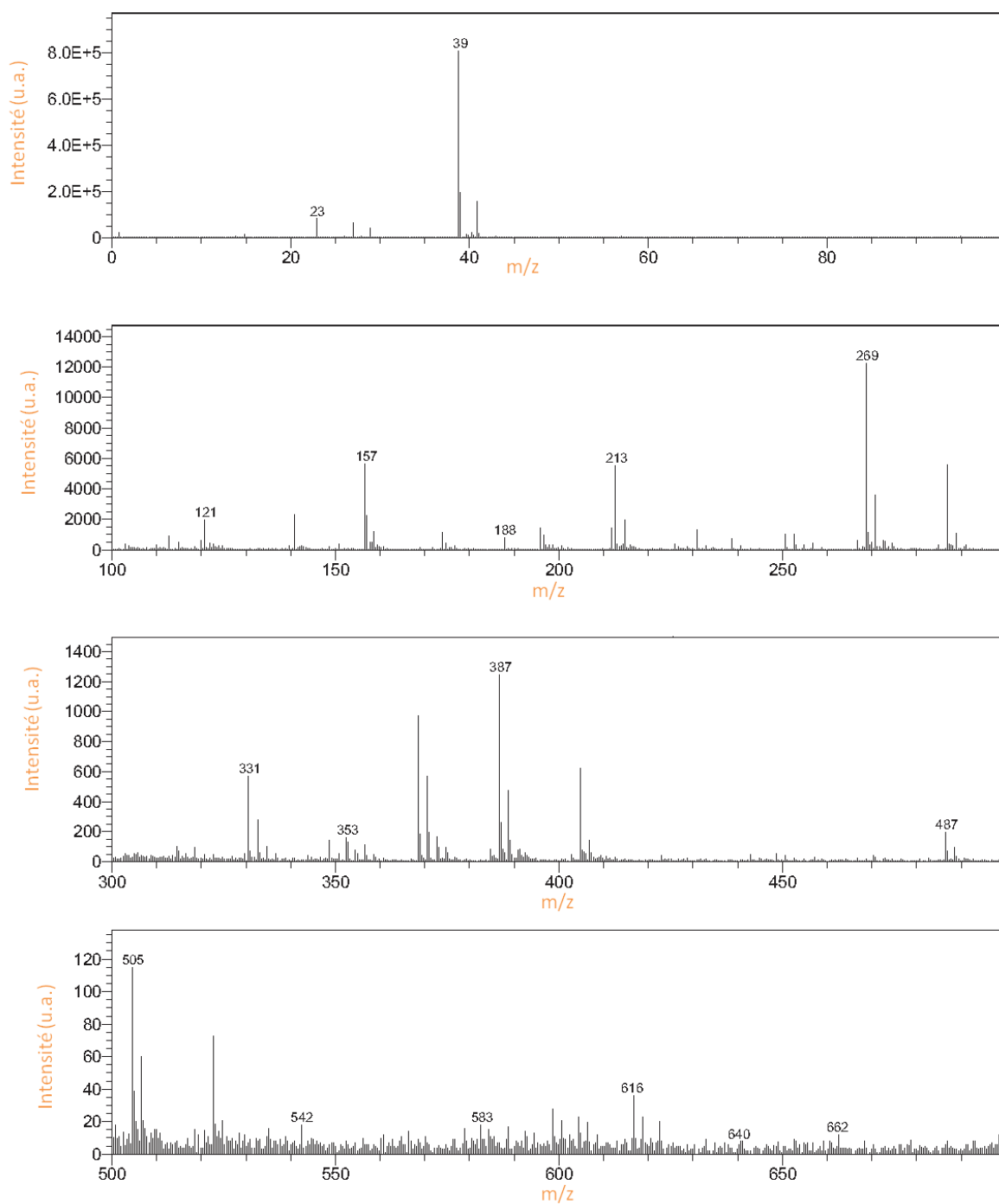


Annexe C-28 Spectre FTIR du substrat non-tissé Tyvek® comparé à un spectre FTIR d'un polyéthylène issu des bibliothèques spectrales

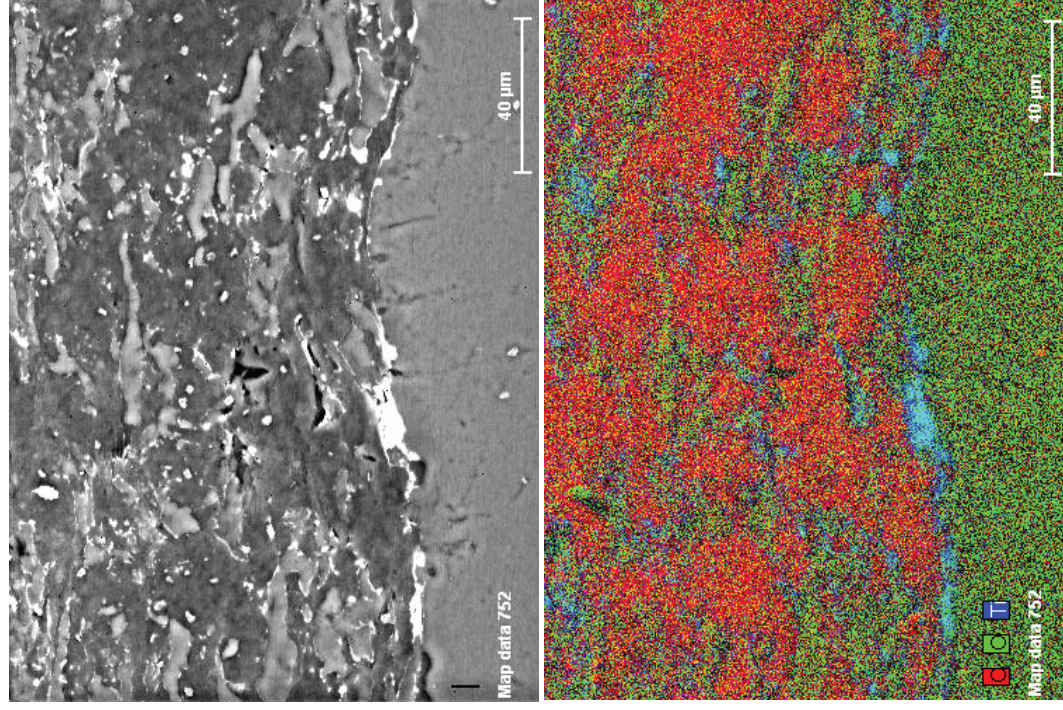
Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



Annexe C-29 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s et O1s du substrat non-tissé Tyvek® analysé tel que reçu

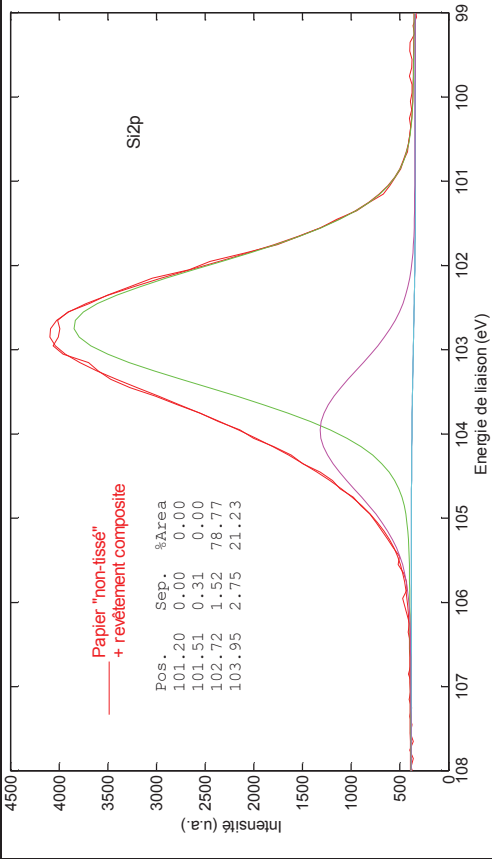
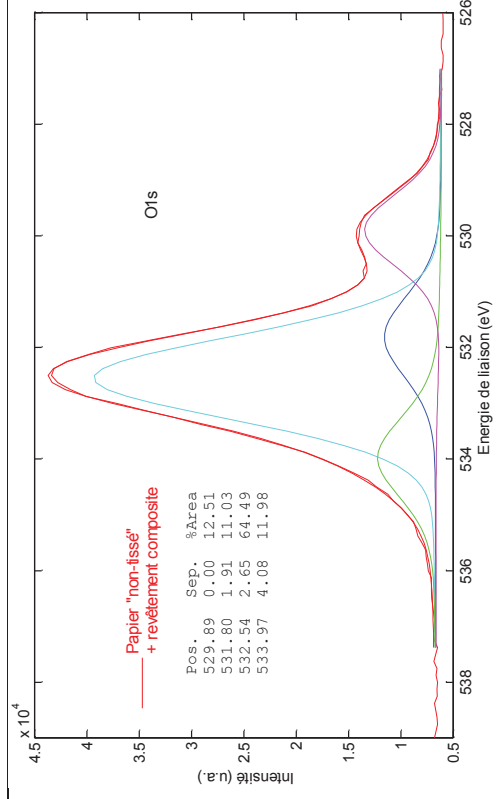
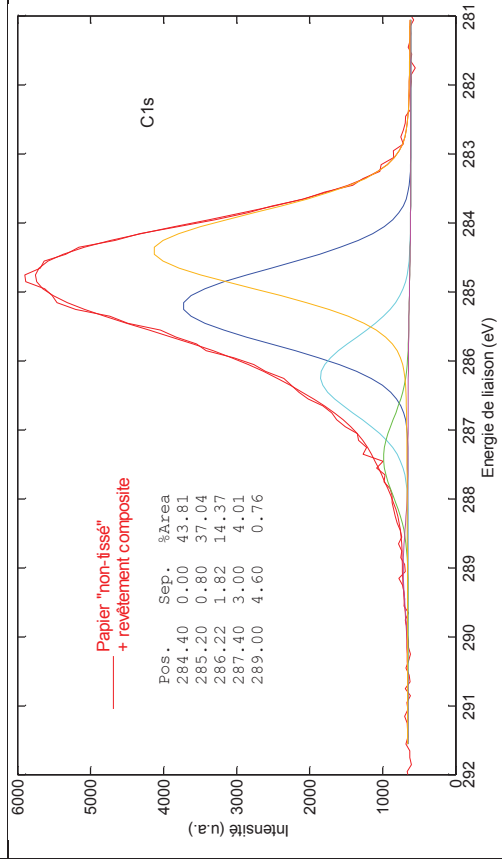


Annexe C-30 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) d'un substrat non-tissé Tyvek® analysé tel que reçu

