

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

Spécialité:

Chimie Physique

Présentée par :

Sanaa SEMLALI

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR de l'université de Pau et des Pays de l'Adour

Intitulé de la thèse :

**«FILMS MESOPOREUX PHOTOCATALYTIQUES DE TiO₂ NON
DOPE ET DOPE PAR DIFFERENTS METAUX: ELABORATION,
CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES
PHOTOCATALYTIQUES»**

Soutenu le 19 décembre 2013, devant un jury composé de :

Mr Rénal Backov	Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
Mr Nicolas Keller	Maître de conférences, Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme Sylvie Lacombe	Directrice de recherche, CNRS	Présidente
Mme Delphine Flahaut	Maître de conférences, UPPA	Examinatrice
Mr Thierry Pigot	Professeur, UPPA	Directeur de thèse
Mr Lionel Nicole	Maître de conférences, UPMC	Encadrant

*A ma très chère et tendre mère Touria, à mon père
à mon mari Marwane*

Remerciements :

Au nom de dieu le miséricordieux, le très miséricordieux.

Je remercie Clément Sanchez de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire LCMCP, je remercie également Olivier Donard de m'avoir accueillie au sein de l'IPREM.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr Rénal Backov et Mr Nicolas Keller, qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci à Mme Sylvie Lacombe pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse mais également pour avoir énormément contribué à l'avancement de ce travail. Merci également à Mme Delphine Flahaut qui a fait partie de mon jury de thèse et de m'avoir transmis ses connaissances en XPS.

Un grand Merci à Thierry Pigot et Lionel Nicole qui m'ont encadré durant ces trois belles années. Les responsabilités qu'ils m'ont été confiées m'ont permis de gérer mon travail et d'être indépendante.

De nombreux collègues m'ont aidé à réaliser ce travail. Un merci particulier à Mickael Le Behec pour son aide précieuse concernant les tests photocatalytiques, que ce soit pour les manip réalisées dans le réacteur batch ou les manip concernant l'hydroxylation de l'acide téréphtalique. Merci aussi à Natalie Castoramone pour sa disponibilité et sa gentillesse. Merci à Mohammed Selmane pour m'avoir transmis son savoir-faire en diffraction des rayons X. Jamais je n'aurai pu maîtriser l'ellipsométrie sans les explications de Cédric Boissière et David Grosso. Merci à Eve Péré et Jean-Paul Grenet pour m'avoir initié à la spectroscopie infra-rouge. Un grand merci à Joachim Allouche pour les caractérisations en microscopie électronique en transmission et en microscopie électronique à balayage. Merci à Sylvie Blanc pour la partie concernant la spectroscopie UV-visible. Merci à Ross Brown pour ses remarques pertinentes durant les réunions. Merci à Marianne Smits et Silvia Lenaerts pour leur accueil chaleureux à Anvers et pour m'avoir permis de réaliser des manip dans le réacteur FTIR in-situ.

Un grand merci aux deux post docs Glenna drisko et Laura miranda pour m'avoir fait bénéficier de leur expertise, pour toutes les discussions passionnantes qu'on a eu autour de cafés, thés ...

Un grand merci aux amies du LCMCP : Nora, Hanen, Helene, Tania, Glenna, Diana, Liliana, Laura, les moments passés ensemble durant ces trois années m'ont été très cher. J'espère que notre amitié durera aussi longtemps que possible...

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues doctorants et Post-doc : Leslie, Marie-Anne, Mikael, Xavier, Alexandre, Khaled, Damien, Emilie, Nelly ..., pour leur bonne humeur, sympathie et encouragements.

Je remercie tous les membres du LCMCP qui ont rendu mon séjour à Paris très agréable, j'ai beaucoup apprécié l'ambiance conviviale et chaleureuse qu'offre ce laboratoire.

A ma famille

Je souhaite remercier mon père pour son soutien moral et financier sans faille. Merci à ma tante Nadia « la parisienne » pour son hospitalité lors de mes séjours à Paris et pour être toujours disponible et prête à m'aider à tous les niveaux.

Je remercie particulièrement ma mère pour son soutien, pour son amour, son affection, pour ses prières et ses encouragements. Tu es la meilleure amie que je n'ai jamais eue, merci d'avoir partagé mon stress, ma joie, mes craintes et mes réussites. Je t'aimerai toujours.

Je tiens à remercier celui qui m'a accompagné durant cette thèse, qui m'a aidé, supporté mes sauts d'humeur et qui a été présent chaque instant malgré la distance qui nous sépare : à mon mari Marwane.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	6
Section 1 : Généralités sur la photocatalyse	8
1 Propriétés du TiO ₂ :	8
1.1 Propriétés structurales :.....	8
1.2 Propriétés électroniques :.....	10
1.3 Propriétés optiques :.....	11
2 Mécanisme de la photocatalyse :.....	12
2.1 Création et transport des porteurs de charge :	12
2.2 Transfert de charges en surface :.....	14
2.3 Génération des ROS :.....	15
3 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique :.....	19
3.1 Paramètres spécifiques au dioxyde de titane:.....	20
3.2 Paramètres externes :.....	21
4 Méthodes de synthèse du TiO ₂ en laboratoire :	23
4.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	24
4.2 Méthodes hydrothermale / solvothermale :	24
4.3 Sol-gel :.....	24

5 Applications:.....	25
5.1 Traitement de l'air:	27
5.2 Traitement de l'eau:.....	27
5.3 Traitement autonettoyant et antibuée :	27
6 Activation du TiO ₂ dans le visible :	28
6.1 Sensibilisation par des colorants :	29
6.2 Couplage avec des semi-conducteurs à faible band gap:	30
6.3 Dopage anionique :	30
6.4 Dopage cationique :	31
6.5 Dopage par des métaux nobles :	32
6.6 Les cas particuliers du dopage par le platine, le vanadium et le tungstène :	34
Section 2 : Synthèse des films mésostructurés TiO ₂	42
1 Généralités :	42
2 L'EISA et les films mésostructurés TiO ₂ :	46
2.1 La solution initiale	49
2.2 Le dépôt et l'auto-assemblage.....	53
2.3 Le post-traitement	56
2.4 Le traitement thermique	57
Chapitre 2 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films mésoporeux de TiO ₂	62
1 Introduction bibliographique sur les films mésostructurés :	64
2 Synthèse et caractérisations :	68
2.1 Synthèse:.....	68
2.2 Epaisseur et indice de réfraction des films :	73
2.3 Microstructure des films :	73

2.4	Mésostructure des films:	74
2.5	Morphologie des films :	77
2.6	Propriétés optiques des films:	78
2.7	Analyse XPS des films:.....	80
3	Propriétés photocatalytiques :.....	83
3.1	Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-solide :.....	83
3.2	Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-liquide :	95
3.3	Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-gaz :.....	100
4	Conclusions:	103

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films mésoporeux de Pt-TiO₂ 106

1	Synthèse et caractérisations:	108
1.1	Synthèse des films :.....	108
1.2	Microstructure des films Pt-TiO ₂ :.....	110
1.3	Mésostructure des films Pt-TiO ₂ :.....	112
1.4	Morphologie des films Pt-TiO ₂ :.....	115
1.5	Propriétés optiques des films Pt-TiO ₂ :	116
1.6	Analyse XPS des films Pt-TiO ₂ :	119
2	Propriétés photocatalytiques :.....	122
2.1	Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – solide :.....	123
2.2	Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide–liquide:	127
2.3	Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-gaz :.....	131
3	Caractérisation des espèces réactives de l'oxygène à la surface des films :.....	132
3.1	Caractérisation des radicaux hydroxyles :.....	132
3.2	Tentative de caractérisation de l'oxygène singulet :	136
4	Conclusions et discussions :.....	138

Chapitre 4 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films V-TiO₂ et W-TiO₂..... 142

1 Synthèse et caractérisations: 144

1.1 Synthèse des films :..... 144

1.2 Microstructure des films:..... 145

1.3 Mésostructure des films : 148

1.4 Propriétés optiques des films: 152

1.5 Analyse XPS : 155

2 Propriétés photocatalytiques :..... 158

2.1 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – solide : 158

2.2 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – liquide : 162

2.3 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – gaz : 165

3 Etude de la génération de radicaux hydroxyles à la surface des films dopés:..... 166

4 Conclusion : 168

Chapitre 5 : Analyse comparée des films TiO₂, Pt-TiO₂, V-TiO₂ et W-TiO₂..... 170

1 Test avec l'acide stéarique : 172

1.1 Sous irradiation UV : 172

1.2 Irradiation visible : 175

2 Test avec le bleu de méthylène : 177

2.1 Sous irradiation UV : 177

2.2 Sous irradiation visible : 180

3 Test avec l'acétone sous irradiation UV:.....	181
3.1 Influence de la nature du dopant :.....	181
3.2 Production de radicaux OH [•] :.....	182
4 Conclusions :	183
Conclusion générale	186
Annexes	192
1 Synthèse des films TiO ₂ :	194
2 Présentation du test à l'interface solide-solide :.....	196
3 Présentation du test à l'interface solide-liquide:	200
4 Présentation du test à l'interface solide-gaz:.....	202
5 Détection des radicaux OH [•] sous irradiation UV:.....	208
6 Techniques de caractérisation	210
7 Calcul du band gap	228
8 Calcul des efficacités photoniques.....	230
Références	240

Liste des figures

Figure 1: Les différents octaèdres du TiO_6 du a) rutile, b) anatase et c) brookite (où Ti^{4+} est représenté en blanc et O^{2-} en rouge)[4]	9
Figure 2 : Spectres de réflectance des poudres de TiO_2 anatase et rutile	11
Figure 3 : Mécanisme de la photocatalyse du TiO_2 sous irradiation UV. D'après [2].	12
Figure 4 : Les échelles des temps de différentes étapes du processus photocatalytique [15]	13
Figure 5 : Potentiel des bandes de valence et de conduction du TiO_2 et des couples redox des principaux radicaux impliqués dans le procédé photocatalytique [20].....	15
Figure 6 : Schéma simplifié des orbitales des états triplet et singulet [30]	18
Figure 7 : Diagramme de Perrin-Jablonski d'un photosensibilisateur produisant l'oxygène singulet. Les lettres S et T sont données respectivement à l'état singulet et l'état triplet du photosensibilisateur. Les sigles IC et ISC sont utilisés pour représenter respectivement une conversion interne et une conversion intersystème [31].....	18
Figure 8 : Principaux colorants utilisés pour évaluer l'activité photocatalytique [48]	22
Figure 9 : Illustration de l'impact de la photocatalyse sur la « maison du futur » [45]	26
Figure 10 : Applications du TiO_2 photocatalytique [61].....	26
Figure 11 : Traitement antibuée de vitre [67]	28
Figure 12 : Mécanisme de décomposition des polluants organiques en présence de photosensibilisateurs [48]	29
Figure 13 : Les potentiels redox des bandes de valence et de conduction du TiO_2 sensibilisé par CdS à pH 7 [68]	30
Figure 14 : Mécanisme de décomposition des polluants organiques a) en présence de TiO_2 pure b) présence de dopant qui diminue le band gap en créant un état électronique au-dessous la bande conduction du TiO_2 c) au-dessus la bande de valence [48].....	31
Figure 15: Mécanisme réactionnel sous irradiation UV : montrant le transfert des électrons de la bande de conduction du TiO_2 vers le métal (Au) [94]	32
Figure 16 : Mécanisme réactionnel sous irradiation visible : montrant le transfert des électrons du Pt à la bande de conduction du TiO_2 ; Φ_B représente la barrière de Schottky [99]	33
Figure 17: Effet de la méthode de synthèse sur la dispersion des particules de platine [113]	36
Figure 18 : Niveaux énergétiques et configuration électronique de plusieurs couples redox [86]	38
Figure 19 : Représentation du transfert de charges entre le TiO_2 et le WO_3 [128]	39
Figure 20 : A gauche, représentation schématique du mécanisme de l'EISA <i>via</i> le dépôt par dip-coating. A droite, images de 2D-GISAXS et d'interférométrie permettant de suivre l'évolution de la méso-organisation et de l'épaisseur du film au cours du temps [152] [156].	48

Figure 21 : (a) Spectres RMN de l' ¹⁷ O NMR de solutions acides de Ti(OEt) ₄ avec $p = [H^+] / [Ti] = 1$ ou 4; (b) et (c) clichés 2D-GISAXS des films mésostructurés réalisés avec les solutions acides de Ti(OEt) ₄ avec $p = 4$ et $p = 1$ respectivement [1].	50
Figure 22: Effet du paramètre g sur la structure des micelles [180]	53
Figure 23: Diagramme de texture lors de la période d'évaporation/séchage ("tunable steady state") dépendant de paramètres chimiques (composition et état de condensation des précurseurs de TiO ₂) et physiques (humidité relative), établi pour le système F127/TiO _x Cl _y (OR) _z /EtOH/H ₂ O [152].	56
Figure 24 : Techniques de caractérisation les plus communément utilisées et les informations accessibles. AFM Atomic Force Microscopy, E Ellispometry, ED Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EP Ellipsometric porosimetry, EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure, FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, GISAXS Grazing-incidence small-angle X-ray scattering, HRTEM High-resolution transmission electron microscopy, SEM Scanning Electron Microscopy, 2D-SAXS 2D Small Angle X-Ray Scattering, XANES X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy, XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, XRD X-Ray Diffraction, XRR X-Ray Reflectometry) [146].	60
Figure 25 :Evolution de la mésostructure et de la cristallisation du réseau inorganique au cours du traitement thermique (système F127/TiO ₂) [156].	66
Figure 26 : Evolution de la mésoporosité au cours du traitement thermique (système F127/TiO ₂) [195].	67
Figure 27: Clichés GISAX des films a) monocouche et b) bicouches synthétisés par la méthode layer-by-layer.	70
Figure 28 : Organigramme de synthèse des films épais de TiO ₂ mésoporeux.	71
Figure 29: Cliché GISAX du film tri-couches de TiO ₂ synthétisé par la méthode 2 et traité à 550°C.	72
Figure 30: Clichés MEB du film composé de 4 couches de TiO ₂ après traitement thermique	72
Figure 31 : Evolution de l'épaisseur des films TiO ₂ en fonction du nombre de couches déposées.	73
Figure 32 : Diffractogrammes des films multicouches de TiO ₂ . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)	74
Figure 33: Isotherme d'absorption-désorption d'eau de films de TiO ₂ monocouche, bicouches et tri-couches.	75
Figure 34 : Distribution de la taille des pores pour les films mésostructurés de TiO ₂ en monocouche, bicouches et tri-couches.	76
Figure 35: Clichés TEM de films monocouche de TiO ₂ à différents grossissements (a-b)	77
Figure 36: clichés MEB des films a) monocouche b) bicouches et c) tri-couches de TiO ₂ c) vue en transversale de la bicouche de TiO ₂ .	78
Figure 37: Spectres UV-visible des films multicouches de TiO ₂	79
Figure 38 : Spectres présentant les courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films multicouches de TiO ₂	80
Figure 39 : Pics de Ti 2p des films a) monocouche b) bicouches et c) tri-couches	81