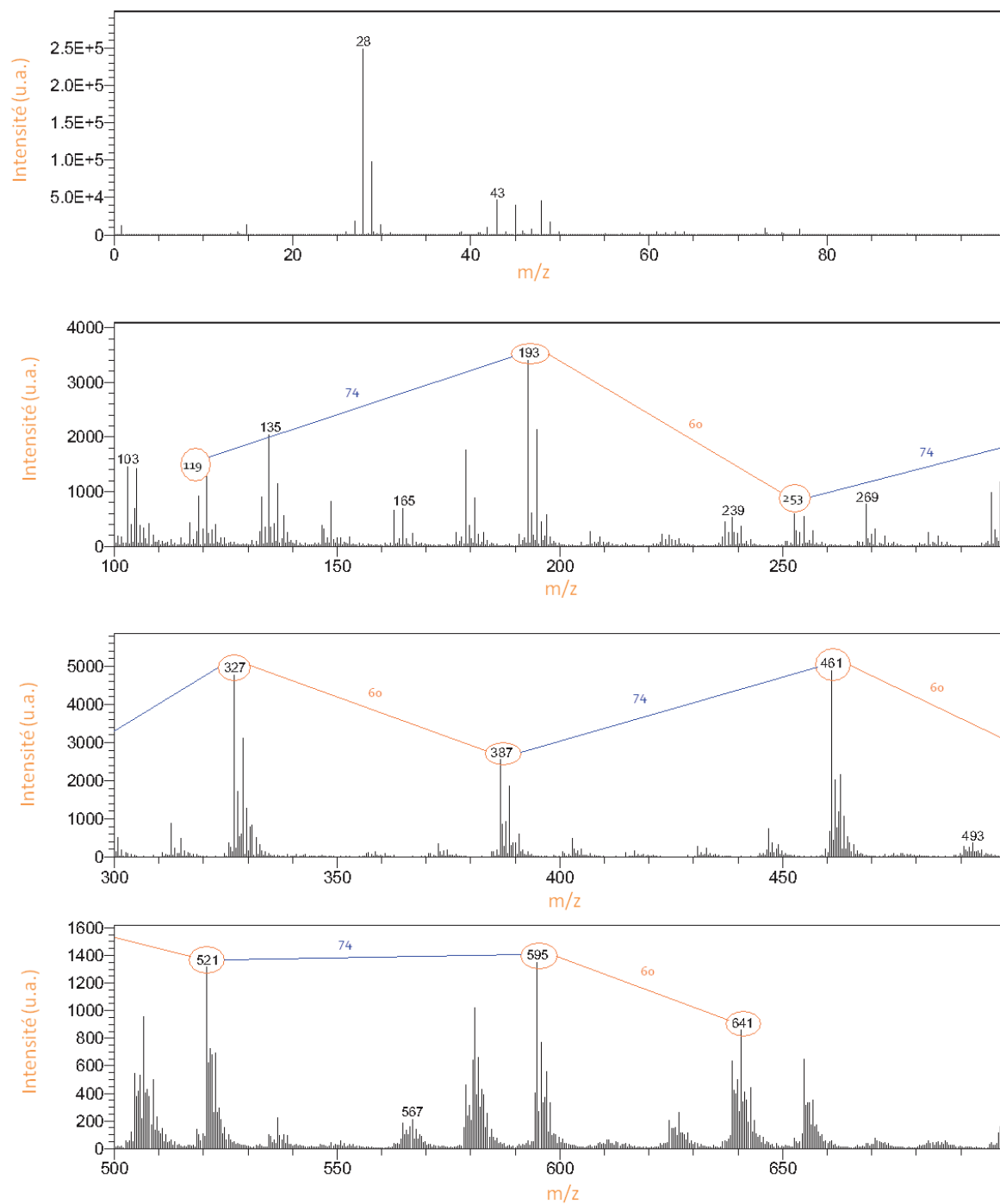


Annexe C-31 Images SEM/EDS (analyse des rayons X) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite

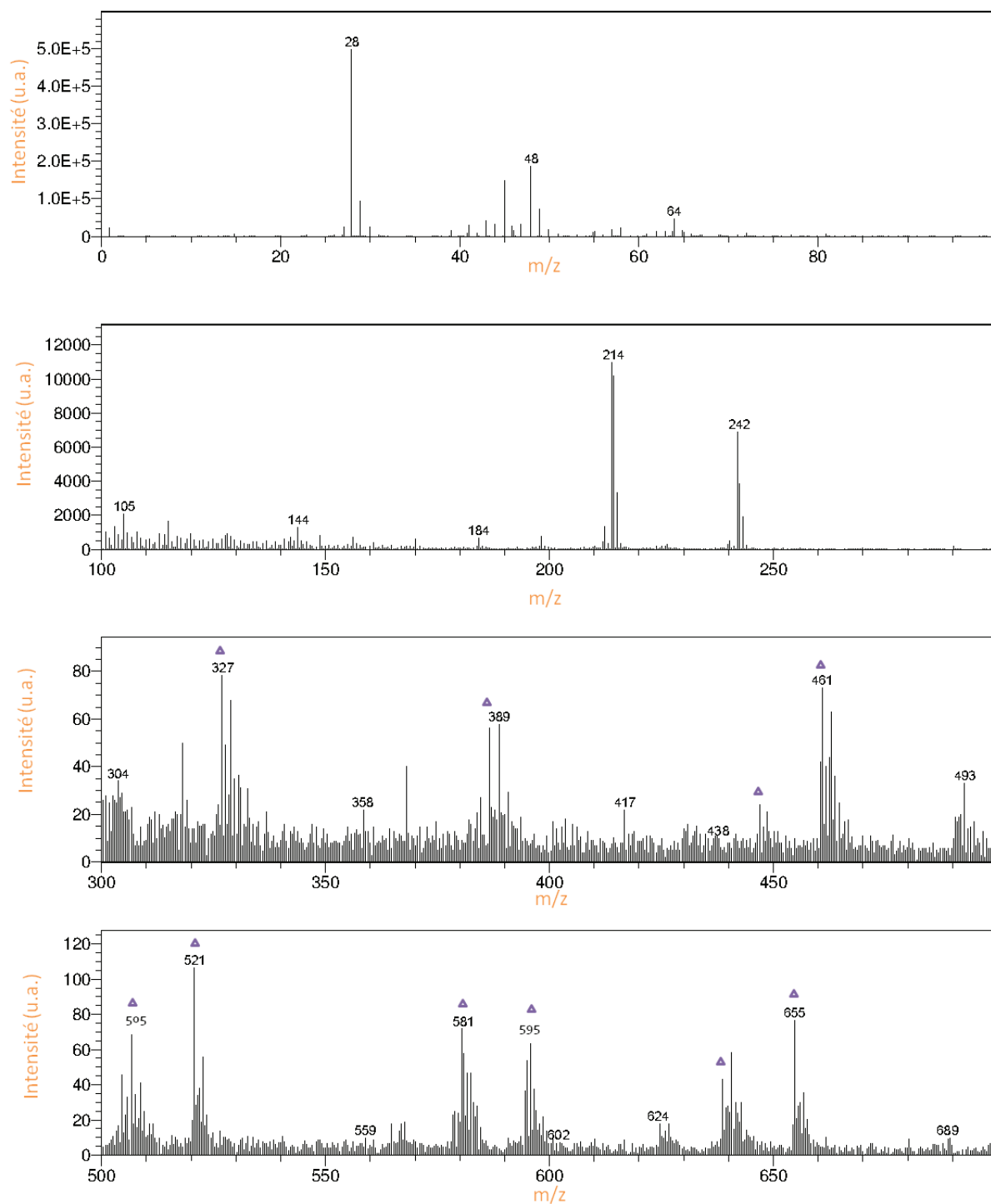
Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



Annexe C-32 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite

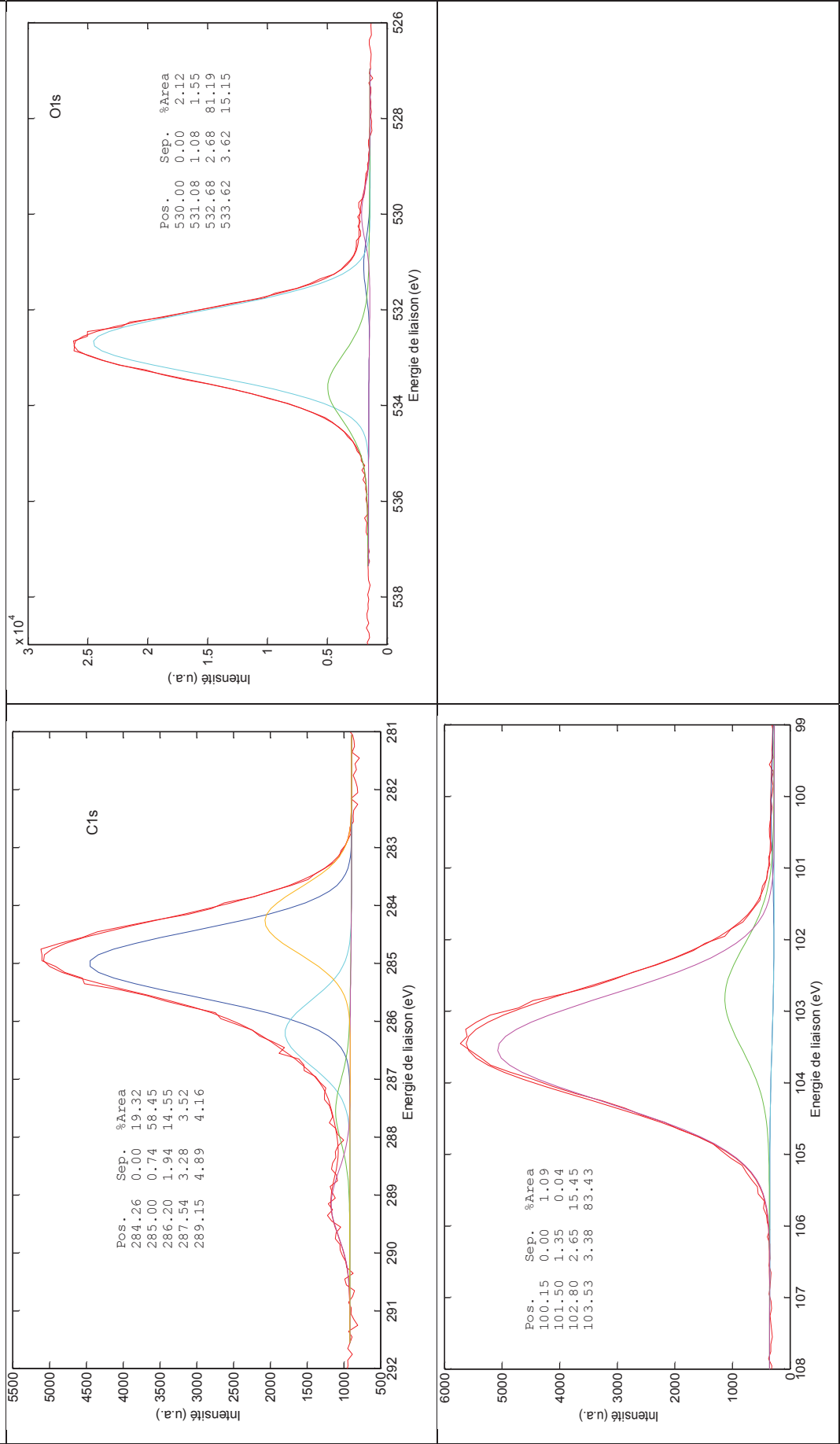


Annexe C-33 Spectre ToF-SIMS en mode positif (m/z = 0-700) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite

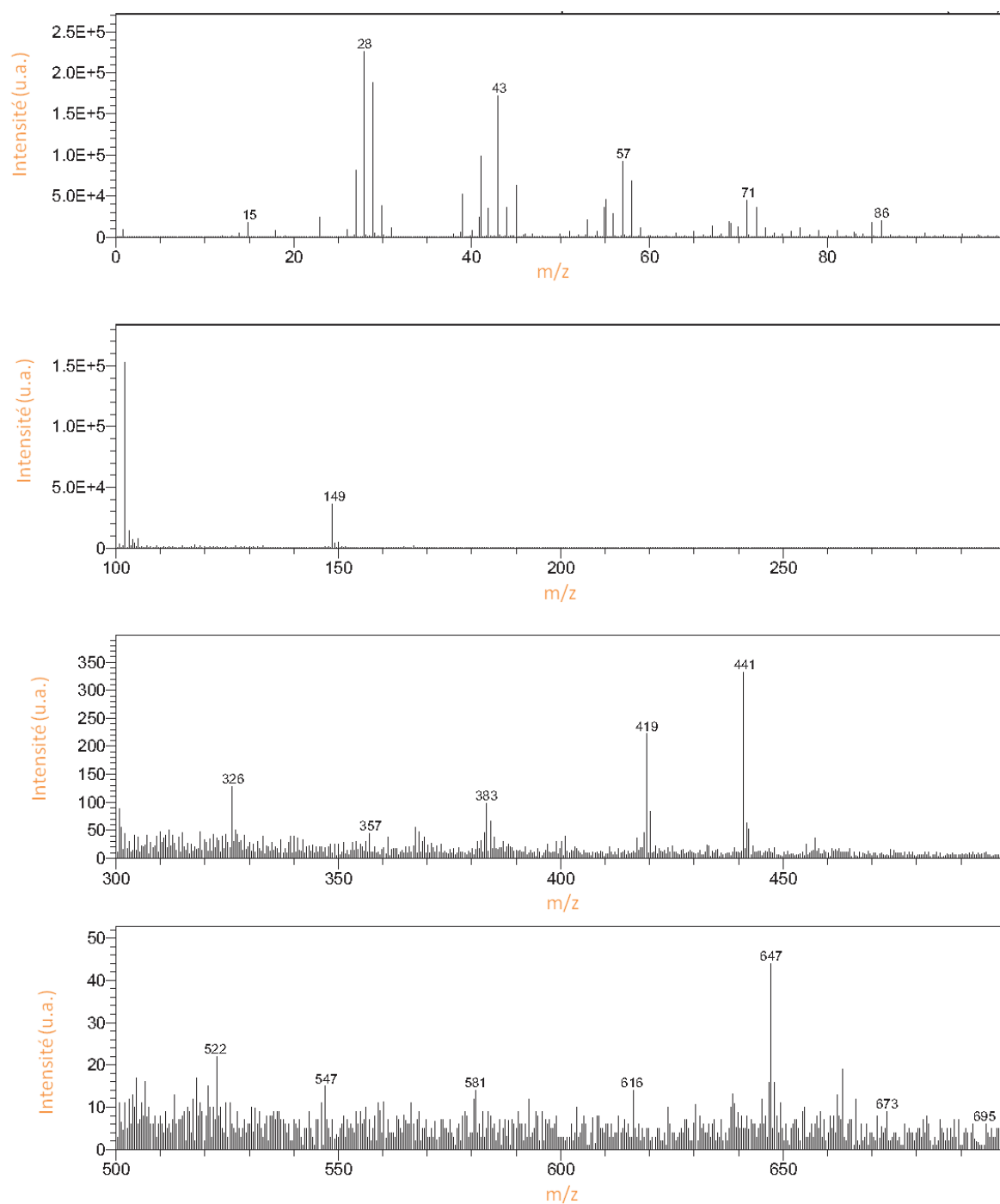


Annexe C-34 Spectre ToF-SIMS en mode positif (m/z = 0-700) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite pré-traité sous UV pendant 27h en présence d'eau. Signatures caractéristiques du revêtement composite (Δ) détectés à m/z = 326,967 ; 388,896 ; 446,877 ; 460,901 ; 504,877 ; 520,782 ; 580,863 ; 638,909 et 654,852

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV



Annexe C-35 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s et Si2p du substrat non-tissé Tyvek® revêtu du revêtement composite après un photo-vieillessement accéléré



Annexe C-36 Spectre ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 0-700$) du substrat non-tissé Tyvek® revêtu d'un revêtement composite après un photo-vieillissement accéléré

Bandes théoriques (cm ⁻¹)	Attribution ¹²³	
	Liaisons	Type de vibrations
3750	Si-OH	<i>Elongation</i>
3400-3200	O-H (polymérique)	<i>Elongation</i>
2935-2915	C-H (CH ₂)	<i>Elongation symétrique et asymétrique</i>
2865-2845	C-H (CH ₃)	<i>Elongation symétrique et asymétrique</i>
1750-1725	C=O	<i>Elongation</i>
1610-1500	COO	<i>Elongation asymétrique</i>
1485-1445	C-H (CH ₂)	<i>Déformation symétrique</i>
1470-1430	C-H (CH ₃)	<i>Déformation symétrique et asymétrique</i>
1275-1245	H ₃ C-Si-O ₃	<i>Elongation</i>
1300-1000	C-O	<i>Elongation</i>
1110-1080	Si-O-C	<i>Elongation</i>
1080-1020	C-O-C	<i>Elongation</i>
1130-1000	Si-O-Si	<i>Elongation</i>
950-1225	C-H (aromatique)	<i>Deformation</i>
925	Si-O-Ti	<i>Elongation</i>
950-810	Si-OH	<i>Elongation</i>
800-700	C-Cl	<i>Elongation</i>
865-750	H ₃ C-Si-O ₃	<i>Elongation</i>
750-720	C-H (CH ₂)	<i>Balancement</i>

Annexe C-37 Attribution des bandes observées sur les spectres IR

¹ McDonald, "Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy", The Journal of Physical Chemistry, 62 (1958) 1168–1178.

² J. Coates, In Encyclopedia of Analytical Chemistry; John Wiley & Sons Ltd (2000), "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach", pp. 10815–10837.

³ T. Kondo and C. Sawatari, "A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose", Polymer, 31 (1996) 393-399.

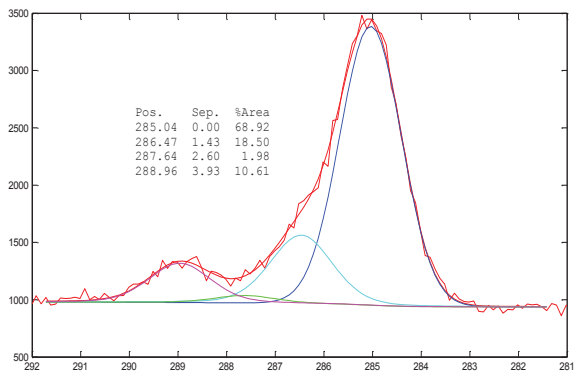
Annexe D Spectres et images supplémentaires au Chapitre IV

Annexe D-1 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Ti2p, Si2p et N1s d'un dépôt de nanoparticules TiO ₂ (Nanostructured & Amorphous Materials) sur substrat de silicium	301
Annexe D-2 Spectre ToF-SIMS en mode positif d'un dépôt de nanoparticules de TiO ₂ déposé à partir de la solution commerciale "Nanostructured & Amorphous Materials" par dip-coating sur substrat de silicium	302
Annexe D-3 Spectre ToF-SIMS en mode négatif d'un dépôt de nanoparticules de TiO ₂ déposé à partir de la solution commerciale "Nanostructured & Amorphous Materials" par dip-coating sur substrat de silicium	302
Annexe D-4 Images SEM (électrons secondaires) des dépôts constitués d'une couche de nanoparticules de TiO ₂ sous une couche de SiO ₂ mésoporeuse, déposés sur un substrat de silicium	303
Annexe D-5 Images SEM (électrons secondaires) des dépôts constitués d'une couche de nanoparticules de TiO ₂ sous une couche de SiO ₂ mésoporeuse, déposés sur un substrat de silicium	304
Annexe D-6 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D	305
Annexe D-7 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D	306
Annexe D-8 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D	307
Annexe D-9 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique	308
Annexe D-10 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique	309
Annexe D-11 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique	310
Annexe D-12 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique (600°C/3h).....	311
Annexe D-13 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique à 600°C/3h.....	312
Annexe D-15 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites Par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique à 600°C/3h.....	313
Annexe D-16 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO ₂ /TiO ₂ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)....	314

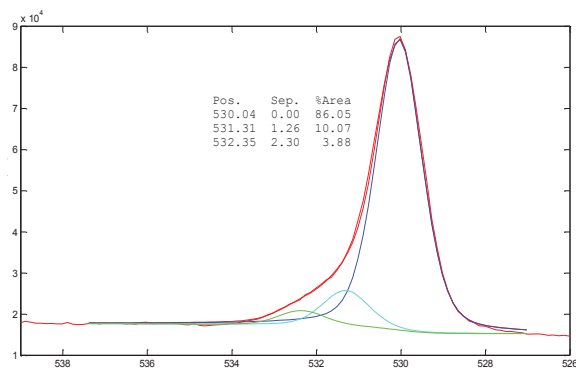
Annexe D-17 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1).....	315
Annexe D-18 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1).....	316
Annexe D-19 Spectres généraux XPS des dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sur papier pour plaque de plâtre - Echantillon A (taux de dispersant: 4,9% massique - dispersant : acétique) - Echantillon B (taux de dispersant: 9% massique - dispersant : acide acétique) -	317
Annexe D-20 Spectres généraux XPS des dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sur non tissé Tyvek - Echantillon D (taux de dispersant: 4,9% massique - dispersant : acétique) - Echantillon E (taux de dispersant: 9% massique - dispersant : acide acétique) - Echantillon F	318