Figure 40 : Pic O 1s des films a) monocouche b) bicouches et c) tri-couches	82
Figure 41 : Formule topologique de l'acide stéarique	84
Figure 42: principe de la mesure d'activité par ellipso-porosimétrie.....	85
Figure 43 : Variation a) de l'indice de réfraction et b) de l'épaisseur du film monocouche en fonction du temps d'irradiation UV.....	86
Figure 44: Effet de l'humidité sur la dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV a) fraction d'AS en fonction du temps b) temps de demi-réaction en fonction de l'humidité relative.....	87
Figure 45: Spectre infra-rouge d'un film de TiO ₂ après dépôt de l'acide stéarique. Aire intégrée entre 3000 et 2800 cm ⁻¹	88
Figure 46 : Spectres IR de l'acide stéarique déposé sur un film monocouche de TiO ₂ à différents temps d'irradiation UV.....	89
Figure 47: Aires des pics entre 2830 et 2979 cm ⁻¹ en fonction du temps d'irradiation. L'insert présente ln(C/C ₀) en fonction du temps.....	90
Figure 48: Le modèle d'une couche d'acide stéarique déposé sur film de TiO ₂ non poreux [218]	90
Figure 49: Le modèle d'une couche d'acide stéarique déposé sur film de TiO ₂ mésoporeux [218]	91
Figure 50: Les constantes de vitesse pour la dégradation de l'AS sous irradiation UV avec des films mésostructurés en fonction du nombre de couches déposées.....	91
Figure 51: Spectres infrarouges de l'AS en présence du film monocouche TiO ₂ à t =0 (en vert) et à t =60 min (en rouge)	94
Figure 52 : Spectres infrarouges de l'AS en présence du film monocouche TiO ₂ à t =0 (en rouge) et à t =200 min (en bleu).....	95
Figure 53: Formule développée du bleu de méthylène.....	95
Figure 54: Spectre UV-visible d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 10 ⁻⁵ M	96
Figure 55 : Photo du montage utilisé : 1) source lumineuse (LED) 2) cuve spectroscopique 3) film photocatalytique et 4) capteur spectroradiomètre	97
Figure 56: a) spectres UV-visible d'une solution du bleu de méthylène sous irradiation UV en présence d'un film monocouche de TiO ₂ à différents temps d'irradiation UV b)ln(C/C ₀) en fonction du temps d'irradiation UV.....	98
Figure 57: les constantes de vitesses de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV avant et après normalisation par rapport à la masse.	99
Figure 58: Constantes de vitesse de dégradation du MB sous irradiation UV en présence des films mésoporeux de TiO ₂ en fonction du nombre de couches.	99
Figure 59 : Dégradation de l'acétone sous irradiation UV en présence des films monocouche et multicouches de TiO ₂	101
Figure 60: Vitesse de dégradation de l'acétone sous irradiation UV des différents films de TiO ₂	102
Figure 61: Schéma général de synthèse des films Pt-TiO ₂	109
Figure 62: Diffractogrammes des films monocouche de Pt-TiO ₂ (1)	111

Figure 63: Diffractogrammes des films bicouches de Pt-TiO ₂ (1)	112
Figure 64 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'eau des films monocouche de: a) Pt-TiO ₂ (1) et b) Pt-TiO ₂ (2)	113
Figure 65 : Volume poreux des films monocouche de Pt-TiO ₂ (1) et Pt-TiO ₂ (2) en fonction du taux de dopage du platine.....	113
Figure 66 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'eau des films bicouches de Pt-TiO ₂ (1)	114
Figure 67: Clichés TEM des films of a) TiO ₂ pur b) 3 Pt-TiO ₂ (1) c) 3 Pt-TiO ₂ (2) d) zoom 3 Pt-TiO ₂ (2). Les particules de Pt sont entourées de cercles jaunes	115
Figure 68: Clichés MEB : vue en surface des films a) monocouche et b) bicouches 1% Pt-TiO ₂ c) vue en coupe transversale du film bicouches 1 Pt-TiO ₂	116
Figure 69 : Spectres d'absorption UV-visible en réflectance diffuse des films monocouche de a) Pt-TiO ₂ (1), de b) Pt-TiO ₂ (2) et c) bicouches de Pt-TiO ₂ (1)	117
Figure 70 : Courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂	118
Figure 71 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ en fonction du taux de dopage.....	119
Figure 72 : Spectres XPS du pic Pt 4f des films 3 % Pt-TiO ₂ (1). Les doublets blancs correspondent au Pt ⁰ , les gris clairs au Pt ²⁺ et les gris foncés au Pt ⁴⁺	120
Figure 73 : Cinétique de dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV déposé sur les films mésoporeux monocouche de a) Pt-TiO ₂ (1) et b) Pt-TiO ₂ (2).....	123
Figure 74: Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation UV en fonction du taux de dopage des films monocouche de Pt-TiO ₂	124
Figure 75: Suivi de la dégradation de l'AS déposés sur les films TiO ₂ et Pt-TiO ₂ (1) sous irradiation UV	124
Figure 76: a) Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation UV en fonction du taux de dopage des films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ (1). b) Diagramme inséré correspond au film bicouches 1 Pt-TiO ₂	125
Figure 77: a) la figure insérée correspond aux cinétiques de dégradation de l'AS sous irradiation visible pour les films 3 Pt-TiO ₂ (1) et 3 Pt-TiO ₂ (2) b) constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible en fonction du taux de dopage pour les films monocouche Pt-TiO ₂	126
Figure 78 : Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible en fonction du taux de dopage des films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ (1)	127
Figure 79 : Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche Pt-TiO ₂ (1) et (2) sous irradiation UV	128
Figure 80 : Constantes de vitesses de dégradation du MB sous irradiation UV des monocouche et bicouches Pt-TiO ₂ (1) en fonction du taux de dopage.....	129
Figure 81: Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche Pt-TiO ₂ (1) et (2) sous irradiation visible.....	130

Figure 82 : Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche et bicouches Pt-TiO ₂ (1) sous irradiation visible.....	130
Figure 83 : Courbes de dégradation de l'acétone en présence des films bicouches de TiO ₂ et 1 Pt-TiO ₂ -2c sous lumière UV	131
Figure 84 : Spectre UV-visible d'une solution d'TA dans NaOH.....	133
Figure 85: Spectre d'émission de la solution d'acide téréphtalique en présence du film bicouches TiO ₂	134
Figure 86 : Concentrations en HTA calculées en présence et en absence du film TiO ₂ , et en fonction du temps.	134
Figure 87 : Concentrations en HTA calculées en fonction du temps d'irradiation UV en présence des films a) monocouche et b) bicouches de TiO ₂ et 1 Pt-TiO ₂	135
Figure 88 : Constantes de vitesse de production des radicaux hydroxyles en présence de différents films à base de TiO ₂	136
Figure 89 : Spectre UV-vis d'une solution de DMA.....	137
Figure 90 : Spectres UV-visible du DMA seul enregistrés sous l'irradiation visible	137
Figure 91 : Concentrations du DMA en absence et en présence des films bicouches de TiO ₂ et Pt-TiO ₂ en fonction du temps d'irradiation visible	138
Figure 92 : Diffractogrammes des films monocouche de V-TiO ₂ . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)	146
Figure 93 : Diffractogrammes des films bicouches V-TiO ₂ . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)	146
Figure 94 : Diffractogrammes des films monocouche W-TiO ₂ . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)	147
Figure 95 : Diffractogrammes des films bicouches de W-TiO ₂ . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)	147
Figure 96 : Isotherme de sorption des films a) monocouche et b) bicouche de V-TiO ₂	149
Figure 97 : Volume poreux des films monocouche et bicouches de V-TiO ₂ en fonction du taux de dopage du vanadium	149
Figure 98 : Isothermes de sorption des films a) monocouche et b) bicouche de W-TiO ₂	150
Figure 99 : Volume poreux des films monocouche et bicouches de W-TiO ₂ en fonction du taux de dopage du tungstène.....	150
Figure 100 : Clichés TEM du film monocouche 0,5 V-TiO ₂ a) zone bien structurée b) zone désorganisée	151
Figure 101 : Clichés TEM du film monocouche 3 W-TiO ₂ à différents grossissements (a-b).....	151
Figure 102 : Spectres UV-visible des films a) monocouche et b) bicouches V-TiO ₂	152
Figure 103 : Courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches de V-TiO ₂	153
Figure 104 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de V-TiO ₂ en fonction du taux de dopage.....	153
Figure 105 : Spectres UV-visible des films a) monocouche et b) bicouche W-TiO ₂	154

Figure 106 : Courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches W-TiO ₂	154
Figure 107 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de W-TiO ₂ en fonction du taux de dopage.....	155
Figure 108 : Pic V 2p _{3/2} des films bicouches V-TiO ₂ à 3 % de vanadium	156
Figure 109 : Pic de W 4f des films bicouches W-TiO ₂ à 3 % de tungstène.....	157
Figure 110 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation UV avec films monocouche et bicouches V-TiO ₂	159
Figure 111 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation UV avec des films monocouche et bicouches W-TiO ₂	160
Figure 112 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films monocouche et bicouches V-TiO ₂	161
Figure 113 : Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible des films monocouche et bicouches W-TiO ₂	162
Figure 114 : Test d'adsorption entre le MB et la surface des films V-TiO ₂ et W-TiO ₂	162
Figure 115 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation UV des films bicouches V-TiO ₂	163
Figure 116 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation UV des bicouches W-TiO ₂	164
Figure 117 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation visible des bicouches V-TiO ₂	164
Figure 118 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation visible des films bicouches W-TiO ₂	165
Figure 119 : Influence du dopage de TiO ₂ par vanadium et tungstène sur la dégradation de l'acétone sous irradiation UV	166
Figure 120 : Concentrations HTA calculées en fonction du temps d'irradiation UV en présence des films TiO ₂ , W-TiO ₂ et V-TiO ₂	167
Figure 121 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV des films à base de TiO ₂ en fonction du nombre de couches	173
Figure 122 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV des films a) monocouche et b) bicouches à base de TiO ₂ en fonction du taux de dopage	174
Figure 123 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation de l'AS et de production des radicaux OH [•] pour les films TiO ₂	175
Figure 124 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films à base de TiO ₂ en fonction du nombre de couches.....	176
Figure 125 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films a) monocouches et b) bicouches à base de TiO ₂ en fonction du taux de dopage.....	177
Figure 126 : Efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV des films bicouche à base de TiO ₂ en fonction du taux de dopage.....	177
Figure 127 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation du MB et de production des radicaux OH [•] pour les films TiO ₂	179

Figure 128 : Efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible des films bicouche à base de TiO ₂ en fonction du taux de dopage	180
Figure 129 : Efficacités photoniques de dégradation de l'acétone sous irradiation UV avec les différents films TiO ₂ bicouches.....	181
Figure 130 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation de l'acétone et de production des radicaux OH [•] pour les films TiO ₂	183
Figure 131: Dispositif expérimental utilisé par Majima <i>et al</i> pour la détection de ROS à l'interface gaz solide [246]	189
Figure 132 : Photo du dip-coater utilisé a) vue de l'intérieur b) vue de l'extérieur	194
Figure 133: Montage expérimental pour régulariser l'humidité relative dans la chambre de réaction de l'ellipsomètre	196
Figure 134: Lampe Nichia utilisée pour irradier des films recouverts d'AS.....	197
Figure 135: Spectre IR d'AS déposé sur verre avant et après 24h d'irradiation a) UV et b) visible.....	197
Figure 136 : Photos des dispositifs utilisés pour l'irradiation des films recouverts d'AS.....	198
Figure 137: Réacteur utilisé pour réaliser des tests in-situ utilisant FTIR. 1 et 2 : chambre de réaction 3 : support du porte échantillon 4 : porte échantillon sous forme de disque 5 : fenêtre KBr 6 : entrée et sortie de gaz 7 : espace sous vide 8 : bouchon à vis 9 : des lampes LEDs 10 : orifice 11 : un joint.	199
Figure 138: Porte –échantillon du réacteur avec un film	199
Figure 139: Spectre UV-visible de bleu de méthylène avant et après irradiation UV	200
Figure 140: Schéma global du montage : 1) photo réacteur 2) réacteur batch 3) pompe 4) débitmètre 5) bain-marie 6 et 7) des colonnes de refroidissements 8) analyse GC 9) manomètre 10) hygromètre 11) entrée de l'air conditionné 12) sortie de l'air conditionné.	203
Figure 141: Schéma du photoréacteur connecté à la boucle photocatalytique.....	203
Figure 142: Vue du dessus de la partie en téflon du photoréacteur	204
Figure 143: Test de contrôle des fuites d'acétone et du CO ₂ dans l'obscurité	205
Figure 144 : Spectre UV-visible d'une solution d'HTA (C =1,175 10 ⁻⁵ M)	208
Figure 145 : Spectre de fluorescence d'une solution HTA dans une solution NaOH (C =1,175 10 ⁻⁵ M)	209
Figure 146 : Courbe d'étalonnage de la solution d'HTA en émission de fluorescence	209
Figure 147 : Dispositif de diffraction en configuration Bragg-Brentano.....	211
Figure 148 : Principe de la technique 2D-GISAXS dans le cas de mésophase cubique centrée Im3m	212
Figure 149 : Principe de l'ellipsométrie	213
Figure 150 : Méthode de détermination du volume poreux des films mésoporeux de SiO ₂ . D'après [251]	215
Figure 151 : Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption	217
Figure 152: Ellipsomètre VASE WOOLAM	218
Figure 153: Poire de diffusion.....	219

Figure 154: Illustration du phénomène de réflectance	221
Figure 155: Schéma optique de la sphère d'intégration utilisée pour les mesures de réflectance et transmission.	223
Figure 156: Spectromètre Thermo K-alpha	225
Figure 157: Fluorimètre FL 920.....	226
Figure 158 : Représentation des transitions de bande : (a) transition directe autorisée, (b) transition directe interdite, (c) transition indirecte.....	228
Figure 159: Spectres des lampes Philips UV représenté en rouge, et Rayonet en bleu	230
Figure 160 : Courbe d'étalonnage de l'acide stéarique déposé sur un substrat de verre	231
Figure 161: Spectres d'émission des LEDs : à 365 nm (en violet) et 420 nm (en bleu) utilisées pour le blanchiment du MB.....	235