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV

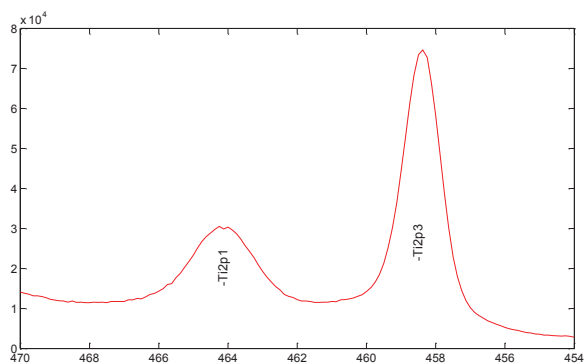
Pic XPS C1s



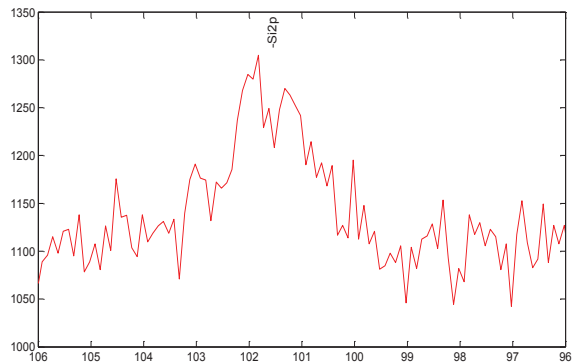
Pic XPS O1s



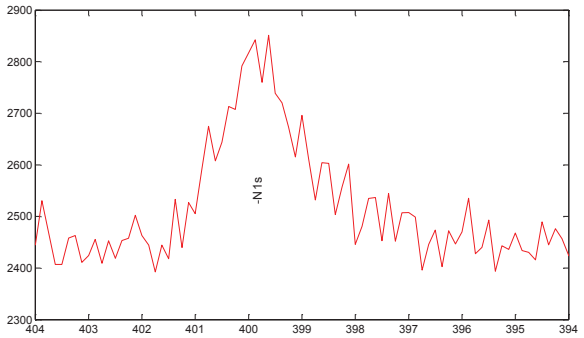
Pic XPS Ti2p



Pic XPS Si2p



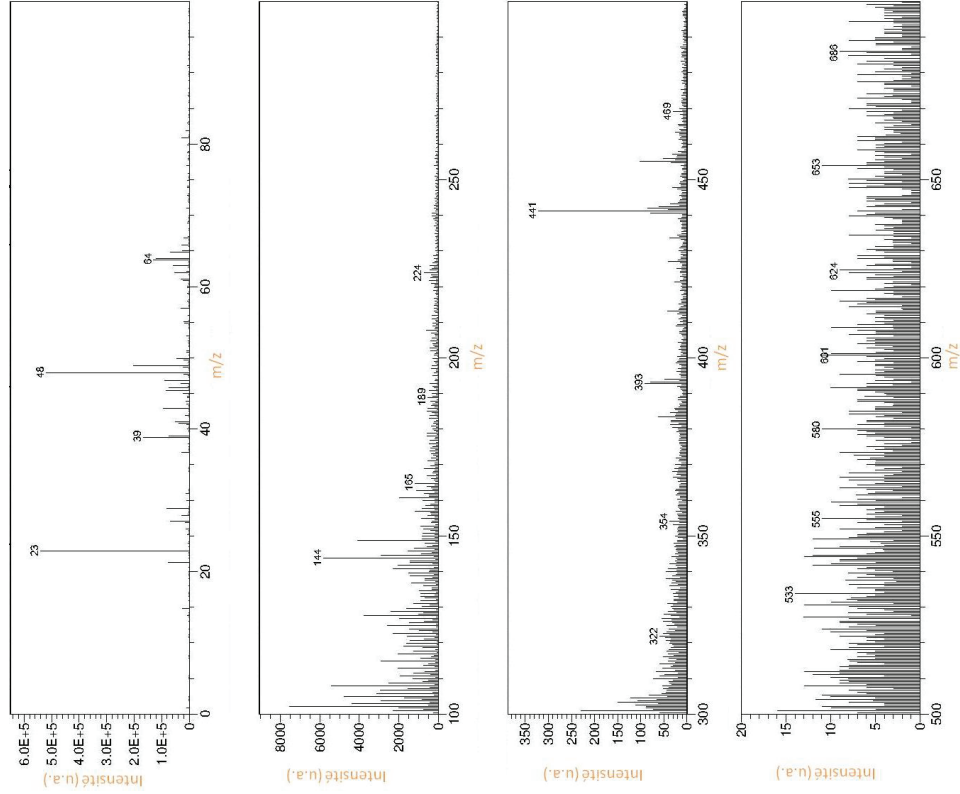
Pic XPS N1s



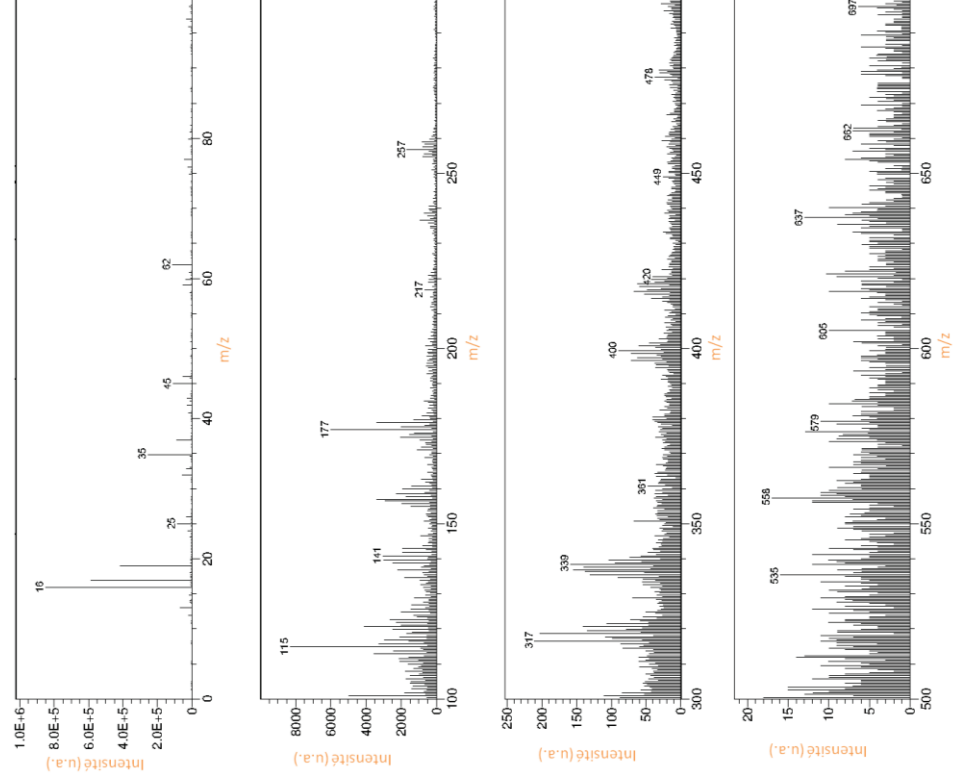
Abscisse : Energie de liaison (eV)

Ordonnée : Intensité (u.a.)

Annexe D-1 Représentation des environnements chimiques (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, Ti2p, Si2p et N1s d'un dépôt de nanoparticules TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials) sur substrat de silicium

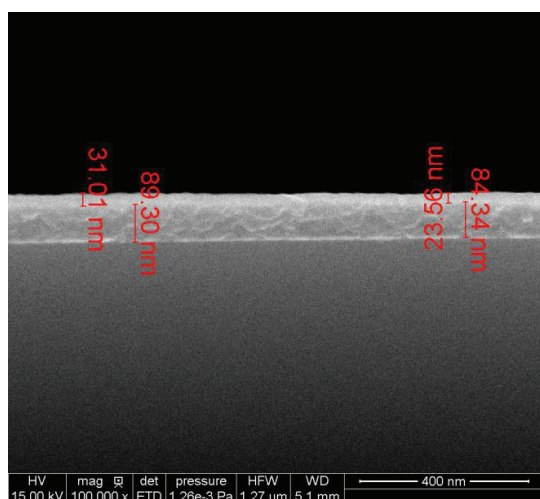


Annexe D-2 Spectre ToF-SIMS en mode positif d'un dépôt de nanoparticules de TiO₂ déposé à partir de la solution commerciale "Nanostructured & Amorphous Materials" par dip-coating sur substrat de silicium

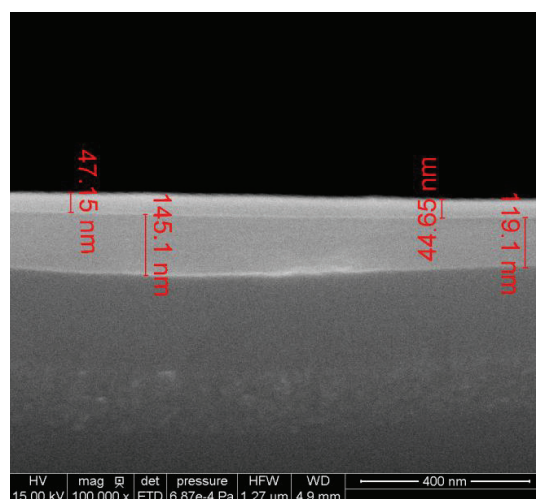


Annexe D-3 Spectre ToF-SIMS en mode négatif d'un dépôt de nanoparticules de TiO₂ déposé à partir de la solution commerciale "Nanostructured & Amorphous Materials" par dip-coating sur substrat de silicium

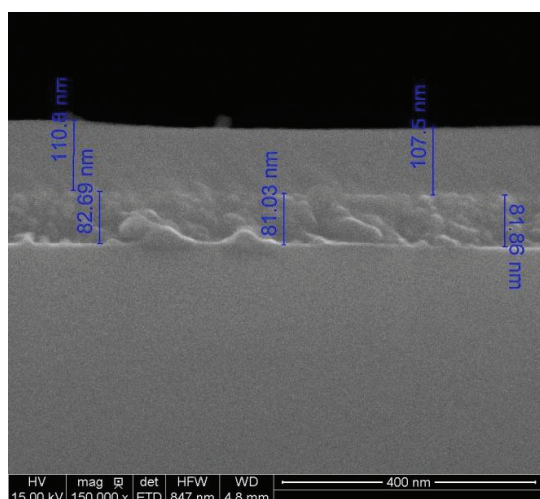
Dépôt A



Dépôt B

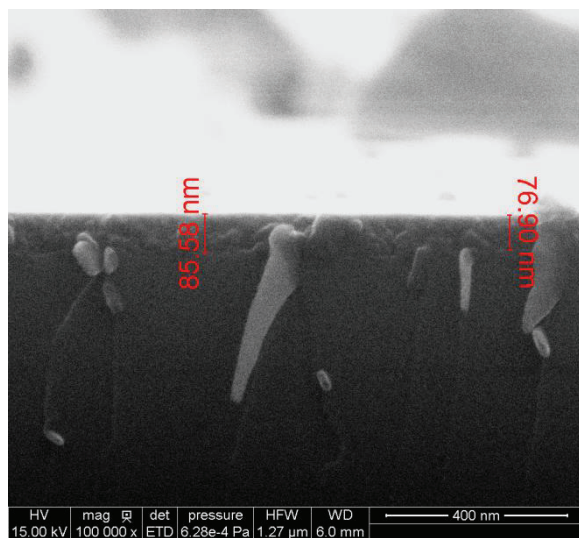


Dépôt C

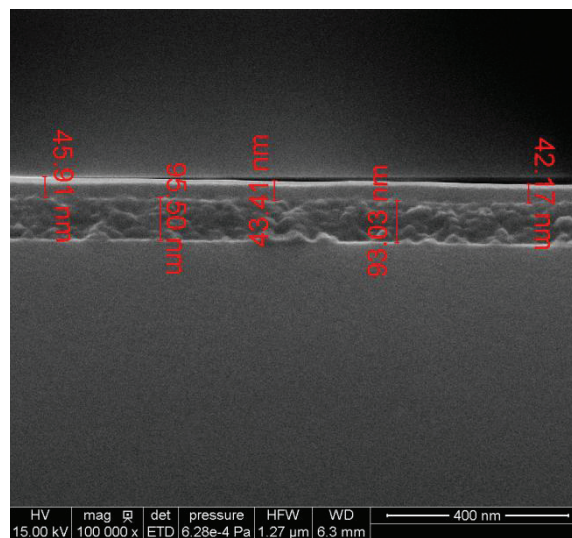


Annexe D-4 Images SEM (électrons secondaires) des dépôts constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 sous une couche de SiO_2 mésoporeuse, déposés sur un substrat de silicium

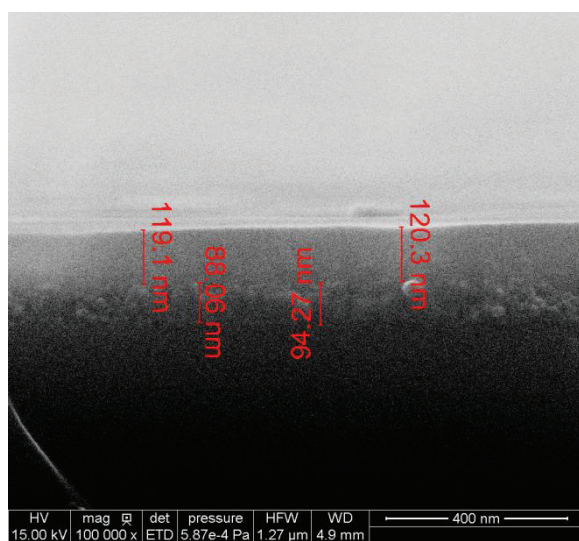
Dépôt D



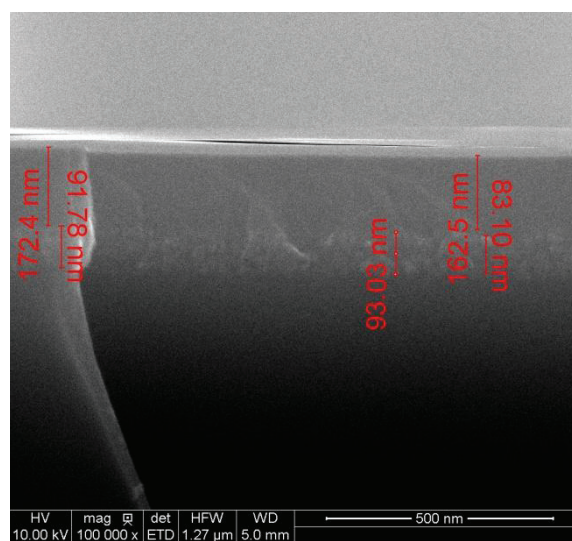
Dépôt E



Dépôt F



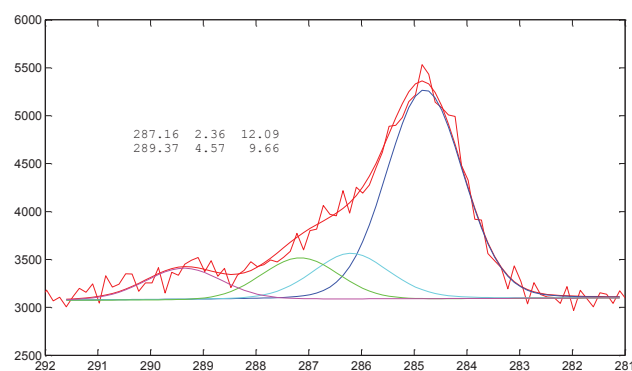
Dépôt G



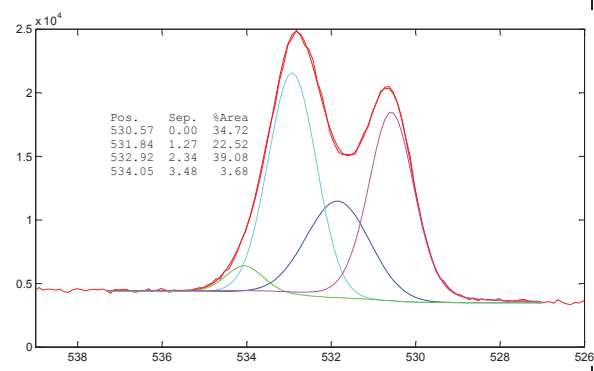
Annexe D-5 Images SEM (électrons secondaires) des dépôts constitués d'une couche de nanoparticules de TiO_2 sous une couche de SiO_2 mésoporeuse, déposés sur un substrat de silicium

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV

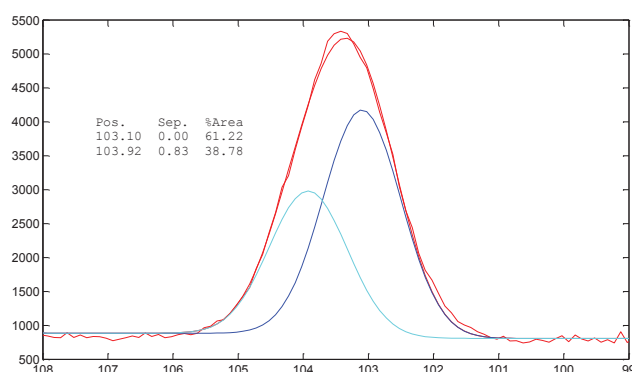
Pic XPS C1s



Pic XPS O1s



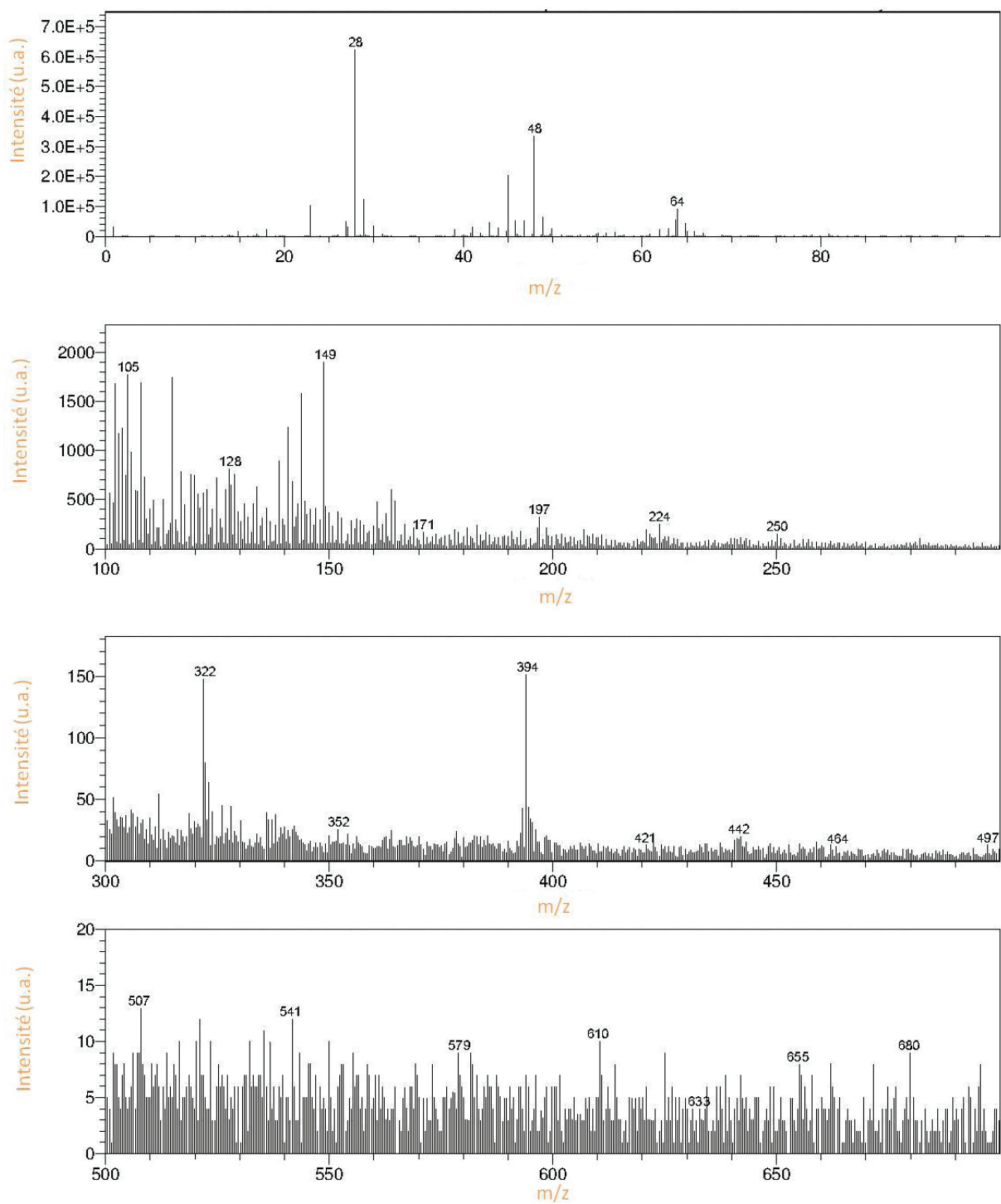
Pic XPS Si2p



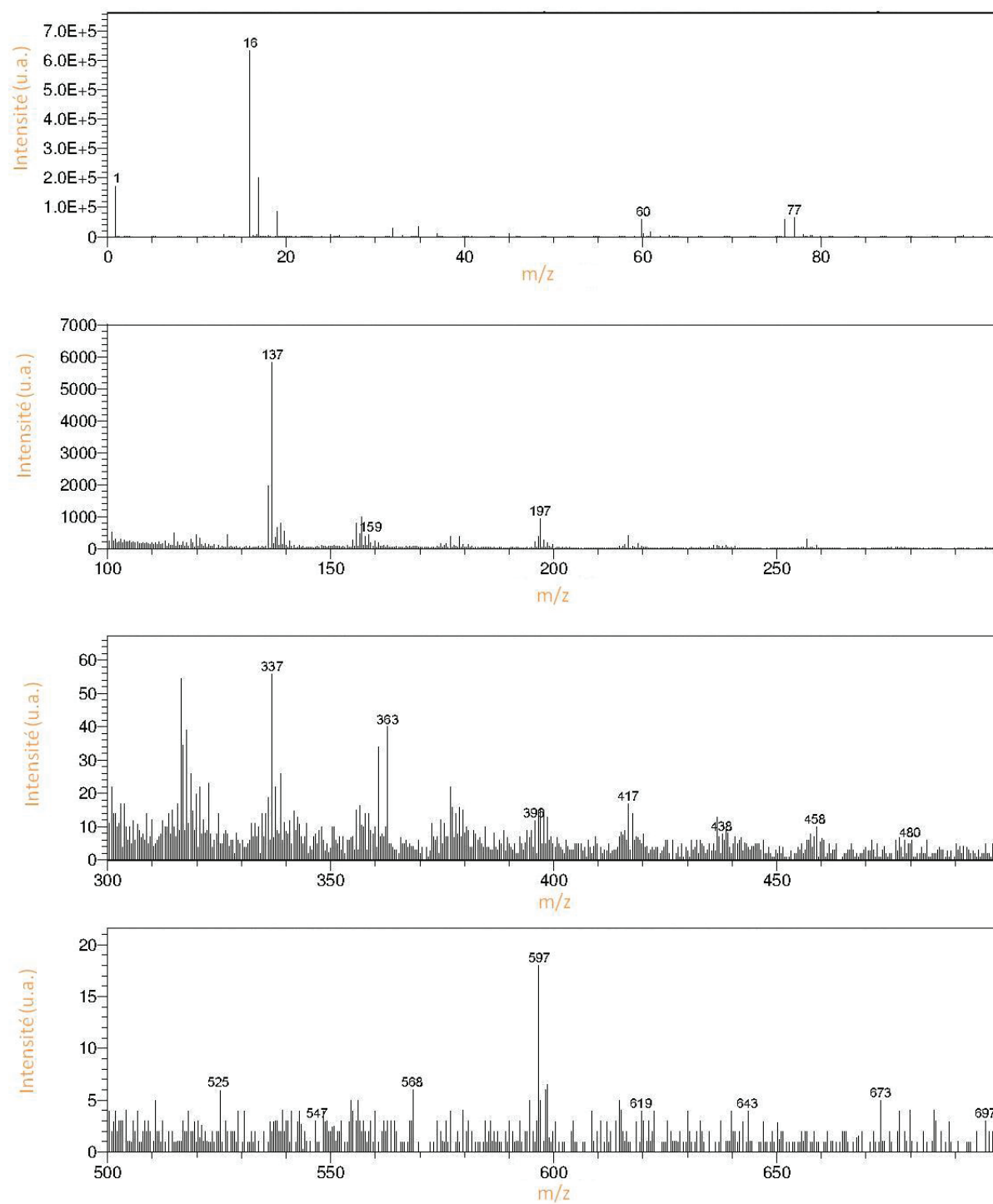
Abscisse : Energie de liaison (eV)

Ordonnée : Intensité (u.a.)

Annexe D-6 Représentation des environnements chimique (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO₂/TiO₂ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D



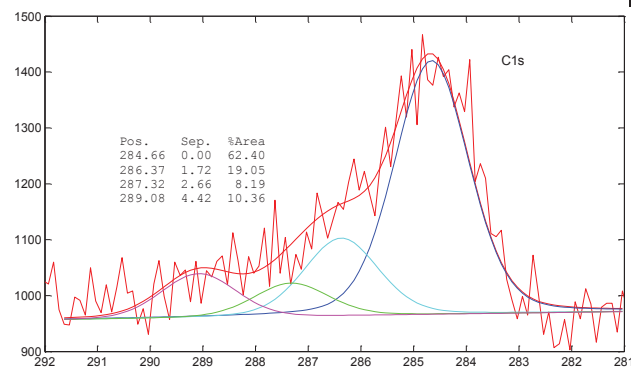
Annexe D-7 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D



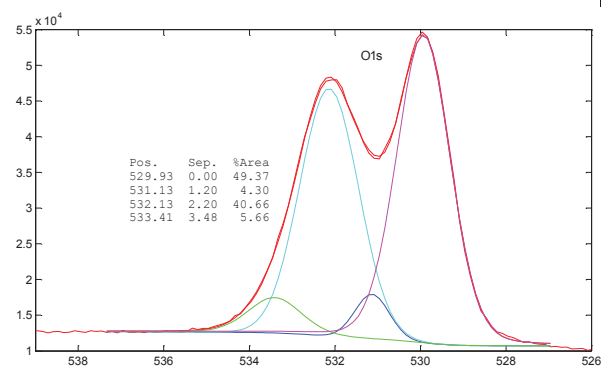
Annexe D-8 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avec le Brij-56 comme agent porogène produites à l'échelle R&D