Liste des tableaux

Tableau 1 : Donnés cristallographiques des trois polymorphes de dioxyde de titane les plus abondants [5][6]	10
Tableau 2: Quelques propriétés des trois phases cristallines de TiO ₂	11
Tableau 3: Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments de la surface des films TiO ₂ , et ratio O/Ti.	83
Tableau 4: Constantes de vitesse, nombres de molécules dégradées et efficacité photonique des films de TiO ₂ , le nombre de photons étant de $1,48 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	92
Tableau 5 : Masses des films TiO ₂ déduites à partir de l'épaisseur, de la surface et de la porosité des films.	92
Tableau 6 : Constantes de vitesse, nombres de molécules dégradées et efficacité photonique des films de TiO ₂ vis-à-vis de la décomposition du bleu de méthylène, le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	100
Tableau 7: Les constantes de vitesse, les nombres de molécules dégradés et l'efficacité photonique des films de TiO ₂ vis-à-vis de la dégradation de l'acétone, le nombre de photons étant de $1,06 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	103
Tableau 8: Rapport de pourcentage atomique de différents constituants de la surface des films monocouche Pt-TiO ₂ (1) et Pt-TiO ₂ (2).....	122
Tableau 9: Rapport de pourcentage atomique de différents constituants de la surface des films bicouches Pt-TiO ₂ (1)	122
Tableau 10: Rapport des pourcentages atomiques des composantes O 1s et V 2p des films monocouche et bicouches V-TiO ₂	156
Tableau 11: Rapport des pourcentages atomiques des composantes O 1s et W 4d des films monocouche et bicouches W-TiO ₂	158
Tableau 12 : Résumé des effets positifs ou négatifs du dopage par Pt, V et W sur l'activité photocatalytique (référence TiO ₂ seul); (-) effet négatif; (+) effet positif; (=) aucun effet; (ND) effet non déterminé.	187
Tableau 13 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,48 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	232
Tableau 14 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de V-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,48 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	232
Tableau 15: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de W-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,48 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	233

Tableau 16: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $2,51 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	233
Tableau 17: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible sur les films monocouche et bicouches de V-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $2,51 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	234
Tableau 18: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	236
Tableau 19: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV sur les films bicouches de V-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	236
Tableau 20: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV sur les films bicouches de W-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	236
Tableau 21: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible pour les films monocouche et bicouches Pt-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	237
Tableau 22 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible sur les films bicouches de V-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	238
Tableau 23 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible sur les films bicouches de W-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	238
Tableau 24: Constantes de vitesse, nombre de molécules et efficacité photonique de production des radicaux OH [•] sous irradiation UV sur les films de TiO ₂ et de Pt-TiO ₂ . Le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	239

Introduction générale

Le développement de matériaux photocatalytiques pour des applications en dépollution de l'eau ou de l'air, l'élaboration de surfaces auto-nettoyantes, ou pour des applications dans le domaine de l'énergie (cellules photovoltaïques, fractionnement de l'eau, réduction de CO₂) fait l'objet de très nombreux travaux de recherche depuis quelques années. Le dioxyde de titane reste le matériau de référence en photocatalyse, du fait de son faible coût, de son innocuité, de sa stabilité et de sa disponibilité. Cependant, l'un de ses inconvénients majeurs est lié à une faible absorption de la lumière visible et à son utilisation principalement dans le domaine UV, ce qui limite son efficacité en lumière solaire, mais surtout en éclairage intérieur. De ce fait, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à l'élaboration et aux propriétés de matériaux actifs dans le visible, et en particulier au dioxyde de titane modifié par dopage, par photosensibilisation ou par couplage avec d'autres semi-conducteurs actifs dans le visible. Un autre point crucial pour le développement de la photocatalyse est l'immobilisation du matériau sur un support afin d'éviter l'utilisation de solution de nanoparticules, en particulier pour le traitement de l'eau, et surtout pour proposer des surfaces photocatalytiques stables, nécessaires dans différentes applications. Parmi les succès dans ce domaine, on peut citer les verres auto-nettoyants développés par Pilkinton ou Saint-Gobains. Actuellement de nouvelles applications voient le jour avec des ciments et bétons, des céramiques, des peintures ou des textiles photocatalytiques.

L'adsorption de molécules organiques, d'oxygène et/ou d'eau à la surface du photocatalyseur reste un pré-requis pour toute réaction photocatalytique. Dans ces conditions, l'augmentation de la surface spécifique du matériau est également un défi à relever. Les matériaux nanostructurés, facilement accessibles par voie sol-gel, présentent des avantages considérables en termes d'intégration et de miniaturisation des composants. Parmi ceux-ci, les couches ordonnées mésoporeuses sont des systèmes attractifs qui combinent les propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau avec une distribution et une taille de pores bien définies, induisant une grande surface spécifique et une excellente accessibilité

Introduction générale

des pores. Leur utilisation sous forme de films minces en fait des systèmes bien adaptés à différentes applications telles que les capteurs, les cellules photovoltaïques, la photooxydation de certains polluants, la catalyse, l'électrochimie, l'optique et l'électronique. Les films minces mésoporeux de silice et de titane ont été les précurseurs utilisés pour ces travaux, du fait de leur intérêt évident respectivement en optique et comme composants pour le transfert électronique [1].

L'objet de ce travail, qui résulte d'une collaboration entre le LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris) et l'IPREM (Institut des Sciences analytiques et de Physico-Chimie sur l'Environnement et les Matériaux, IPREM, Pau) dans le cadre du projet ANR- 10-BLAN-0803 MEPHISTO, est de caractériser les propriétés photocatalytiques de films minces de titane mésoporeux organisés périodiquement (POMTFS). En effet, grâce aux compétences croisées des deux équipes en élaboration de films mésostructurés (LPMC) et en mise en œuvre des réactions photocatalytiques pour des applications environnementales (IPREM), il a été envisagé d'élargir le champ d'applications de ces matériaux organisés et de répondre à quelques questions :

- est-il possible d'élaborer des films de titane mésostructurés de porosité, de structure et d'épaisseur contrôlées, tout en maintenant les qualités intrinsèques du dioxyde de titane sous sa forme anatase, la plus active en photocatalyse ?
- est-ce que la réactivité de ces couches minces dépend de l'épaisseur du film ?
- est-il possible d'obtenir des films minces photocatalytiques absorbant dans le visible et quelle est leur réactivité ?

Afin de répondre à ces différentes questions, des films minces mésostructurés de différentes compositions ont été élaborés à Paris, et leurs performances étudiées conjointement à Paris et à Pau avec des techniques complémentaires.

Le travail présenté dans ce manuscrit traite des études menées dans l'objectif de répondre à ces questions.

Dans la première section du premier chapitre, les propriétés du dioxyde de titane et les principes de base de la photocatalyse sont succinctement rappelés, avant d'aborder les

Introduction générale

paramètres influents sur l'activité photocatalytique, les méthodes de synthèse en laboratoire du dioxyde de titane et les principales applications de la photocatalyse. Un paragraphe spécial est consacré aux méthodes permettant d'étendre le domaine d'absorption de la lumière vers le visible. La seconde section de ce chapitre bibliographique décrit les principes de synthèse des films mésostructurés par voie sol-gel, en détaillant les paramètres importants dans la technique d'auto-assemblage par évaporation contrôlée (EISA), ainsi que les différentes méthodes de caractérisation de la structure et de la morphologie de ces films.

Le chapitre deux décrit les techniques expérimentales utilisées pour mener à bien ce travail. Outre les méthodes de caractérisation complète de la structure et de l'organisation de ces films, trois tests photocatalytiques ont été développés sous rayonnement UV et sous rayonnement visible tout au long de cette étude : la dégradation de l'acide stéarique, fréquemment utilisé pour caractériser les surfaces auto-nettoyantes, la dégradation du bleu de méthylène en solution organique issue d'un test ISO et la dégradation de l'acétone en phase gazeuse dans un réacteur à recirculation. Par ailleurs, l'interprétation a été complétée par des expériences visant à identifier les espèces oxygénées réactives (ROS), à savoir, la quantification de l'oxygène singulet et des radicaux hydroxyles avec des sondes spécifiques, respectivement en solution organique et aqueuse.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus sur l'élaboration de films minces d'oxyde de titane mésostructurés d'épaisseur contrôlée en développant une méthode de dépôt multicouches, optimisée grâce à la caractérisation de la mésostructuration et de la cristallinité de ces films. Les données des trois tests photocatalytiques sont également exposées et exploitées afin d'en déduire une épaisseur optimale pour ces films.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux films minces mésostructurés de titane dopés par le platine. Ce dopant utilisé pour augmenter l'efficacité photocatalytique et obtenir une possible activité dans le visible. Après la description de la synthèse et la caractérisation des ces films, les résultats issus des tests photocatalytiques précédemment décrits sont présentés.

Introduction générale

La même démarche d'investigation a été adoptée pour des films d'oxyde de titane dopés par le vanadium et le tungstène décrits dans le cinquième chapitre, avec pour objectif de mettre en évidence une activité photocatalytique dans le visible.

Le sixième chapitre ambitionne d'établir une synthèse des résultats obtenus dans les chapitres précédents, afin de mettre en évidence les principaux paramètres (épaisseur de la couche, nature et quantité de dopant) influençant l'activité photocatalytique en UV et en visible et de corréler les résultats à la production des ROS analysés.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

- **Section 1 : Généralités sur la photocatalyse**
- **Section 2 : Synthèse des films mésostructurés par voie sol-gel**

Section 1 : Généralités sur la photocatalyse

La photocatalyse par TiO_2 suscite un vif intérêt depuis de nombreuses années et est à l'origine de nombreux travaux académiques et industriels. Les applications du TiO_2 photocatalytique comprennent le traitement des polluants dans l'eau et dans l'air, les matériaux autonettoyants, les vitrages à propriétés hydrophiles (antibuée), les surfaces bactéricides, les cellules solaires et la production d'hydrogène. La photocatalyse, basée sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs (le plus souvent le dioxyde de titane TiO_2), fait appel à plusieurs phénomènes allant de l'absorption des photons aux réactions d'oxydo-réduction à la surface du photocatalyseur en passant par la génération des espèces réactives oxygénés (Reactive Oxygen Species, ROS) [2][3]. Dans la première partie de ce chapitre bibliographique, nous décrirons succinctement les différentes propriétés de TiO_2 avant de détailler les nombreuses étapes du processus photocatalytique. Ensuite nous citerons quelques paramètres susceptibles d'influencer l'activité photocatalytique, puis les principales méthodes de synthèse de TiO_2 en laboratoire et enfin les applications de ce photocatalyseur. La deuxième partie sera consacrée aux différentes méthodes permettant d'augmenter l'activité de TiO_2 sous irradiation visible.

1 Propriétés du TiO_2 :

1.1 Propriétés structurales :

1.1.1 La structure cristalline:

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe essentiellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile. Chaque forme cristallographique est caractérisée par un octaèdre TiO_6 où un atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène (Figure 1). Par la déformation des liaisons Ti-O, les octaèdres peuvent prendre plusieurs arrangements et ainsi donner des structures propres à chaque polymorphe :

- Le rutile cristallise dans un réseau quadratique, où les octaèdres sont reliés entre eux alternativement par les sommets ou les arêtes et distordus selon les axes a et b. Cette

Chapitre 1

structure cristalline se caractérise en outre par un empilement hexagonal des atomes d'oxygènes.

- L'anatase cristallise aussi dans un réseau quadratique, mais cette fois les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes selon l'axe c. Dans le cas de l'anatase, les atomes d'oxygènes sont disposés selon un empilement cubique compact.
- La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique. Cette structure présente une déformation importante de l'octaèdre TiO_6 (car seulement deux liaisons Ti-O de l'octaèdre possèdent la même longueur).

Les longueurs des liaisons Ti-O et les paramètres de mailles des trois polymorphes sont réunies dans le tableau 1.

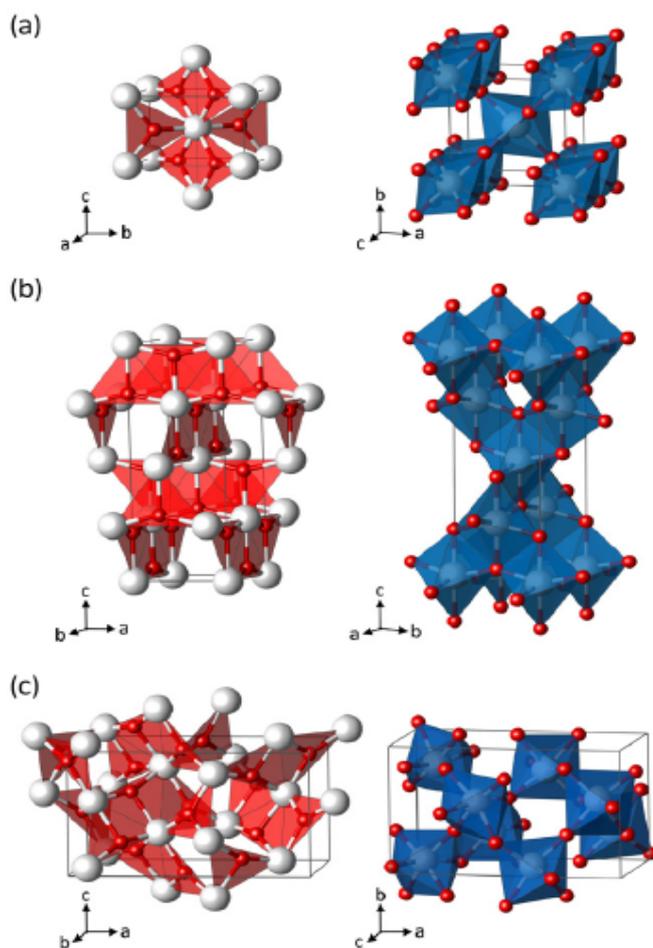


Figure 1: Les différents octaèdres du TiO_6 du a) rutile, b) anatase et c) brookite (où Ti^{4+} est représenté en blanc et O^{2-} en rouge)[4]

Chapitre 1

Phases	Rutile	Anatase	Brookite
Paramètres de maille			
a (Å)	4,5937	3,7842	9,16
b (Å)	4,5937	3,7842	5,43
c (Å)	2,9581	9,5146	5,13
Distances de liaisons Ti-O (Å)	2 à 1,946 4 à 1,984	2 à 1,937 4 à 1,964	2 à 1,993 1 à 1,865 1 à 1,919 1 à 1,945 1 à 2,040

Tableau 1 : Données cristallographiques des trois polymorphes de dioxyde de titane les plus abondants [5][6]

1.1.2 La stabilité des phases :

A haute température entre 700° et 1000°C, l'anatase et la brookite se transforment de manière irréversible en rutile, phase thermodynamiquement la plus stable. Il a été rapporté que la stabilité des phases est étroitement liée à la taille des particules ($t_{particules}$). La phase anatase est la plus stable quand la taille des particules est inférieure à 11 nm, alors que la phase brookite est la plus stable quand $11 < t_{particules} < 35$ nm. La phase rutile reste stable même pour des tailles de particules supérieure à 35 nm [7]. En suspensions aqueuses, le rutile est stabilisé dans des conditions très acides alors qu'à pH basique, la formation de particules d'anatase est favorisée [8]. Dans certains cas, l'incorporation de métaux par dopage du TiO₂ peut augmenter la transformation de phase anatase-rutile [9].