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV

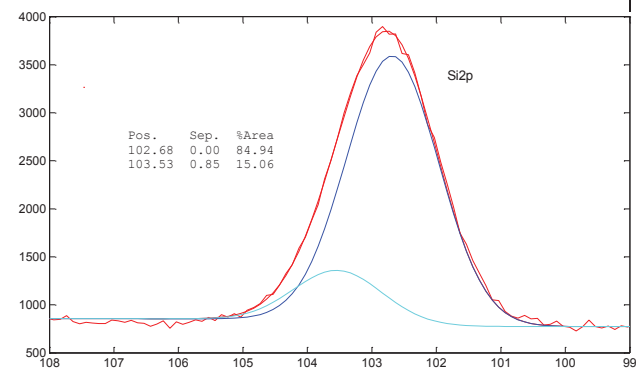
Pic XPS C1s



Pic XPS O1s



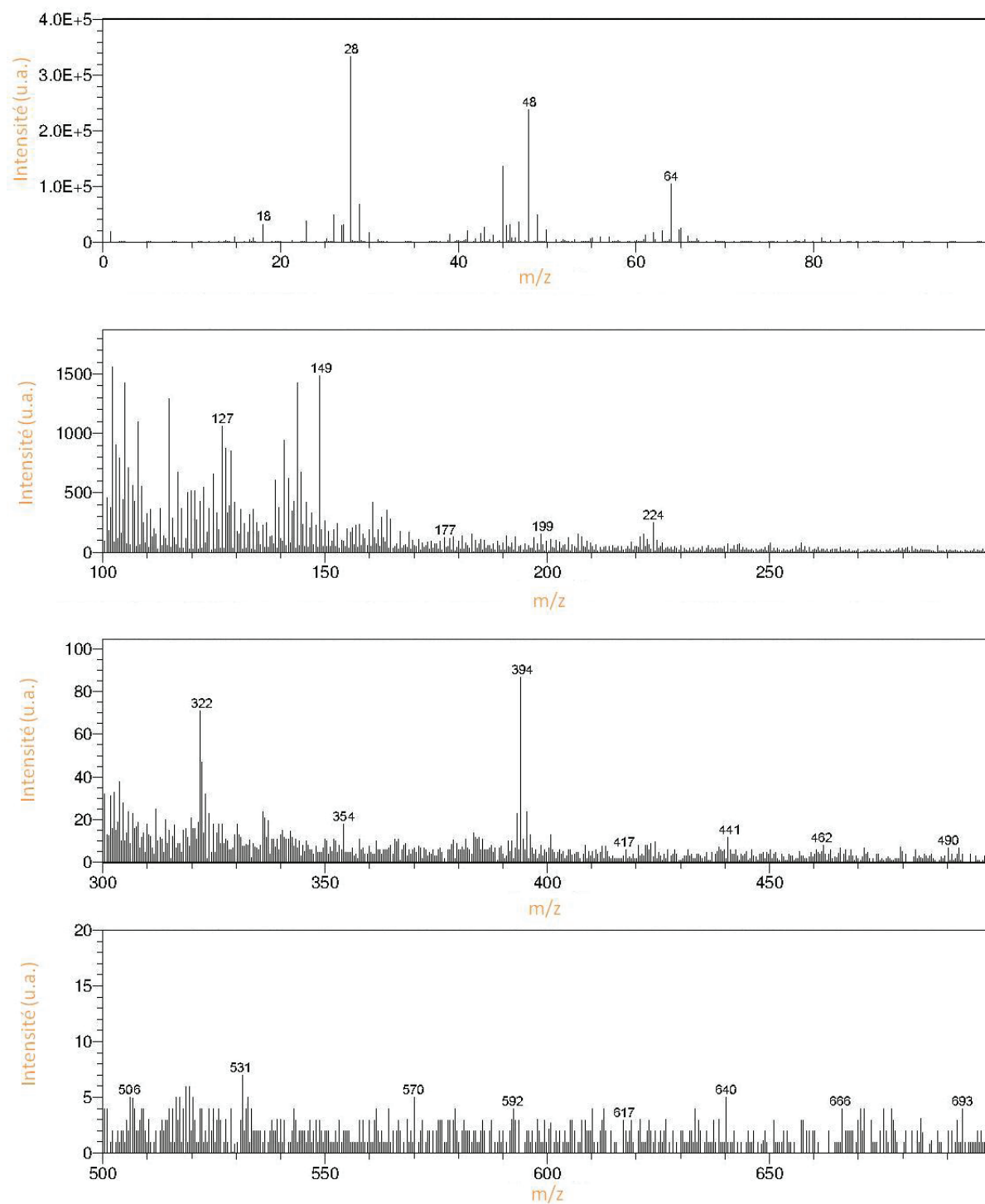
Pic XPS Si2p



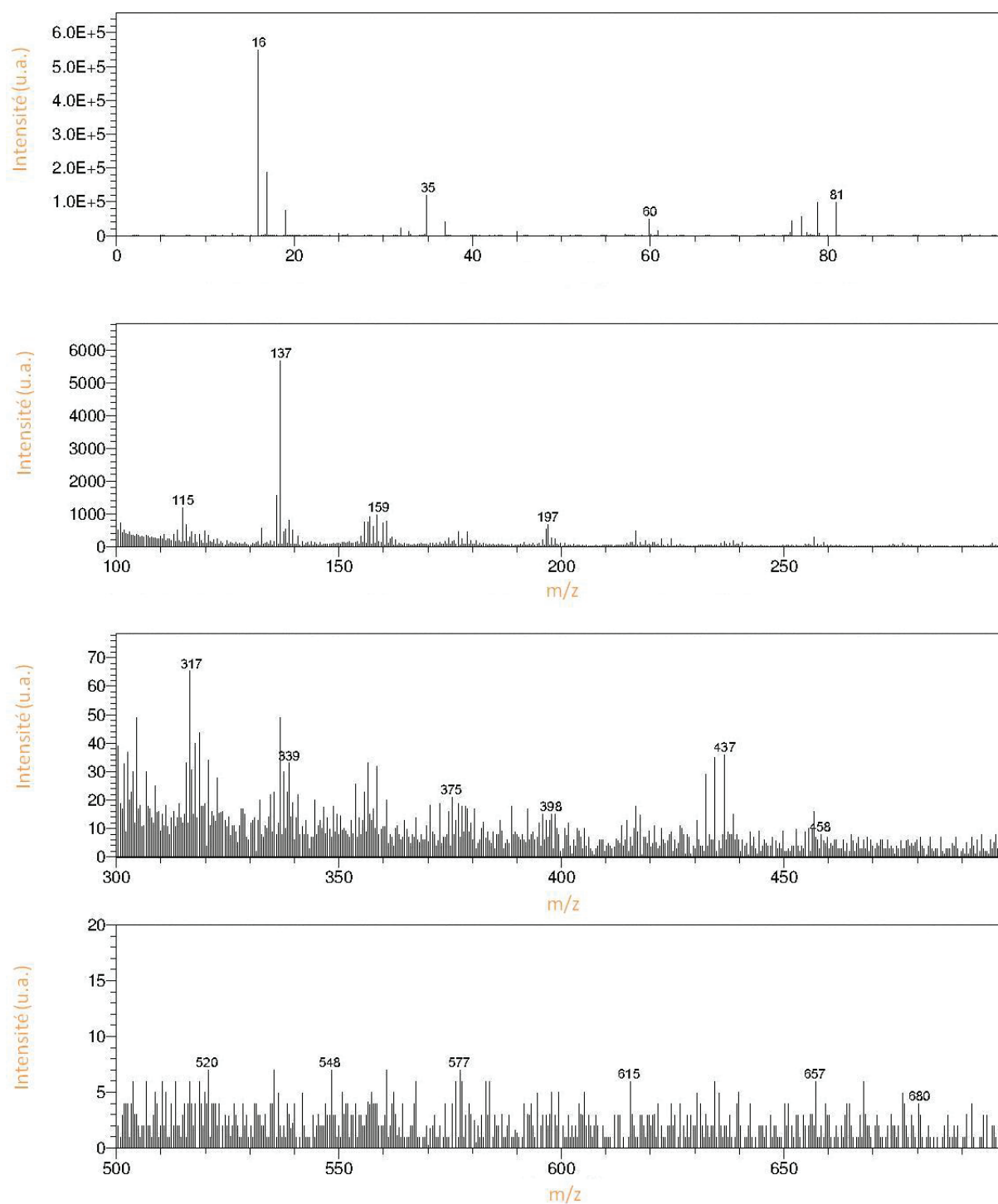
Abscisse : Energie de liaison (eV)

Ordonnée : Intensité (u.a.)

Annexe D-9 Représentation des environnements chimique (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique



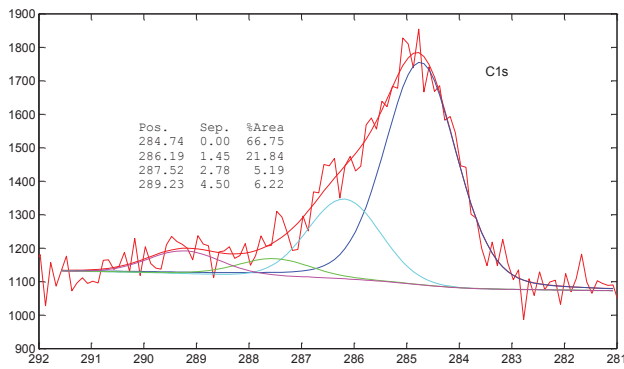
Annexe D-10 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique



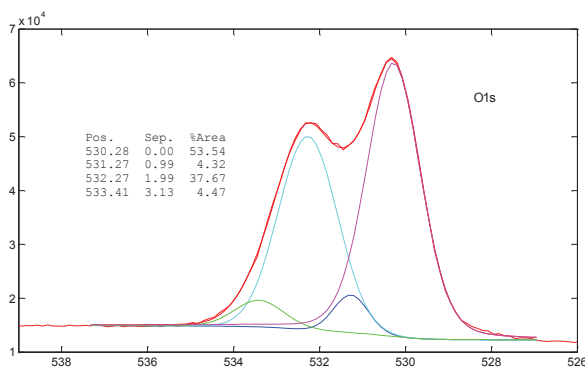
Annexe D-11 Spectre ToF-SIMS en mode négatif de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) n'ayant pas subi de traitement thermique