1.2 Propriétés électroniques :

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite, située entre 3 et 3,2 eV. D'après l'équation de Planck-Einstein ($E = hc / \lambda$), l'énergie correspondante à la largeur de la bande interdite (band gap) correspond à des transitions se situant dans le domaine de l'ultraviolet (380-400nm). Ainsi, lorsque le TiO₂ absorbe un rayonnement UV, dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite, les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des photo-électrons (e^-) et des photo-trous (h^+).

Les valeurs des bandes interdites varient selon le polymorphe étudié, les bandes interdites du rutile, de l'anatase et du brookite se situant respectivement à 3,03, 3,24 et 3,27 eV. Ces valeurs sont obtenues pour des tailles de particules correspondant respectivement à 20, 25

Chapitre 1

et 12 nm [10]. Il a été démontré que la taille de particules de TiO_2 pouvait influencer la valeur du band gap : Sakai *et al.* ont montré qu'à l'échelle nanométrique le bas de la bande de conduction se décale de 0,1 V alors que le haut de la bande de valence se décale de 0,5 V [11].

1.3 Propriétés optiques :

Le dioxyde de titane possède un indice de réfraction élevé compris entre 2,3 et 2,7. L'indice de réfraction varie en fonction de la structure cristalline du TiO_2 et c'est l'anatase qui possède l'indice de réfraction le plus faible [12][13]. Le tableau 2 présente les valeurs de l'indice de réfraction des trois polymorphes ainsi que leur densité et leur dureté. On observe une légère augmentation de l'indice de réfraction avec la densité, ce qui a été confirmée par Ottermann *et al.* dans le cas de films de TiO_2 , indépendamment de la méthode de dépôt et de la morphologie des films.[14]

Le spectre d'absorption du TiO_2 s'étend jusqu'à 380-400 nm en fonction du band gap du polymorphe considéré (Figure 2). En fonction de la taille des particules, il peut présenter un coefficient de diffusion important dans la région du visible.

Phases	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,6 – 2,9	2,5 – 2,6	2,6 - 2,7
Module de Young (GPa)	243	194	199 - 245

Tableau 2: Quelques propriétés des trois phases cristallines de TiO_2

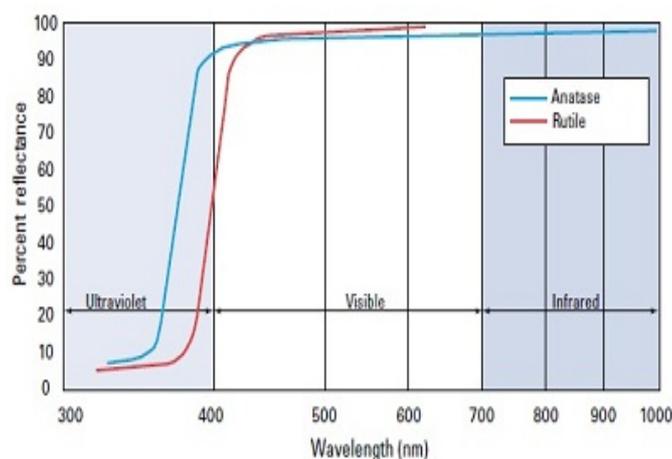


Figure 2 : Spectres de réflectance des poudres de TiO_2 anatase et rutile

2 Mécanisme de la photocatalyse :

Le processus photocatalytique qui mène à la dégradation de polluants organiques se divise en plusieurs étapes qui se produisent sur des sites proches de la surface ou au cœur du photocatalyseur. Le mécanisme décrivant ce processus photocatalytique est schématisé Figure 3:

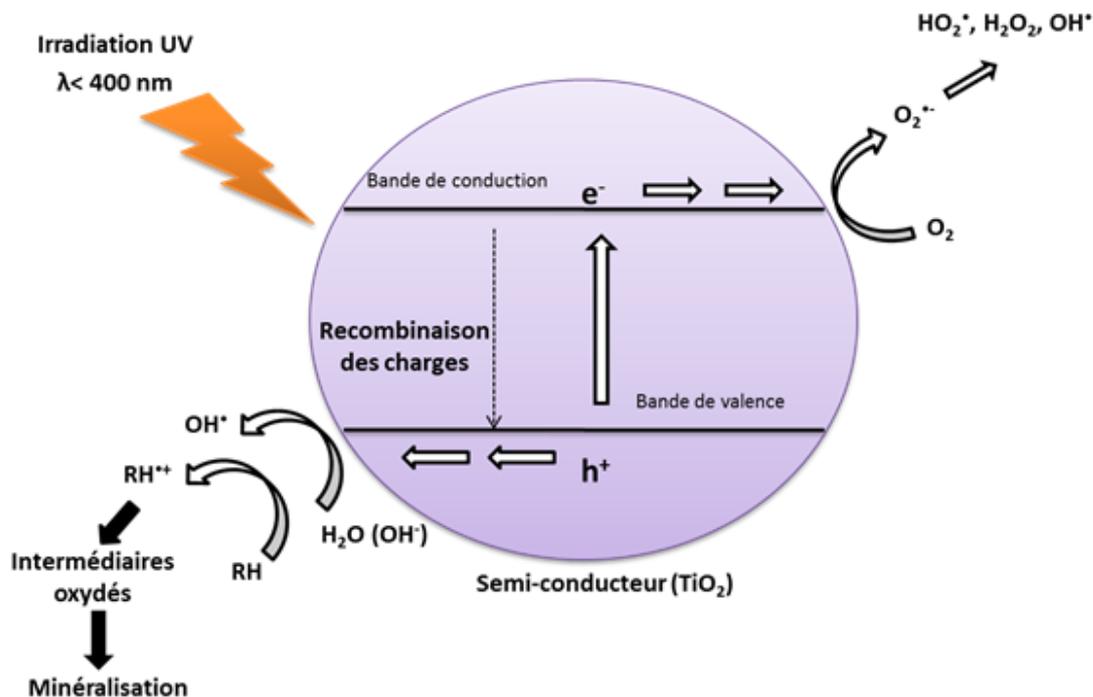
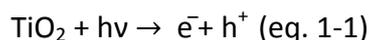


Figure 3 : Mécanisme de la photocatalyse du TiO_2 sous irradiation UV. D'après [2].

2.1 Création et transport des porteurs de charge :

Suite à l'absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale au band gap, il y a génération d'un photoélectron dans la bande de conduction et d'un photo-trou dans la bande de valence créant ainsi un exciton ou une paire e^-/h^+ selon l'équation 1-1 :



Ces paires e^-/h^+ vont ensuite pouvoir évoluer de plusieurs façons :

- Se recombiner dans le volume,
- Etre piégées dans des sites proches de la surface et se recombiner,

Chapitre 1

- Etre piégées dans des sites proches de la surface et réagir avec des accepteurs ou donneurs d'électrons et former des ROS.

Les échelles de temps de ces processus sont très différentes (Figure 4) [15]:

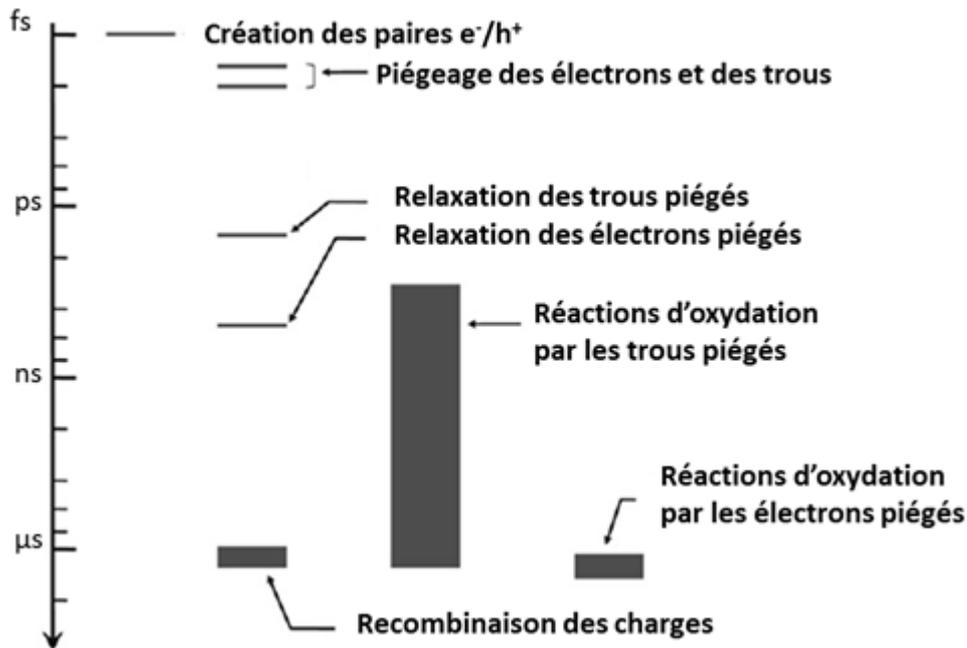


Figure 4 : Les échelles des temps de différentes étapes du processus photocatalytique [15]

❖ Recombinaison :

La recombinaison peut être de nature radiative ou non radiative ; dans le premier cas l'électron initialement transféré vers la bande de conduction, revient vers la bande de valence, avec émission de photon, c'est la photoluminescence. Mais dans la plupart des cas, la recombinaison est de nature non radiative ; c'est-à-dire que la perte d'énergie est traduite sous forme d'échauffement du réseau cristallin (équation 1-2).



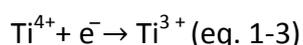
Le taux de recombinaison dépend fortement de la cristallinité du TiO₂ ; Serpone *et al.* ont constaté que 78% des porteurs de charges générés se recombinent après 20 ps quand la taille de particules de l'anatase est de 2 nm, alors que seulement 17% des porteurs de charges sont recombinés quand la tailles des particules est de 27 nm [16]. En général, la

Chapitre 1

présence d'impuretés, de défauts, d'accepteurs ou de donneurs d'électrons à la surface du semi-conducteur peut favoriser ou diminuer le taux de recombinaison [17].

❖ Piégeage :

Le piégeage des charges constitue une étape décisive dans le processus photocatalytique. En général, les électrons sont piégés dans des sites de Ti proche de la surface [18]. (Équation 1-3)



Le piégeage des électrons est très rapide alors que la vitesse de recombinaison de charges est plus lente (figure 4).

2.2 Transfert de charges en surface :

Cette étape constitue le début des réactions d'oxydo-réduction ; les charges sont transférées vers d'autres molécules qui servent d'accepteur et/ou de donneur d'électrons. Les trous peuvent oxyder directement les molécules organiques : par exemple, Tahiri *et al.* ont montré que l'acide chlorobenzoïque adsorbé à la surface peut réagir avec les trous pour dissocier la molécule en chlorophénol et CO₂ [19].

Les électrons et les trous peuvent également réagir avec des accepteurs ou des donneurs d'électrons adsorbés à la surface pour former des espèces réactives oxygénés (ROS) à savoir les radicaux OH[•], l'anion superoxyde O₂^{•-} et l'oxygène singulet. En effet, la capacité d'un photocatalyseur à générer des ROS est liée à la position des bandes de valence et de conduction par rapport au couples redox OH[•]/H₂O et O₂/O₂^{•-}. Selon Fujishima *et al.*, le potentiel de la bande de conduction du TiO₂, situé à - 0,52 V, est suffisamment négatif pour pouvoir réduire O₂ en O₂^{•-} (situé à -0,28 V) alors que la bande de valence, situé à un potentiel de + 2,53 V, permet l'oxydation de l'eau, adsorbée à la surface du TiO₂, en OH[•] (dont le potentiel du couple redox est situé à 2,27 V (Figure 5) [20].

Etant donné l'importance des espèces réactives oxygénés dans le processus photocatalytique, nous allons nous attarder sur la description de l'origine et des méthodes de détection de ces espèces réactives.

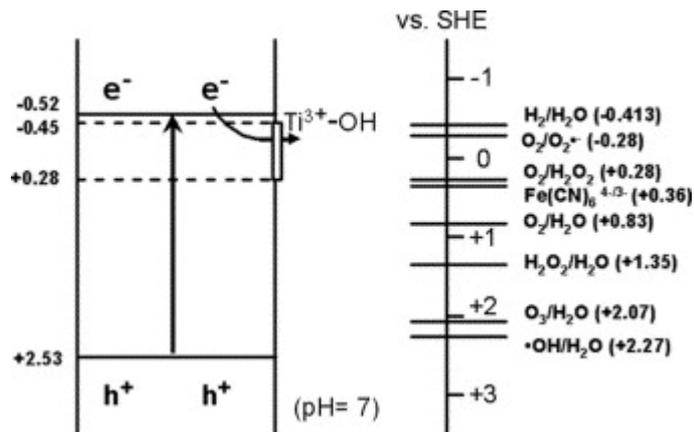
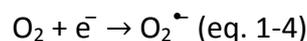


Figure 5 : Potentiel des bandes de valence et de conduction du TiO₂ et des couples redox des principaux radicaux impliqués dans le procédé photocatalytique [20].

2.3 Génération des ROS :

2.3.1 Production de l'anion superoxyde (O₂^{•-}):

L'anion superoxyde est issu de la réduction de l'oxygène, adsorbé à la surface du semi-conducteur, avec les électrons photogénérés après absorption d'un photon d'énergie suffisante par le TiO₂ selon l'équation 1-4:



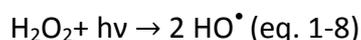
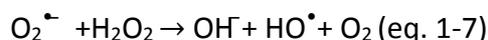
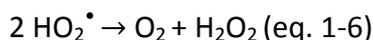
La présence de radicaux superoxydes après irradiation UV d'une solution de TiO₂ a été mise en évidence par la technique de piégeage de spin combinée à la résonance paramagnétique et électronique (RPE). Cette technique est basée sur la réaction de piègeurs de spin avec des radicaux libres pour former des radicaux plus stables appelés "additifs de spin" qui servent de sondes. Cependant, la concentration des radicaux ne peut pas être déterminée avec précision par cette méthode [21]. De plus, cette technique ne donne aucune information sur la durée de vie des radicaux.

Ainsi plusieurs équipes se sont intéressées à la détection de ce radical par d'autres techniques, notamment la chimiluminescence du luminol [22][23]. Le luminol est un composé extrêmement chimiluminescent lorsqu'il est en présence d'un oxydant fort. H₂O₂ a longtemps été considéré comme l'oxydant responsable de la chimiluminescence du luminol,

Chapitre 1

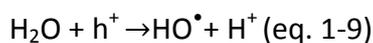
mais Ishibashi et al. ont montré que l'oxydation du luminol est due à la présence de l'anion superoxyde [22].

L'anion superoxyde est peu réactif et ne réagit pas directement avec les polluants organiques. Il sert souvent d'intermédiaire à la formation de radicaux hydroxyles [24] selon les équations (de 1-5 à 1-8).



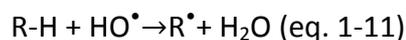
2.3.2 Production de radicaux OH[•] :

Les trous photogénérés réagissent en général avec l'eau (équation 1-9) et surtout les OH⁻ adsorbés à la surface du TiO₂ (équation 1-10) pour former des radicaux hydroxyles très réactifs qui pourront à leur tour oxyder les composés organiques (12) [25].

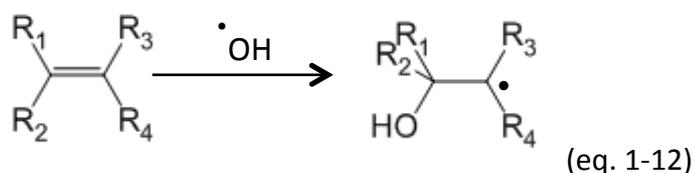


Les radicaux OH[•] sont capables d'oxyder un grand nombre de composés organiques par deux mécanismes principaux :

- par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H:

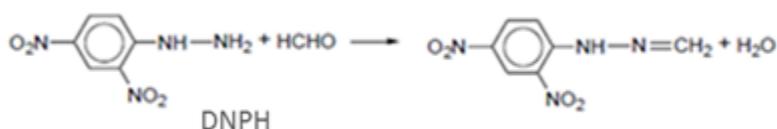
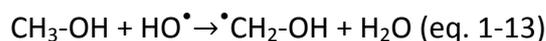


- par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques:



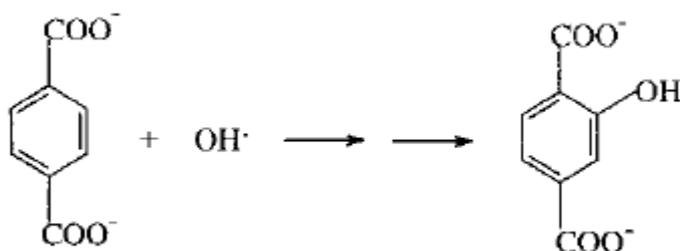
Chapitre 1

La réaction préférentielle des OH^\bullet avec les liaisons C-H des alcools aliphatiques a permis d'utiliser le méthanol pour leur quantification puisqu'elle conduit à la formation du radical $^\bullet\text{CH}_2\text{-OH}$, qui par réaction avec l'oxygène produit du formaldéhyde. Celui-ci est quantifié par HPLC après réaction avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) [26] selon les réactions suivantes :



Tout comme les anions superoxydes, les radicaux hydroxyles peuvent être détectés par piégeage de spin avec le 5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) qui forme le radical $^\bullet\text{DMPO-OH}$ détectable et quantifiable par RPE [27].

Une des méthodes les plus simples pour la caractérisation des radicaux OH^\bullet est l'utilisation d'une sonde, l'acide téréphtalique qui, une fois mis en contact avec les radicaux hydroxyles, produit l'hydroxytéréphtalate très fluorescent (équation 1-16) [28][29].



2.3.3 Formation d'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) :

L'oxygène moléculaire possède deux électrons célibataires non appariés, avec des spins parallèles se trouvant chacun dans une orbitale. Dans ce cas, la multiplicité de spin, donnée par la relation $2S+1$ (où S est le spin total), vaut $2*(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) + 1 = 3$. Par conséquent, l'état fondamental de l'oxygène, noté aussi $^3\Sigma_g^-$, est un état triplet. Il existe deux états excités de l'oxygène, $^1\Sigma_g^+$ et $^1\Delta_g$. Pour $^3\Sigma_g^+$, les deux électrons sont dans des orbitales différentes alors

Chapitre 1

que $^1\Delta_g$ possède deux électrons appariés se trouvant dans la même orbitale. Dans les deux cas, on parle alors d'un état singulet puisque la multiplicité ($2*0+1$) vaut 1 (Figure 6).

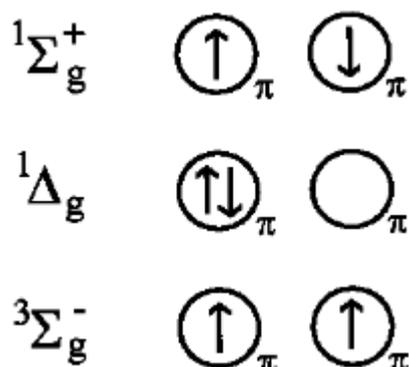


Figure 6 : Schéma simplifié des orbitales des états triplet et singulet [30]

La formation photo-induite de 1O_2 se fait généralement par photosensibilisation : par absorption d'un photon, un colorant P est excité et transfère son énergie à l'oxygène pour donner l'oxygène singulet [31]. Le diagramme de Perrin-Jablonski détaille les différents processus impliqués dans la photosensibilisation (Figure 7).

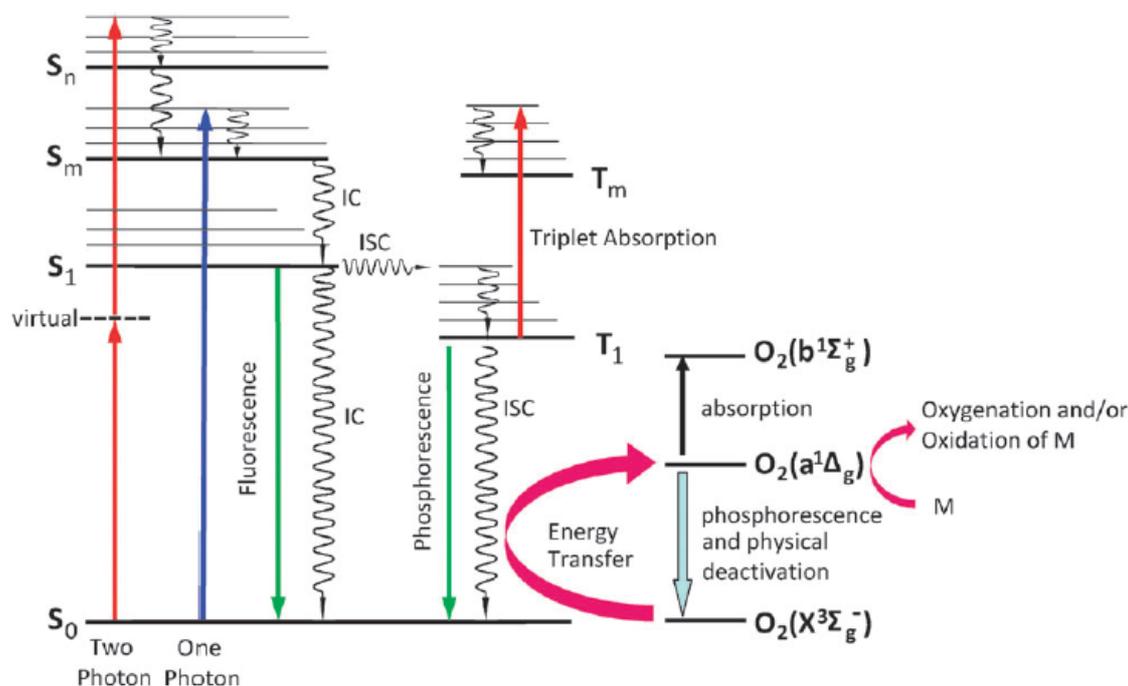
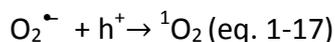


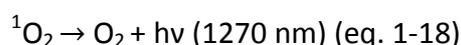
Figure 7 : Diagramme de Perrin-Jablonski d'un photosensibilisateur produisant l'oxygène singulet. Les lettres S et T sont données respectivement à l'état singulet et l'état triplet du photosensibilisateur. Les sigles IC et ISC sont utilisés pour représenter respectivement une conversion interne et une conversion intersystème [31].

Chapitre 1

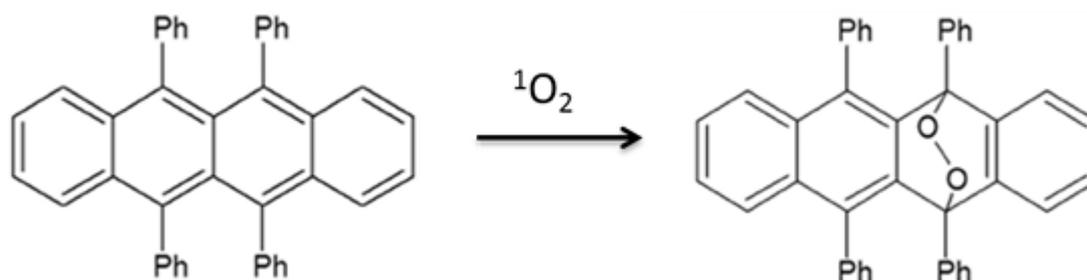
La production de l'oxygène singulet par TiO_2 n'est pas le mécanisme prédominant, mais il a été observé par plusieurs équipes [32][33]. Le superoxyde peut réagir avec les photo-trous de la bande de valence du TiO_2 pour générer de l'oxygène singulet selon équation 1-17.



L'oxygène singulet a une durée de vie assez courte, et il peut se désexciter par voie radiative avec émission de photons à 1270 nm ce qui constitue une de ces méthodes de détection privilégiées (équation 1-18) [33].



Une méthode de détection alternative de l'oxygène singulet est la quantification de sa réaction chimique avec des sondes spécifiques de type anthracénique (rubrène, 9,10-diméthylanthracène) [34]. Ces composés réagissent sélectivement avec l'oxygène singulet pour former un endoperoxyde d'après l'équation 1-19. La réaction est suivie par spectroscopie UV-visible.



(eq. 1-19)

3 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique :

La détermination de l'activité photocatalytique d'un matériau, ici le TiO_2 , dépend d'un certain nombre de paramètres spécifiques (phase cristalline, taille des cristallites et la surface spécifique) et de paramètres externes (pH, intensité d'irradiation et type de polluant).

3.1 Paramètres spécifiques au dioxyde de titane:

Les trois phases cristallines du TiO_2 possèdent des propriétés photocatalytiques intéressantes bien que l'anatase et le rutile soient les plus étudiées. Seules quelques équipes se sont intéressées à l'étude de l'activité photocatalytique de la brookite [35][36]. Addamo *et al.* ont ainsi montré que la brookite et le rutile présentent une activité photocatalytique comparable à l'anatase vis-à-vis de la dégradation du 2-propanol, bien que la comparaison de l'activité photocatalytique de ces trois polymorphes ne soit pas adéquate lorsque ces derniers possèdent des tailles de cristallites et des surfaces spécifiques différentes [36].

Andersson *et al.* ont préparé des poudres anatase et rutile de taille de cristallites similaires, ce qui a permis de faire une comparaison plus adéquate de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du phénol [37]. Ils ont constaté que durant les premières heures d'irradiation UV, le rutile est plus actif que l'anatase. Après 3h d'irradiation c'est l'anatase qui devient le plus actif. La différence de photoréactivité a été expliquée par deux mécanismes différents pour la dégradation du phénol à la surface des deux polymorphes: en présence du rutile, il n'y a pas formation d'intermédiaires lors de la dégradation du phénol tandis que la benzoquinone apparaît comme intermédiaire après 3h d'irradiation en présence d'anatase.

De manière générale, il y a un consensus sur le fait que l'anatase est la phase cristalline la plus active [38][39]. Cela s'explique par la position des bandes : la bande de conduction de l'anatase est plus négative de - 0,2 eV par rapport à la bande de conduction du rutile, ce qui dote l'anatase d'un pouvoir réducteur plus important et le rend donc plus photoactif. De plus, Colbeau-Justin *et al.* ont montré que la durée de vie des porteurs de charges est plus importante dans le cas de l'anatase [40]. Toutefois, le mélange commercial d'anatase et de rutile (80 % A et 20 % R), connu sous le nom d'Evonik P25 et utilisé comme référence dans la plupart des tests photocatalytiques de laboratoire, montre une activité beaucoup plus importante que les deux phases cristallines séparées. D'après Hurum *et al.*, la réactivité du P25 est due au couplage anatase / rutile qui permet de réduire le taux de recombinaison des charges. En effet, le rutile est responsable de l'absorption des photons grâce à son faible gap. Il en résulte la création de paires d'électrons - trous, les électrons étant ensuite transférés vers l'anatase, ce qui permet une bonne séparation des porteurs de charges [41].

Chapitre 1

La taille des cristallites de TiO_2 constitue un autre paramètre critique pour les réactions photocatalytiques car elle peut modifier la surface et les propriétés d'absorption du TiO_2 . A titre d'exemple, Zhang *et al.* ont montré qu'une taille de particules de 11 nm permettait une activité photocatalytique optimum pour la dégradation du chloroforme [42]. Une taille de particules plus petite favorise la recombinaison des charges en surface tandis qu'une augmentation de taille favorise la recombinaison des charges dans le volume.

La surface spécifique influence également l'activité photocatalytique du TiO_2 . Plus la surface spécifique est grande, plus le nombre de sites actifs, représenté par la présence de groupements OH adsorbés à la surface, sera important [2].