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV

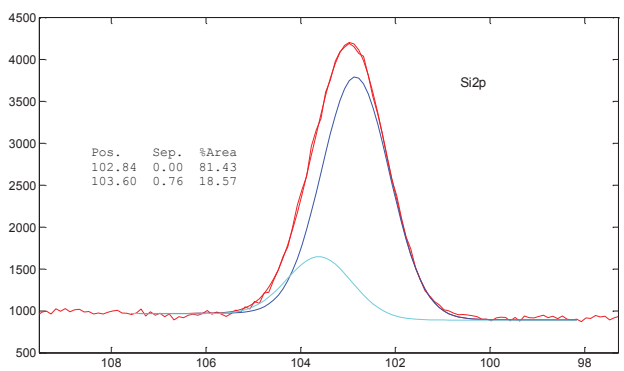
Pic XPS C1s



Pic XPS O1s



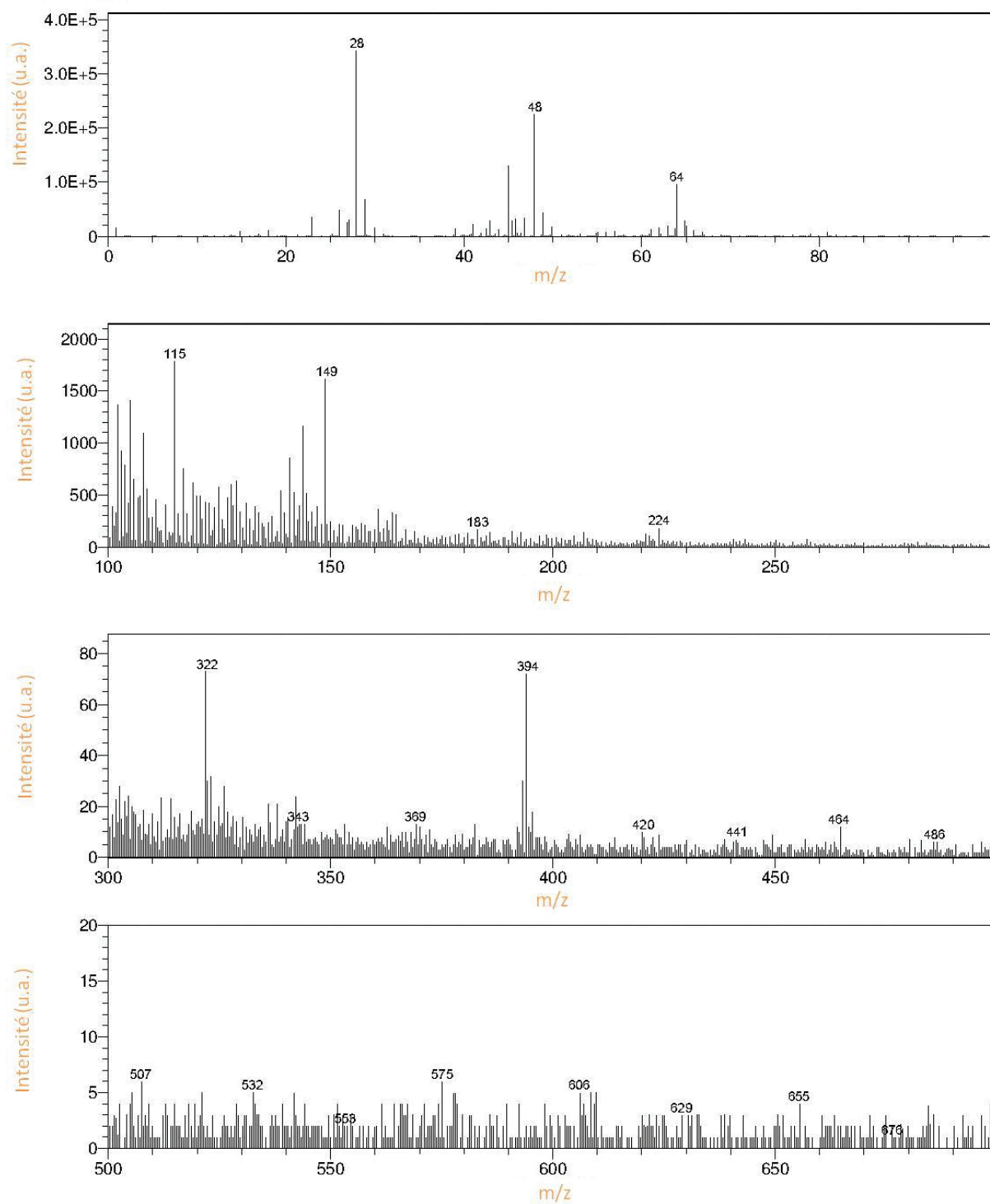
Pic XPS Si2p



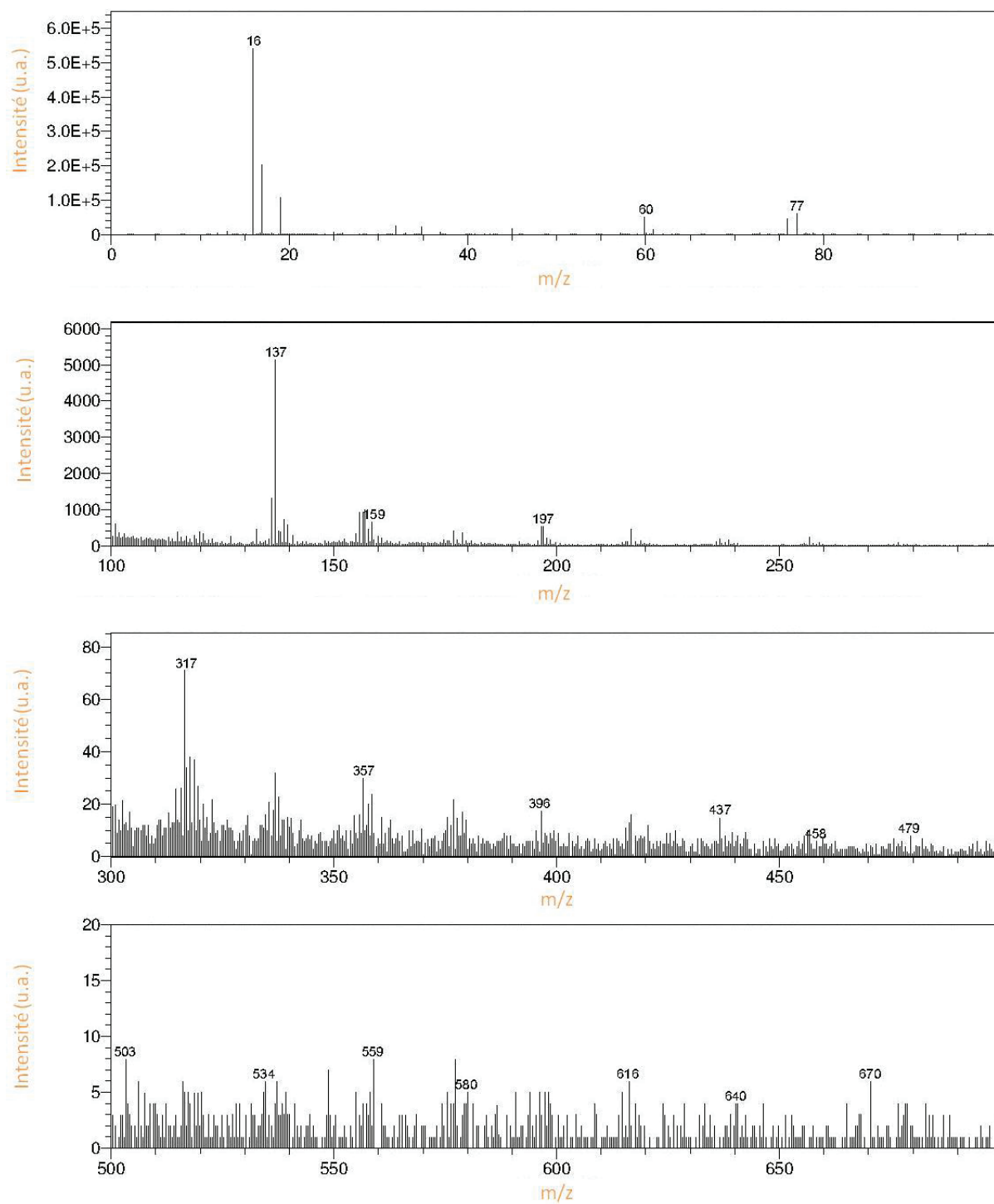
Abscisse : Energie de liaison (eV)

Ordonnée : Intensité (u.a.)

Annexe D-12 Représentation des environnements chimique (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique (600°C/3h)



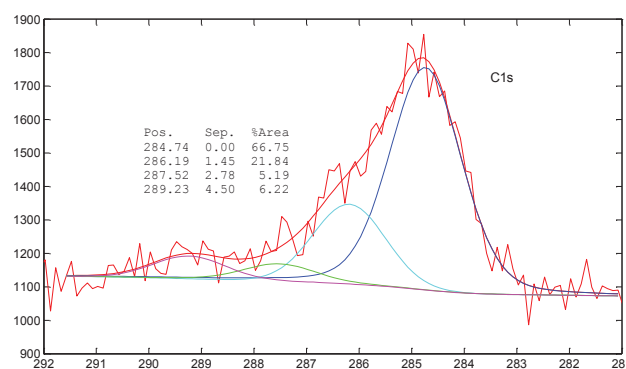
Annexe D-13 Spectre ToF-SIMS en mode positif de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique à 600°C/3h



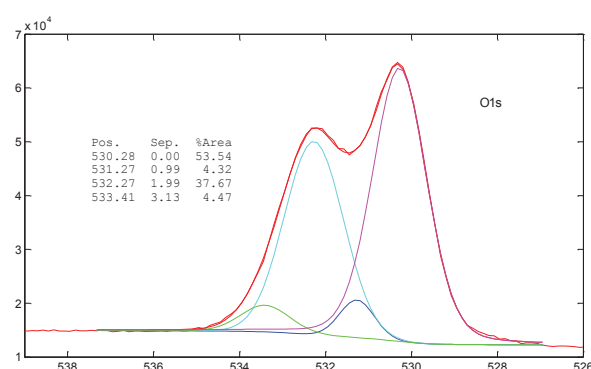
Annexe D-14 Spectre ToF-SIMS en mode négatif de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites Par Pylote à l'échelle "R&D" (agent porogène: CTAB) après traitement thermique à $600^\circ\text{C}/3\text{h}$

Calibration sur la composante C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV

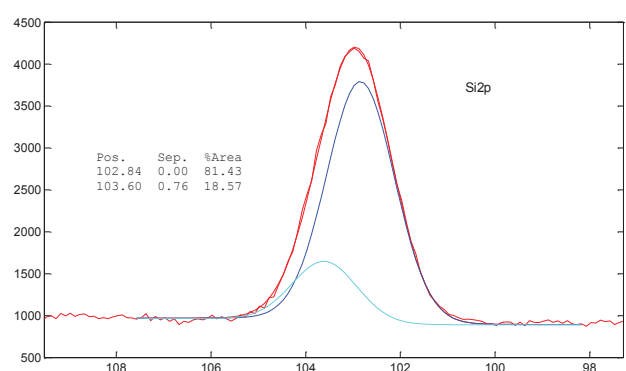
Pic XPS C1s



Pic XPS O1s



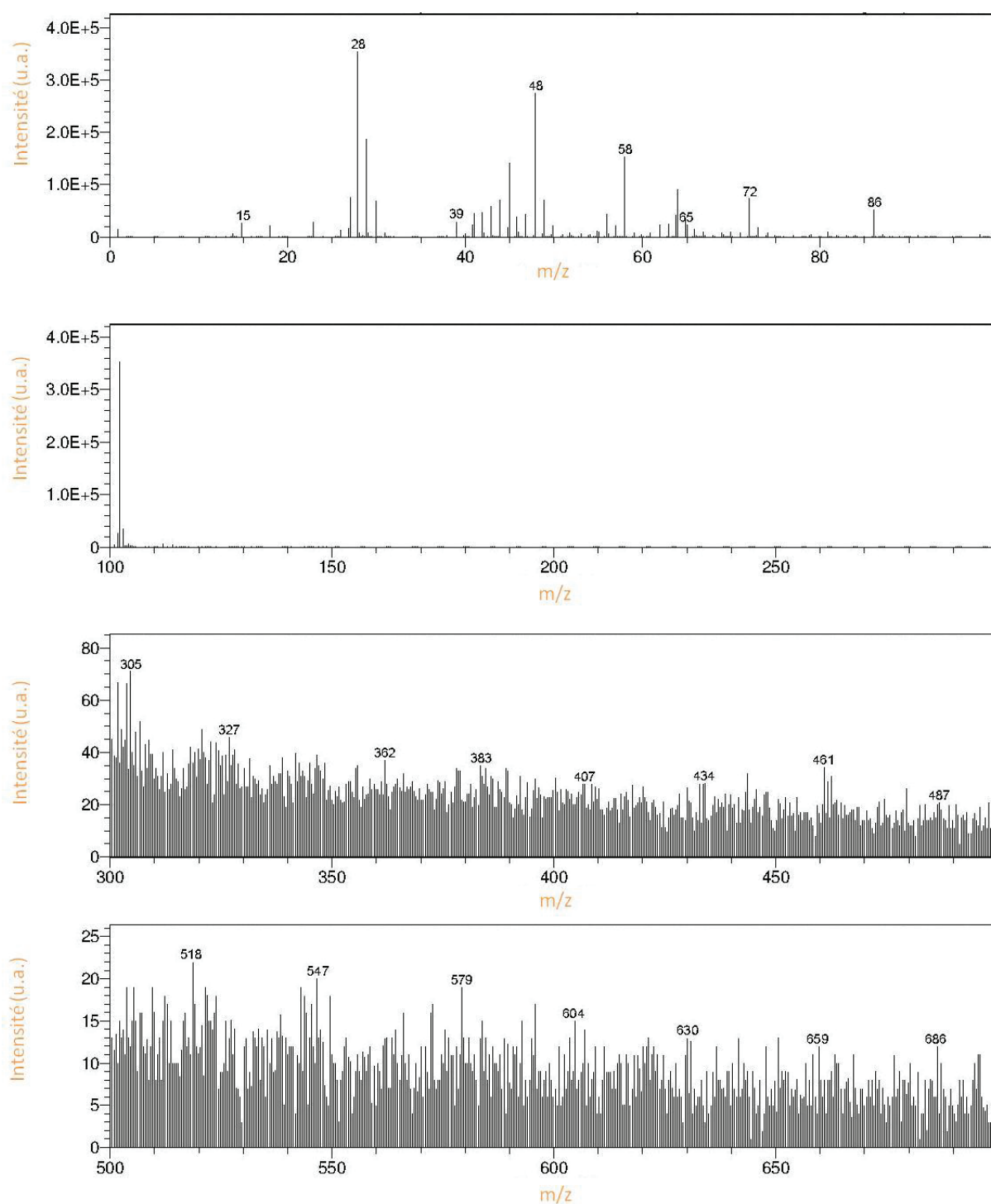
Pic XPS Si2p



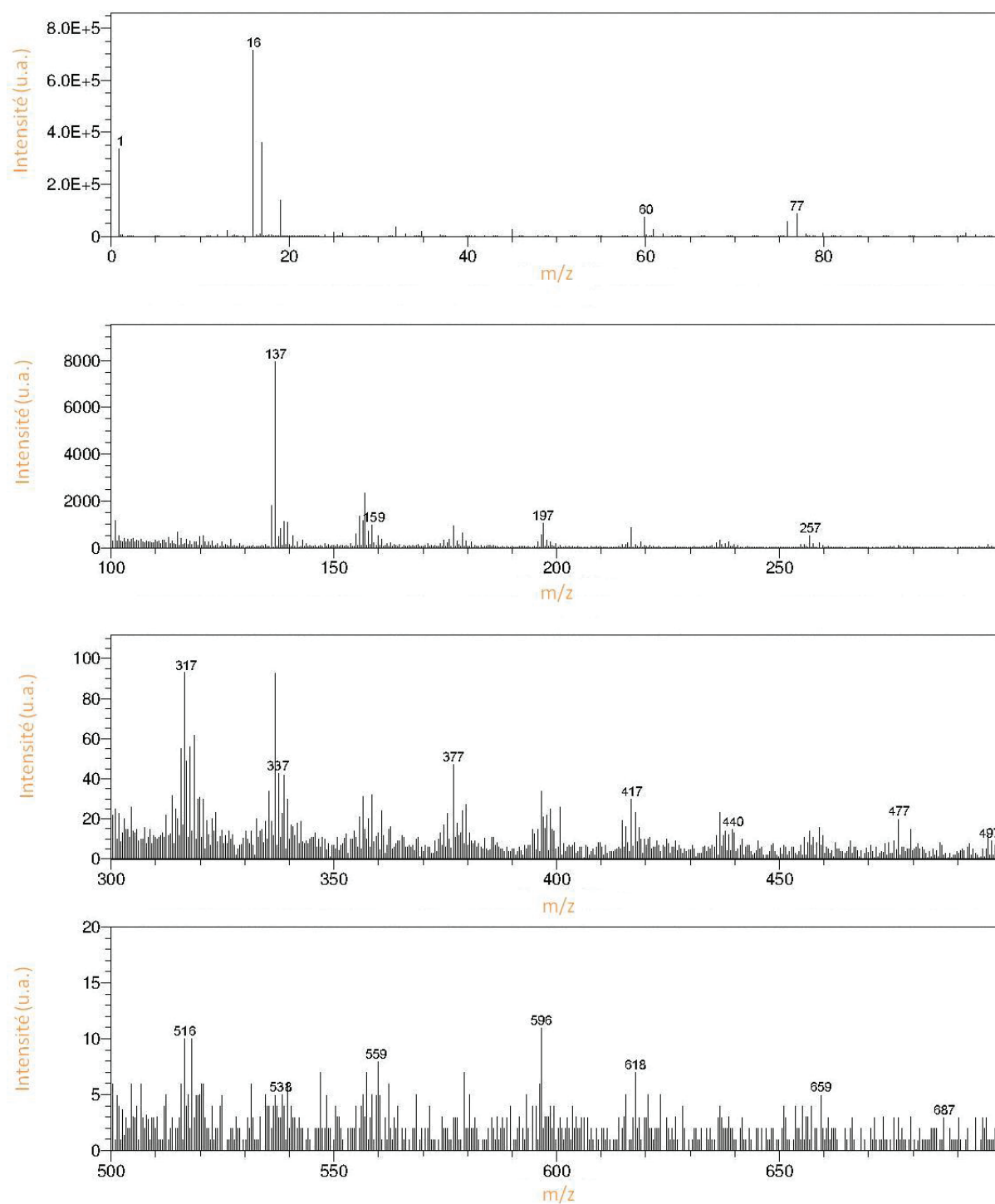
Abscisse : Energie de liaison (eV)

Ordonnée : Intensité (u.a.)

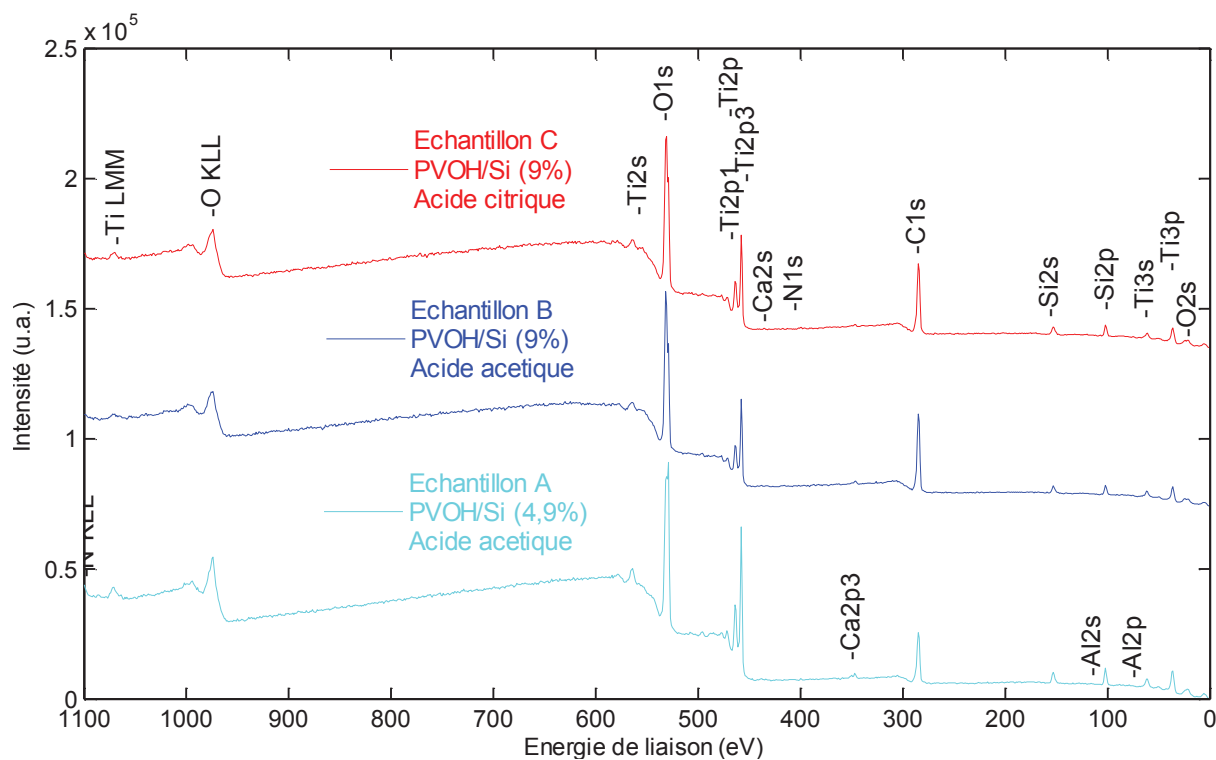
Annexe D-15 Représentation des environnements chimique (%) obtenus par déconvolution des pics XPS C1s, O1s, et Si2p des microparticules SiO₂/TiO₂ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)



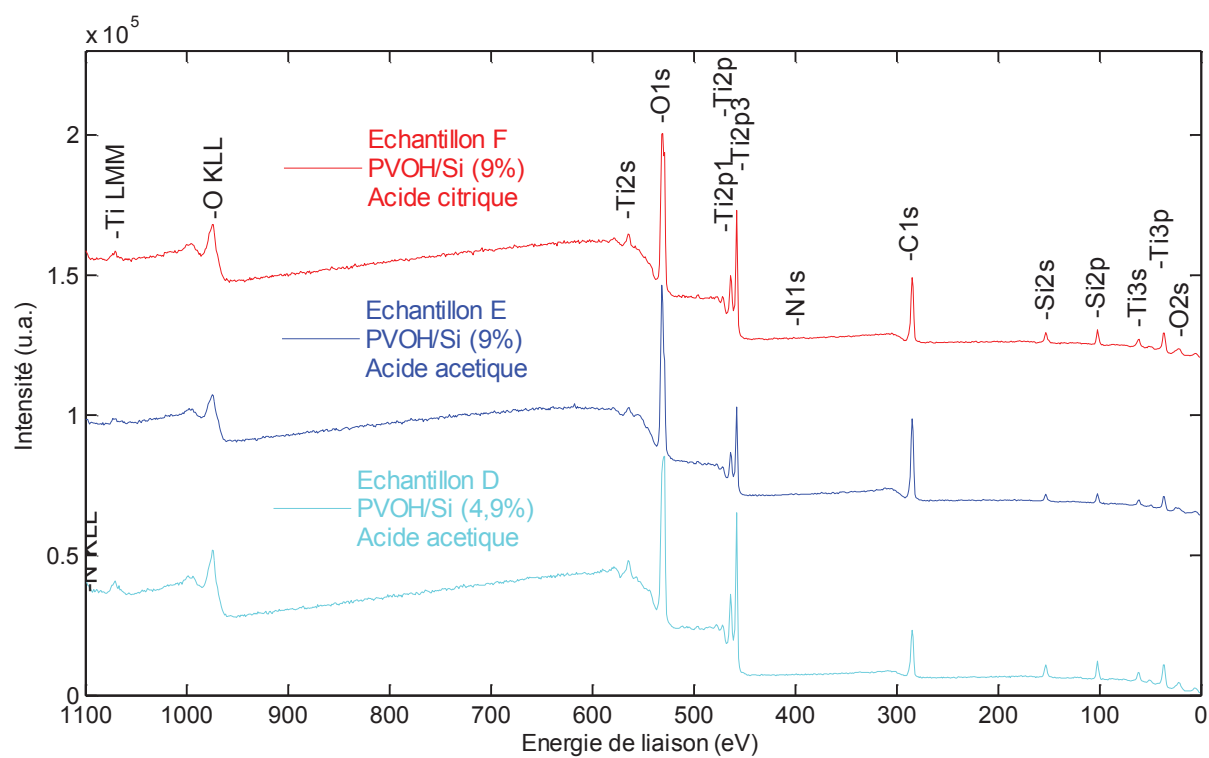
Annexe D-16 Spectre ToF-SIMS en mode positif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)



Annexe D-17 Spectre ToF-SIMS en mode négatif des microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ produites par Pylote à l'échelle semi-industrielle (campagne 1)



Annexe D-18 Spectres généraux XPS des dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sur papier pour plaque de plâtre - Echantillon A (taux de dispersant: 4,9% massique - dispersant : acétique) - Echantillon B (taux de dispersant: 9% massique - dispersant : acétique) -



Annexe D-19 Spectres généraux XPS des dépôts de microparticules $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sur non tissé Tyvek - Echantillon D (taux de dispersant: 4,9% massique - dispersant : acétique) - Echantillon E (taux de dispersant: 9% massique - dispersant : acide acétique) - Echantillon F

RESUME

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif à finalité industrielle ayant pour but de développer des matériaux composites à propriétés photocatalytiques (à base de nanoparticules de TiO_2) obtenus par voie sol-gel pour une application sur substrats organiques (textiles et papiers) : intégration de nanoparticules de TiO_2 dans une matrice sol-gel hybride (organique-inorganique) et dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans des microparticules de silice mésoporeuses. La contribution originale du travail de thèse a consisté à développer des caractérisations par analyse de surface (SEM, XPS et ToF-SIMS) et corréler ces résultats à ceux des tests photocatalytiques (suivi de la dégradation d'un polluant modèle (acide formique) en solution aqueuse sous irradiation UV). En complémentarité avec la question des différents niveaux de porosité des matrices utilisées, les techniques SEM, XPS et ToF-SIMS ont permis de définir différents critères tels que la disponibilité du photocatalyseur (TiO_2) en extrême surface mais aussi la modification de la matrice autour du TiO_2 . Ces critères ont contribué à mieux comprendre les différences de propriétés photocatalytiques des différents matériaux composites déposés en surface des substrats organiques.

ABSTRACT

This thesis work is part of a collaborative project with an industrial purpose aiming at the development of composite materials with photocatalytic properties (composed of TiO_2 nanoparticles) obtained by sol-gel process for application on organic substrates (textiles and paper): integration of TiO_2 nanoparticles into a sol-gel hybrid (organic-inorganic) matrix and dispersion of TiO_2 nanoparticles in mesoporous silica microparticles. The original contribution of this work was to develop characterization by surface analysis techniques (SEM, XPS and ToF-SIMS) and correlate these results to those from the photocatalytic tests (following the degradation of a model pollutant (formic acid) in aqueous solution under UV irradiation). Complementarily to the issue of matrices porosity, surface analysis techniques (SEM, XPS and ToF-SIMS) allowed to define criteria such as availability of photocatalyst (TiO_2) at the outermost surface but also the modification of the matrix around the TiO_2 . These criteria were used to better understand the differences in photocatalytic properties of various composite materials deposited on the surface of organic substrates.