3.2 Paramètres externes :

3.2.1 Le polluant utilisé:

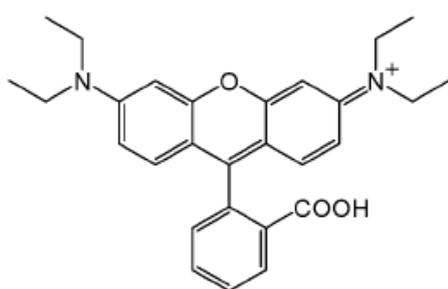
Pour une évaluation comparative de différents matériaux à base de TiO_2 , le choix du polluant à dégrader n'est pas sans conséquence. Dans la littérature, les principales réactions utilisées peuvent être classées en trois catégories:

- Des colorants en solution (bleu de méthylène, Rhodamine B ou Crystal violet,...Figure 8) qui présentent l'avantage d'avoir une cinétique rapide (la dégradation se fait au bout de quelques minutes) et un suivi facile par spectrophotométrie. L'inconvénient de leur utilisation réside dans le fait que les colorants absorbent la lumière et peuvent donc fausser le test. En effet, il a été rapporté que le P25 a été capable de dégrader la rhodamine dans le visible ; mais en réalité cette activité est due au phénomène de la photosensibilisation qui, consiste en l'absorption du rayonnement visible par le colorant qui une fois excité transfère un électron vers la bande de conduction du TiO_2 [43].
- Les phénols en solution aqueuse qui permettent d'évaluer l'activité photocatalytique du TiO_2 pour des applications en traitement de l'eau [44].
- Des acides gras (acide stéarique, acide oléique,...) qui n'absorbent pas la lumière et qui représentent les composés organiques présents sur les surfaces contaminées. Ils sont utilisés pour une évaluation rapide des propriétés autonettoyantes des

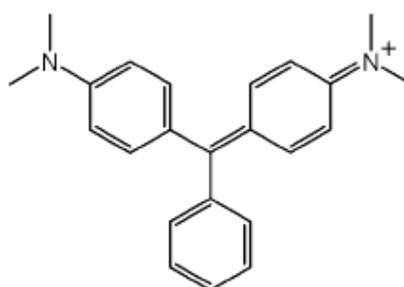
Chapitre 1

matériaux à l'interface solide-solide grâce à un suivi par infrarouge ou par ellipsométrie [45][46].

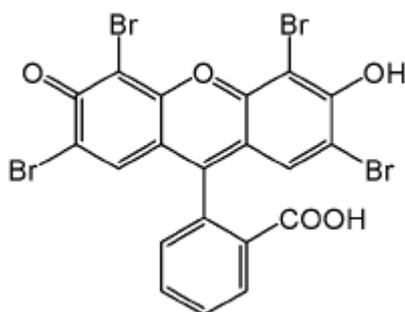
- Des polluants en phase gazeuse tels que les composés organiques volatils (COV) qui nécessitent des montages assez sophistiqués pour mettre en place des tests photocatalytiques et peuvent présenter une cinétique de dégradation assez longue [47].



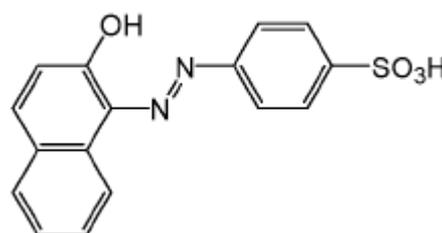
Rhodamine-B



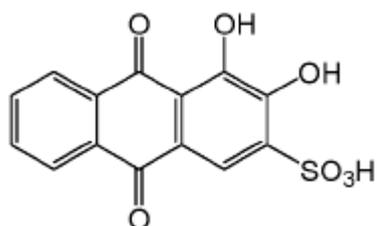
Vert Malachite



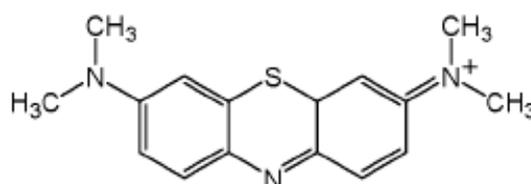
Eosine



Acide Orange 7 (AO7)



Rouge d'Alizarine



Bleu de Méthylène

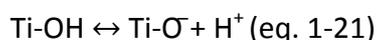
Figure 8 : Principaux colorants utilisés pour évaluer l'activité photocatalytique [48]

3.2.2 L'intensité de l'irradiation :

Le flux lumineux absorbé par le TiO₂ détermine le nombre de paires d'électrons - trous créés à sa surface et impacte directement la cinétique de dégradation photocatalytique des molécules organiques. A des faibles intensités lumineuses (< 25 mW cm⁻²), le taux de dégradation des molécules organiques est proportionnel à l'intensité lumineuses (ϕ^1), alors qu'à de plus fortes intensités, le taux de dégradation devient proportionnel à ($\phi^{0,5}$) [49][50].

3.2.3 Le pH :

En solution aqueuse, le pH constitue un paramètre important qui peut influencer indirectement le processus de dégradation photocatalytique. En effet, la charge de la surface qui dépend de la protonation (équation 1-20) ou de la déprotonation (équation 1-21) des groupes OH de la surface du TiO₂, influe sur l'adsorption du polluant et sur la production des radicaux OH[•].



Par exemple, le point isoélectrique du TiO₂ P25 étant de 7, à pH <7, la surface du TiO₂ sera chargée positivement et une interaction avec des donneurs ou accepteurs anioniques sera favorisée. A pH > 7, une charge négative sera accumulée à la surface, ce qui permettra une bonne adsorption des donneurs ou accepteurs d'électrons cationiques. Le point isoélectrique du TiO₂ varie en fonction des conditions de synthèse entre 5,7 et 7 [51].

4 Méthodes de synthèse du TiO₂ en laboratoire :

Outre les différents procédés industriels, il existe plusieurs méthodes de synthèse du dioxyde de titane en laboratoire [52]. Nous listerons quelques procédés souvent mentionnés dans la littérature.

4.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Ce procédé est souvent utilisé en industrie pour élaborer des couches minces. Il consiste à déposer une couche solide de matériau à partir de précurseurs gazeux. Plusieurs paramètres doivent être optimisés pour obtenir des films de bonne homogénéité, (nature et quantité du précurseur et du gaz porteur, débits et durée de déposition).

A titre d'exemple, Lee *et al.* ont utilisé le tétraisopropoxide de titane (TTIP) comme précurseur du titane pour la synthèse du TiO₂. Le précurseur est d'abord porté à ébullition à 90°C, ensuite il est mélangé avec un gaz porteur (Ar et N₂) ; le mélange est ensuite chauffé à plus de 900°C et permet d'obtenir un dépôt de TiO₂ présentant une bonne activité photocatalytique pour la photooxydation de l'acétaldéhyde [53].

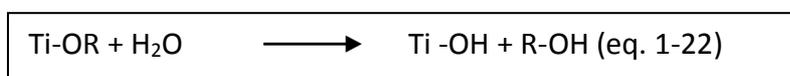
4.2 Méthodes hydrothermale / solvothermale :

Il s'agit de dissoudre des précurseurs de TiO₂ dans une solution aqueuse (méthode hydrothermale) ou dans une solution organique (méthode solvothermale) à une température comprise entre 100° et 350°C dans un réacteur sous pression pour obtenir le TiO₂ sous forme de poudre. En contrôlant des paramètres tels que la température, le pH, la pression et la durée de la réaction, il est possible également d'obtenir des nanotubes et des nano-fils de TiO₂ de cristallinité bien contrôlée [54][55][56].

4.3 Sol-gel :

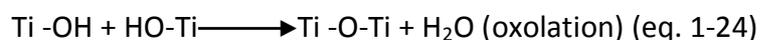
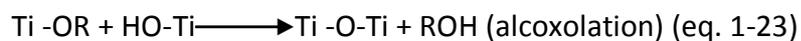
Le procédé sol-gel offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes citées ci-dessus. Ce procédé ne fait pas appel à la fusion pour produire des céramiques, mais il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques. Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes à savoir l'hydrolyse et la condensation [57].

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



Chapitre 1

L'étape de condensation fait intervenir trois réactions compétitives: [58]



L'oxyde de titane obtenu par cette méthode est amorphe. Un traitement thermique est donc nécessaire pour le cristalliser. En variant certains paramètres, on peut changer la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation [59]. En effet, en modifiant la quantité d'eau, le pH, la concentration des précurseurs de titane, on obtient des matériaux de taille de particules et de morphologie différentes.

5 Applications:

La photocatalyse est utilisée dans une large gamme de produits commerciaux couvre un vaste domaine de recherche incluant particulièrement des applications dans le champ de l'environnement et de l'énergie. Les Figure 9 et 10 issues de revues récentes illustrent les nombreuses applications de la photocatalyse [45] [60]. Parmi les différentes applications [61] [15], on se contentera ici d'en citer quelques-unes pour le traitement de l'air, de l'eau, ainsi que les surfaces autonettoyantes.

Chapitre 1

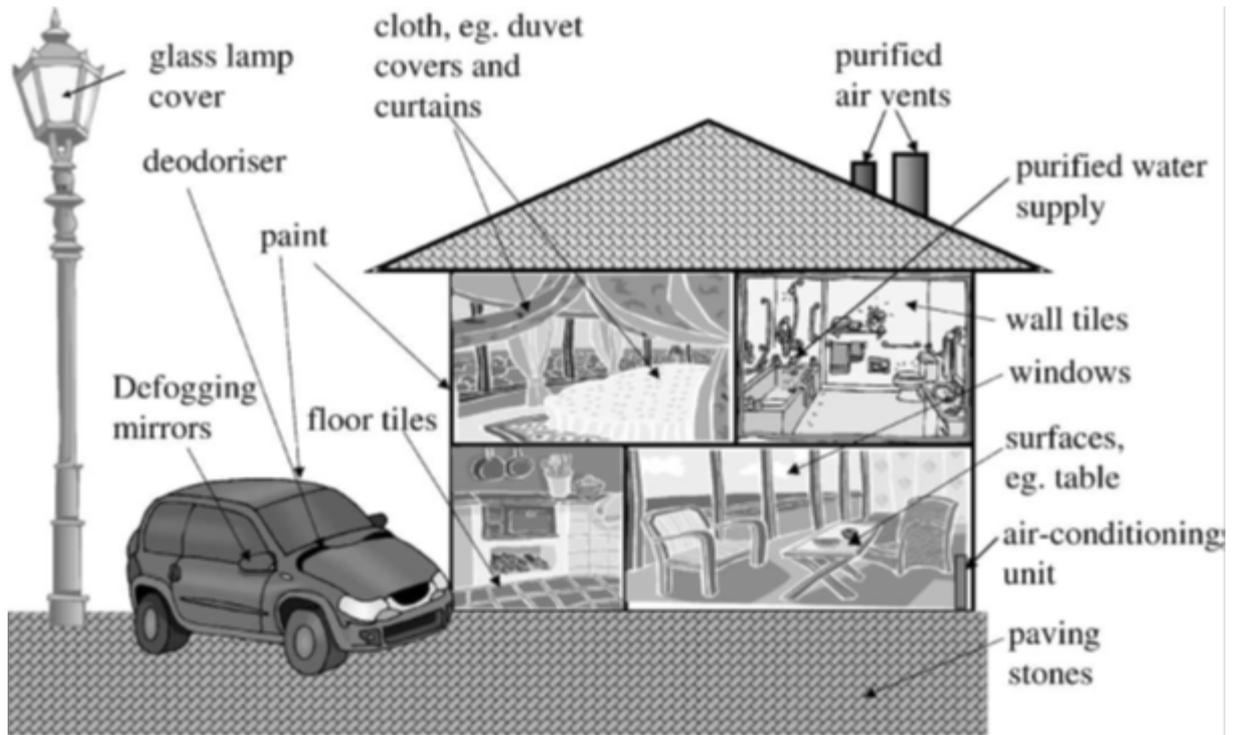


Figure 9 : Illustration de l'impact de la photocatalyse sur la « maison du futur » [45]

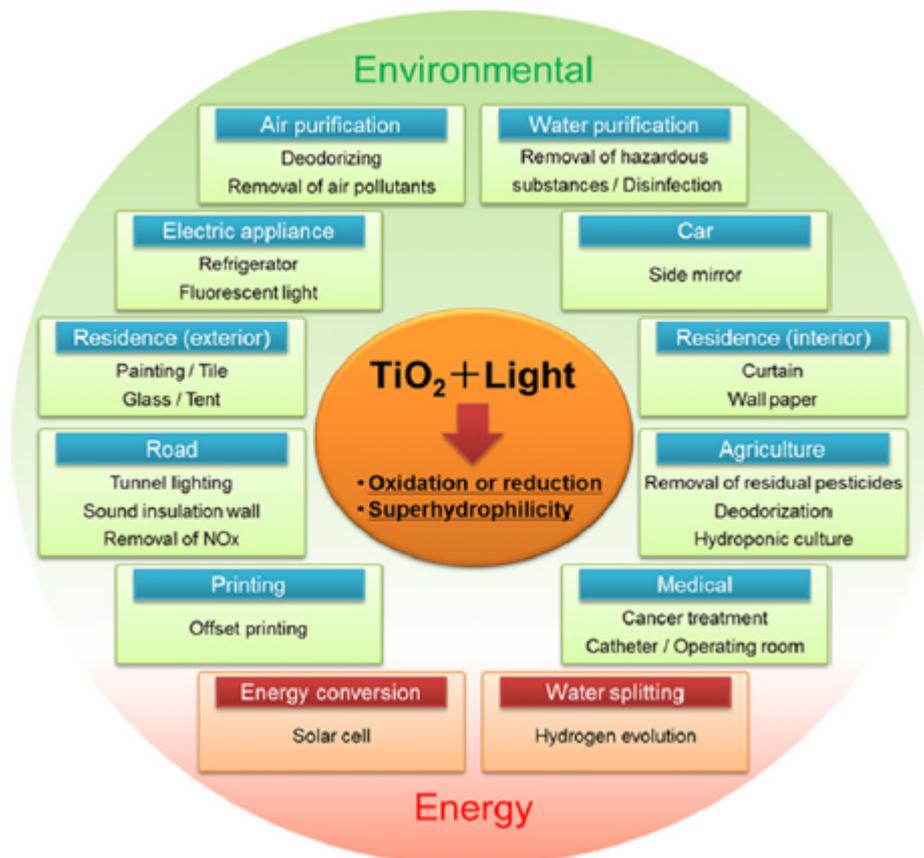


Figure 10 : Applications du TiO₂ photocatalytique [61]

5.1 Traitement de l'air:

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Depuis les années 90, la photocatalyse a prouvé son efficacité envers la dépollution de l'air. En effet, ce procédé a permis la dégradation de plusieurs molécules toxiques, à savoir principalement, les oxydes d'azotes (NO et NO₂), le monoxyde de carbone (CO), et de façon générale les composés organiques volatils (COV) [62][63][64].

A l'échelle industrielle, les revêtements anti-NO_x comme le ciment anti-polluant et des pavements photocatalytiques constituent une part importante du marché.

5.2 Traitement de l'eau:

La pollution de l'eau est due aux rejets agricoles (des pesticides, des engrais), aux rejets industriels ainsi qu'aux rejets domestiques. Il est évident que si l'on veut avoir une eau consommable, il faut la traiter de manière à obtenir les qualités nécessaires à son utilisation. Le traitement de l'eau se fait habituellement par des procédés tels que la filtration, la décantation, la stérilisation. On s'intéresse de plus en plus à la photocatalyse comme procédé de traitement de l'eau car l'utilisation de l'énergie solaire en fait une solution économique et adéquate pour dégrader certains polluants organiques présents dans l'eau avec une attention particulière pour les polluants émergents [65].

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de colorants dans l'eau. Le bleu de méthylène est l'un des colorants de références pour analyser les performances photocatalytiques de TiO₂, sous forme de poudres ou de films [66].

5.3 Traitement autonettoyant et antibuée :

Les propriétés autonettoyantes et antibuée combinent deux phénomènes : la photocatalyse et la superhydrophilie.

On parle de "superhydrophilie" quand l'angle de contact de l'eau sur une surface devient proche de zéro et donc quand la surface du matériau ne retient plus l'eau. L'effet superhydrophile photo-induit sous rayonnement UV sur des films de TiO₂ a été mis en évidence par le groupe de Fujishima en 1997 [15]. En effet, quand une fine couche de TiO₂

Chapitre 1

déposée sur un substrat, est illuminée par un rayonnement UV, l'angle de contact initialement important diminue jusqu'à presque 0° : il n'y a pas formation de gouttes mais un film d'eau continu qui emporte les particules vers le bas et contribue au nettoyage de la surface (vitrage) par effet mécanique et à sa protection contre la buée (Figure 11).

Parallèlement, la surface de TiO_2 peut décomposer sous UV des contaminants organiques adsorbés (comme les acides gras par exemple) et lui conférer des propriétés autonettoyantes.

Lorsque l'on parle de traitement autonettoyant, le lien est souvent fait avec les surfaces vitrées dont les applications industrielles sont les plus développées. Mais, on peut également traiter des surfaces telles que les céramiques, les plastiques, le béton, le ciment, le carrelage ou les textiles.

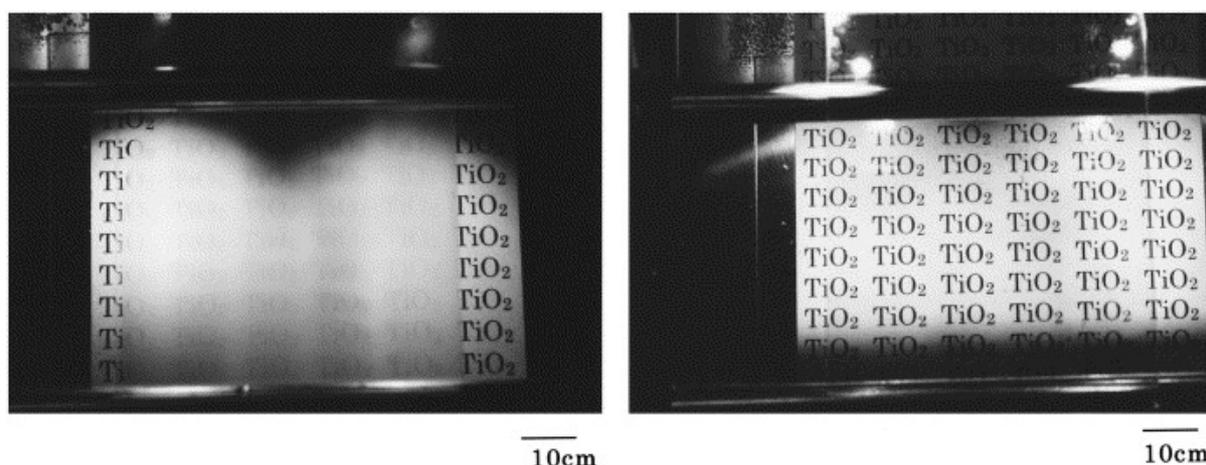


Figure 11 : Traitement antibuée de vitre [67]

6 Activation du TiO_2 dans le visible :

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans la photocatalyse grâce à ses bonnes propriétés électroniques, son innocuité et son faible coût. Toutefois ce matériau a deux inconvénients majeurs ; 1) d'une part le TiO_2 est caractérisé par un taux de recombinaison des paires d'électrons - trous très important, 2) d'autre part du fait de son large band gap, le TiO_2 est activé essentiellement en UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$), qui ne représente que 3% du rayonnement solaire. Pour élargir la gamme d'absorption du TiO_2 vers le visible et

rentabiliser le procédé photocatalytique, de nombreuses recherches portent sur la synthèse et les propriétés de matériaux à base de TiO_2 , modifié soit par sensibilisation par des colorants, soit par couplage de semi-conducteurs, soit par dopage anionique, soit par dopage cationique ou par dépôts de métaux nobles [68].

6.1 Sensibilisation par des colorants :

Cette méthode est basée sur l'adsorption de colorants à la surface du TiO_2 . D'après le mécanisme largement accepté (figure 12), l'absorption de la lumière visible se fait par l'intermédiaire du colorant, et conduit à son état excité. Le transfert d'électron du colorant excité vers la bande de conduction du TiO_2 permet de réduire l'oxygène pour former $\text{O}_2^{\cdot-}$ ainsi que d'autres espèces réactives oxygénées. Dans ces conditions, le photosensibilisateur permet d'activer le TiO_2 mais il peut également être décomposé par le processus photocatalytique en présence d'oxygène / d'eau.

Ainsi des photosensibilisateurs tels que la rhodamine-B, la sulforhodamine-B, et le bleu de méthylène peuvent se dégrader à la surface du TiO_2 sous irradiation visible [48][43]. Ils peuvent aussi sensibiliser le TiO_2 pour dégrader d'autres polluants non colorés : par exemple le TiO_2 sensibilisé par une phthalocyanine d'aluminium est un bon photocatalyseur pour la dégradation du 4-chlorophénol dans l'eau [69].

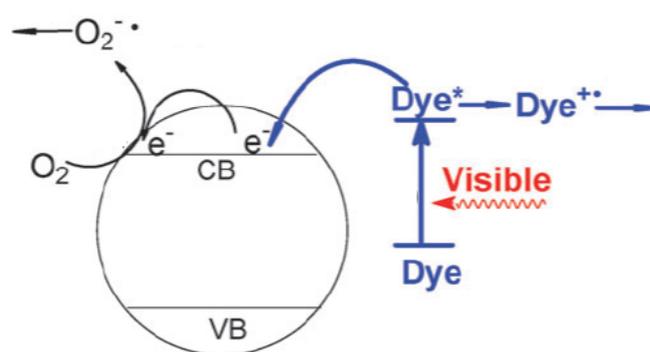
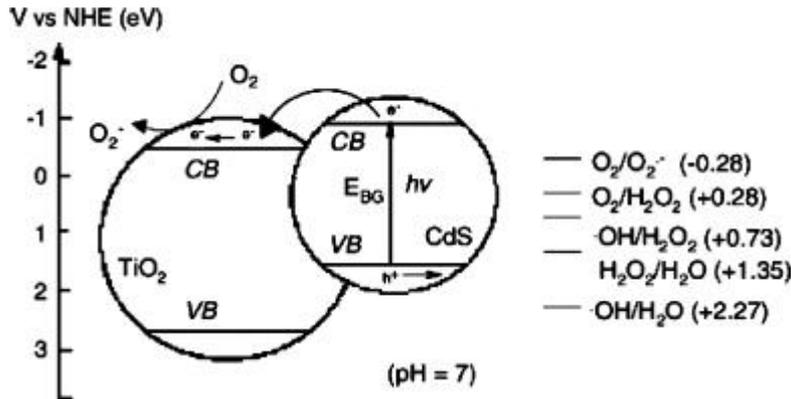


Figure 12 : Mécanisme de décomposition des polluants organiques en présence de photosensibilisateurs [48]

6.2 Couplage avec des semi-conducteurs à faible band gap:

Il s'agit de coupler le TiO_2 à d'autres semi-conducteurs capables d'absorber dans le visible à savoir WO_3 [70][71], SnO_2 [72], CdS [73]. Ces semi-conducteurs sont choisis de façon à ce que le potentiel de leur bande de valence et de conduction soit favorable au transfert et à la séparation des charges photogénérées (exemple CdS-TiO_2 : figure 13).



6.3 Dopage anionique :

Le dopage anionique consiste à introduire des éléments tels que le carbone [74], le soufre [75], le bore [76], le fluor [77] et surtout l'azote [78] dans le matériau TiO_2 . Asahi *et al.* ont été le premier à s'intéresser à ce type de dopage, en observant que l'ajout d'azote augmente l'absorption de TiO_2 et améliore l'activité photocatalytique dans le visible (pour une revue voir [78]). A titre d'exemple, les méthodes de dopage par l'azote les plus utilisées peuvent être divisées en deux catégories :

- Techniques de bombardement ou d'implantation ionique à haute température d'un gaz azoté (NH_3 ou N_2) sur une cible de TiO_2 [79] ou calcination d'un précurseur de titane ou d'un titanate avec une source d'azote (sel d'ammonium ou ammoniac par exemple) [80].
- synthèses de TiO_2 en présence d'urée ou d'une autre source d'azote par des méthodes sol-gel [81], hydrothermale ou solvothermale [82].

Chapitre 1

Les premières méthodes permettent généralement de substituer l'oxygène du réseau cristallin par de l'azote, du carbone, du bore,... tandis que les synthèses directes conduisent plutôt à un dopage interstitiel [83].

De manière générale, le dopage par l'azote, le carbone ou le soufre conduit à la diminution de l'énergie de la bande interdite du TiO_2 et donc au déplacement de son spectre d'absorption dans le visible. Par contre l'introduction du fluor dans la structure du TiO_2 n'induit aucune absorption dans le visible mais modifie l'acidité de la surface et permet de favoriser une meilleure séparation des charges [84][85].

6.4 Dopage cationique :

Le dopage par des métaux de transitions sous leur forme cationique est souvent utilisé dans la littérature et permet d'améliorer l'activité photocatalytique dans le visible le plus souvent grâce à une limitation de la recombinaison des porteurs de charges [68][86][87]. Le dopage par des métaux tels que V^{4+} , Fe^{4+} , Cr^{4+} , Pt^{4+} conduit à la diminution de l'énergie de la bande interdite grâce à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite, en créant soit un état électronique au-dessous de la bande de conduction (chemin b), soit au-dessus de la bande de valence (chemin c) comme le montre la figure 14.

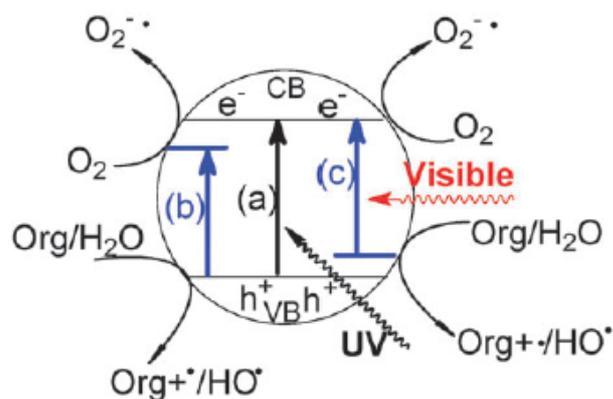


Figure 14 : Mécanisme de décomposition des polluants organiques a) en présence de TiO_2 pure b) présence de dopant qui diminue le band gap en créant un état électronique au-dessous la bande conduction du TiO_2 c) au-dessus la bande de valence [48]

L'abondante littérature concernant le dopage cationique montre que celui-ci ne donne pas toujours le résultat escompté. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé par des cations : d'une part, des paramètres liés au dopant à savoir : sa nature, sa configuration électronique et son niveau d'énergie et d'autre part, des

Chapitre 1

paramètres externes tels que la concentration du dopant, la méthode de dopage, la nature du polluant.

Bien que de nombreux travaux soient consacrés à ce type de matériaux dopés, dans le cadre de cette thèse nous développerons par la suite que le dopage par le platine, le vanadium et le tungstène.

6.5 Dopage par des métaux nobles :

Une autre approche pour augmenter la durée de vie des paires électrons/trous est le dépôt de métaux nobles tels que Ag [88][89], Au, Pt [90], Rh[91], Pd [92] sous forme de particules adsorbées à la surface. Sous irradiation UV, les dépôts métalliques servent de piègeurs passifs d'électrons limitant la recombinaison. Les métaux nobles constituent ainsi des pièges à électrons assez efficaces, permettant le transfert ultérieur de ces électrons à des accepteurs comme O_2 selon les réactions redox usuelles (figure 15). Par exemple, Anpo et Takeuchi ont constaté que dans le cas dans du TiO_2 non dopé, le signal de résonance paramagnétique électronique des cations de Ti^{3+} augmentait en fonction du temps d'irradiation UV, alors que celui-ci restait stable dans le temps dans le cas des matériaux platinisés par photodéposition [93]. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'un transfert rapide des électrons de la bande de conduction du TiO_2 aux particules de Pt déposés à la surface, lors de la création des paires électrons - trous. Cette séparation rapide des charges permet de diminuer le taux de recombinaison, ce qui se traduit par une augmentation des performances photocatalytiques de ces matériaux.

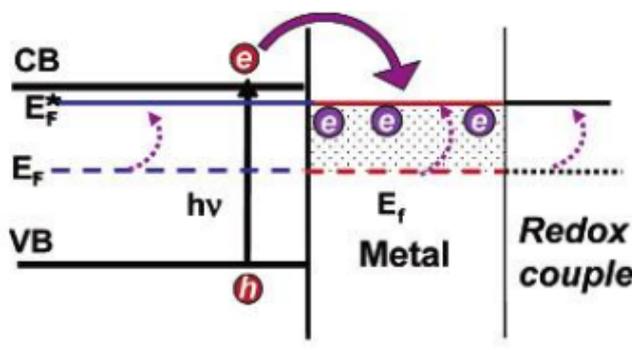


Figure 15: Mécanisme réactionnel sous irradiation UV : montrant le transfert des électrons de la bande de conduction du TiO_2 vers le métal (Au) [94]

Chapitre 1

Sous irradiation visible, les nanoparticules de certains métaux nobles comme Ag [95][96], Au [97][98][94] et, dans une moindre mesure, Pt [99] génèrent une **résonance plasmonique de surface** : oscillations collectives et en phase des électrons libres de la bande de conduction lors de l'absorption d'une onde électromagnétique. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence des oscillations, il se produit un phénomène appelé résonance plasmonique de surface. Lors du couplage de ces nanoparticules métalliques à la surface du TiO_2 , les nanoparticules absorbent la lumière visible et les paires électrons/trous photogénérées sont efficacement séparées à l'interface métal semi-conducteur. Les électrons peuvent être transférés vers la bande de conduction du TiO_2 et ainsi augmenter l'activité photocatalytique dans le visible. Cet effet plasmonique de surface dépend fortement de la taille des nanoparticules de métal (3- 4 nm).

Une étude récente sur $\text{Pt}^0\text{-TiO}_2$ a montré que l'activité photocatalytique dans le visible dépend de la hauteur de la barrière de Schottky entre le TiO_2 et le Pt métallique [99] (différence entre les niveaux de Fermi de la bande de conduction du TiO_2 et du Pt [100][94]). Shiraishi *et al.* ont proposé que la hauteur de cette barrière dépend de la quantité de métal déposée et de la taille de particules de Pt (figure 16).

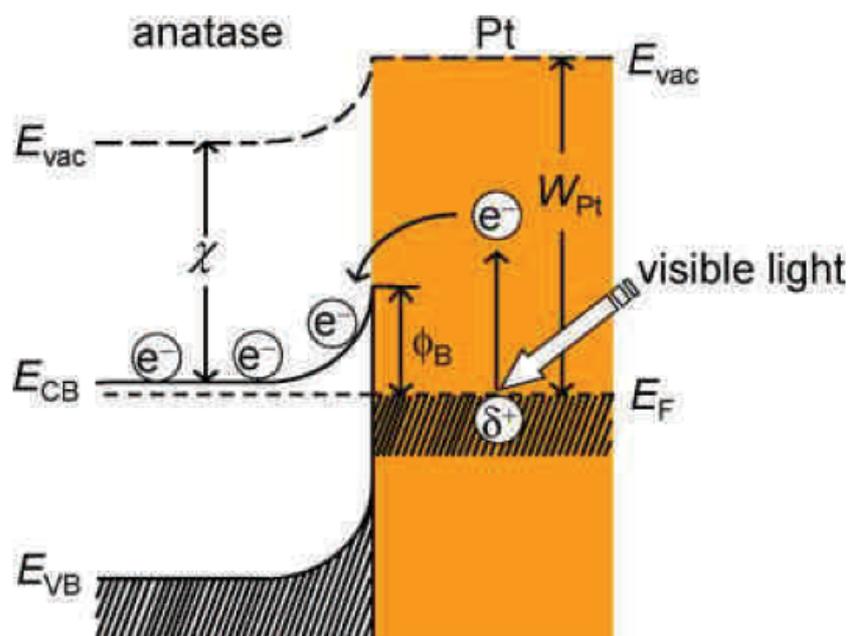


Figure 16 : Mécanisme réactionnel sous irradiation visible : montrant le transfert des électrons du Pt à la bande de conduction du TiO_2 ; Φ_B représente la barrière de Schottky [99]

6.6 Les cas particuliers du dopage par le platine, le vanadium et le tungstène :

6.6.1 Dopage par le platine :

Le métal noble le plus étudié comme catalyseur pour augmenter l'activité photocatalytique du dioxyde de titane est le platine du fait de sa capacité à promouvoir la séparation des porteurs de charges, avec les électrons qui s'accumulent sur le métal et les trous qui restent sur TiO_2 [3]. Cependant, les performances photocatalytiques des matériaux platinisés dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels l'état d'oxydation du Pt, la taille, le taux et la dispersion des particules de platine. Ces paramètres dépendent des méthodes de synthèse du Pt- TiO_2 .

Parmi les trois états d'oxydation du Platine : Pt^{4+} , Pt^{2+} et Pt^0 , l'amélioration des propriétés photocatalytiques apportées par le platine métallique (déposé par photodéposition ou par réduction de sels métalliques) sur TiO_2 a déjà été abordée (paragraphe 6.5). La photodéposition sert à réduire Pt^{4+} en Pt métallique et a été largement utilisée pour doper le TiO_2 . Au contraire, la synthèse chimique du TiO_2 en présence de précurseurs chloroplatiniques sans étape de réduction conduit majoritairement aux degrés d'oxydation Pt^{4+} et Pt^{2+} et à une absorption du TiO_2 déplacée vers le visible [101].

L'activité photocatalytique des matériaux semble dépendre autant du type polluant que des nombreuses caractéristiques du dopant.

Dans le cas du platine métallique, un effet positif (dégradation de l'acide acétique [102], de CO [103], du phénol ou du méthyle orange [104], du toluène [105],...) ou négatif (réduction de Cr^{4+} [106], oxydation du CO [107], dégradation du trichoroéthylène [108]...) sur l'activité photocatalytique peut être observé. Coleman et al. ont dressé un bilan des effets contrastés de Pt- TiO_2 sur l'activité photocatalytique en fonction de plusieurs paramètres [109].

D'autres travaux ont montré que la taille des particules de platine et leur dispersion à la surface du TiO_2 peut être un facteur important pour l'activité photocatalytique [110] [111]. Einaga *et al.* ont observé une amélioration de l'oxydation du CO en CO_2 lorsque des particules de Pt, de taille comprises entre 2 et 3 nm, sont bien dispersées à la surface du TiO_2 [112]. De la même manière, Wang *et al.* ont démontré qu'une bonne dispersion de

Chapitre 1

particules de platine en augmente le rendement quantique de dégradation du méthanol [111].

Lakshminarasimhan *et al.* ont étudié l'influence de la morphologie des nanoparticules de Pt photo-déposés : les nanoparticules de Pt, de taille de 10 nm, agglomérées à la surface du TiO₂ (M1-TiO₂) ont une activité moins importante que des nanoparticules de Pt bien dispersées, dont la taille est inférieure à 7 nm (M2-TiO₂) vis-à-vis de la dégradation du 4-chlorophénol et de la production de l'hydrogène [113]. La figure 17 représente les deux schémas de morphologies des poudres mésoporeuses M1-TiO₂ et M2-TiO₂. L'activité photocatalytique de M2-TiO₂ est attribuée non seulement à la taille des particules mais aussi à leur bonne dispersion.

En comparant l'activité photocatalytique sous irradiation UV du TiO₂ P25 platinisé avec différents ratio Pt^{ox}/Pt⁰, Lee et al ont montré que le Pt⁰ est l'espèce la plus active vis-à-vis de la dégradation des composés chlorés tels que le trichloroéthylène et le dichloroacétate et que le Pt^{ox} joue le rôle de centre de recombinaison des charges par l'intermédiaire du cycle redox du trichloréthylène adsorbé [114].

En revanche, l'étude de Kim *et al.*, portant sur l'effet des différents états d'oxydation du platine sous irradiation visible, a montré une activité clairement différente de Pt⁴⁺-TiO₂ et de Pt⁰-TiO₂. Pt⁴⁺-TiO₂ peut dégrader, à la fois par des mécanismes oxydatifs ou réductifs, un nombre limité de substrats chlorés sous irradiation visible par rapport à l'irradiation UV. L'utilisation de photons de faible énergie limite l'échelle de réactions redox qui peuvent être réalisées par voie photocatalytique [101].

La photo-oxydation du diméthyle méthylphosphonate gazeux en présence de Pt²⁺-TiO₂ a montré une faible stabilité du photocatalyseur qui se désactive en Pt⁰-TiO₂ avec agrégation des particules de platine [115].

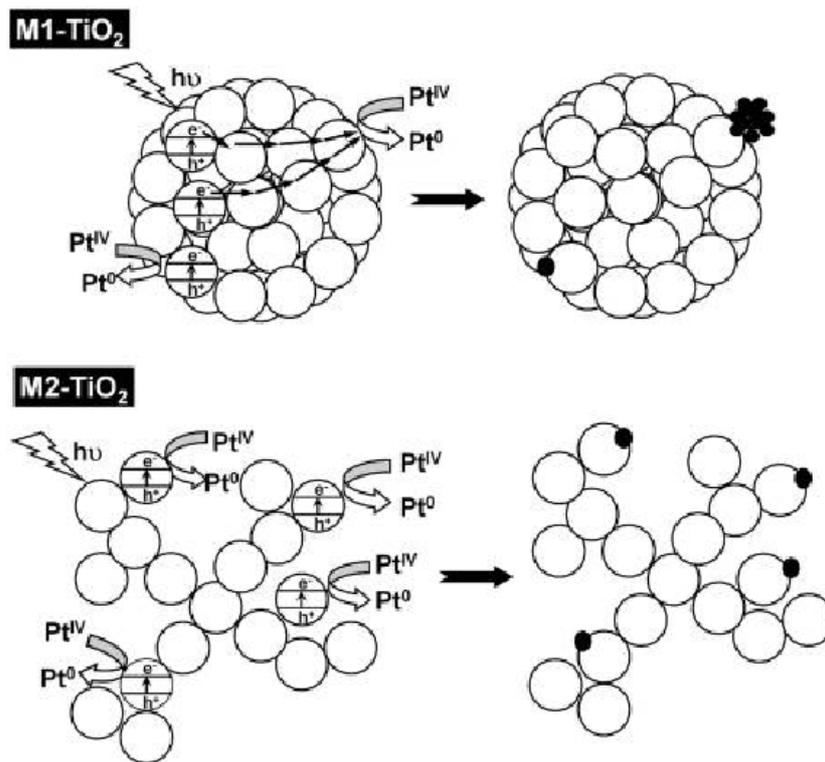


Figure 17: Effet de la méthode de synthèse sur la dispersion des particules de platine [113]

Par ailleurs, si la plupart des équipes semblent être d'accord sur le fait que des particules de petites tailles de Pt bien dispersées à la surface du TiO₂ sont favorables à une bonne activité photocatalytique, l'influence du taux de dopage est très variable. Wang *et al.* ont rapporté que le platine apporte une très légère amélioration voire un effet négatif pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène aux faibles concentrations en Pt. Plus le taux de dopage augmente, plus l'activité augmente [116]. En revanche, Vijayan *et al.* ont préparé une gamme de concentrations de Pt entre 0,1 et 4 % molaire : plus le taux de dopage augmente moins l'activité des poudres de TiO₂ platinisées est bonne [117] avec un optimum à 0,5 % molaire pour la photo-oxydation de l'acétaldéhyde sous irradiation solaire ($\lambda = 450 \text{ nm}$) [117].

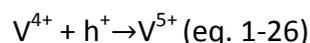
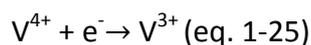
6.6.2 Dopage par le vanadium :

Le dioxyde de titane dopé au vanadium a prouvé son efficacité photocatalytique sous rayonnement visible [118][119], alors que son activité sous irradiation UV reste assez controversée [118]. Yamashita *et al.* ont montré que l'implantation ionique du vanadium à la surface du TiO₂ réduit le band gap du TiO₂. La minéralisation du 2-propanol sous lumière visible est observée en présence de V-TiO₂, alors que sous irradiation UV, V-TiO₂ ne démontre

Chapitre 1

pas de performance supérieure au TiO₂ non dopé [118]. De la même façon, d'autres équipes ont montré que l'ajout du vanadium dans la structure du TiO₂ n'améliorait pas la dégradation du bleu de méthylène sous UV mais avait un effet positif sous irradiation solaire [120].

L'état d'oxydation et le taux de dopage du vanadium peuvent influencer l'activité photocatalytique du TiO₂. En effet, une étude réalisée par l'équipe de Choi sur l'influence du dopage de TiO₂ par 21 cations pour l'oxydation de CHCl₃ et pour la réduction de CCl₄, a montré que le V⁴⁺ est l'un des cations qui permet une efficacité photocatalytique maximum [86]. Etant donné que les potentiels des couples redox de V³⁺/V⁴⁺ et V⁴⁺/V⁵⁺, sont respectivement de -0,2 V et +0,8 V, se trouvent dans la bande interdite du TiO₂, le cation V⁴⁺ peut à la fois piéger les électrons et les trous (équation 1-25 et 1-26) et diminuer le taux de recombinaison des porteurs de charges (figure 18).



En revanche, cette équipe a montré que le cation V⁵⁺ est le moins favorable à la photocatalyse car il est caractérisé par une couche externe remplie, ne pouvant ainsi piéger ni électrons ni trous.

Chapitre 1

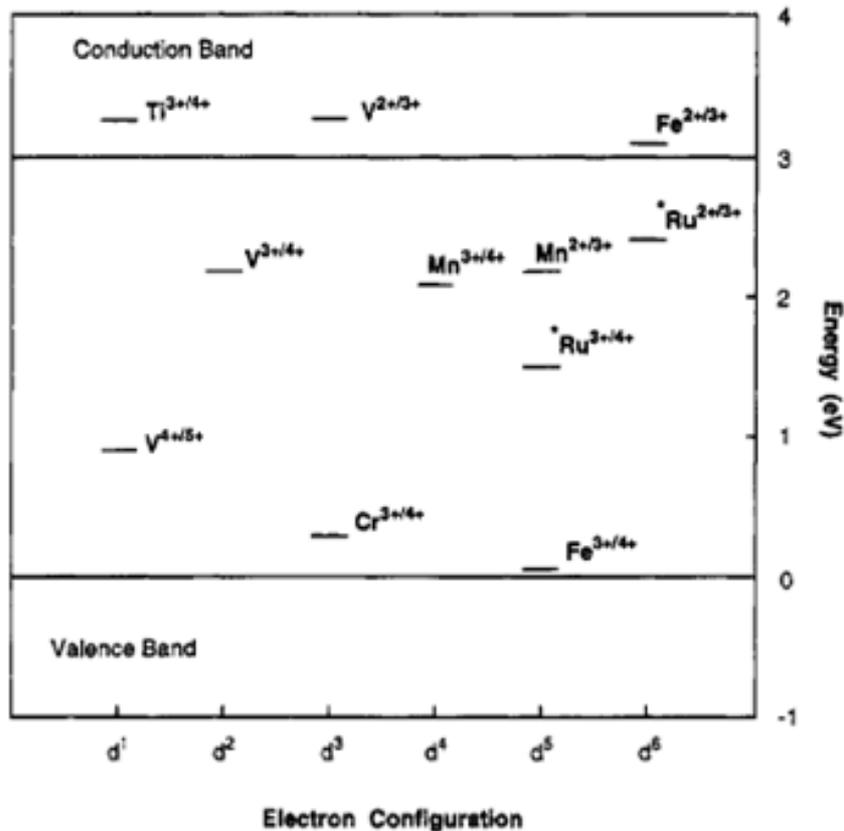


Figure 18 : Niveaux énergétiques et configuration électronique de plusieurs couples redox [86]

La quantité de dopant introduit dans la matrice du TiO₂ peut conditionner le rôle du cation : il peut soit devenir un séparateur de charge, soit un centre de recombinaison à plus forte concentration en vanadium [121]. Un faible taux de dopage (inférieur à 1%) est préconisé pour la dégradation du bleu de méthylène et de l'acétaldéhyde [122][123][124].

D'après Sene *et al.*, le point isoélectrique de V-TiO₂ augmente jusqu'à une concentration de 1 % puis diminue et se déplace vers le point isoélectrique de V₂O₅. Une corrélation entre l'activité photocatalytique et la charge de la surface du photocatalyseur V-TiO₂ a été mise en évidence avec de meilleures performances pour la dégradation de l'acide oxalique à de faibles concentrations en vanadium.

L'addition du vanadium au TiO₂ génère de nouveaux sites acides qui favorisent l'adsorption et la décomposition de l'ammoniac en NO_x lorsque la quantité de vanadium augmente [125]. De la même manière, l'oxydation de l'éthylène en CO₂ et H₂O sur V-TiO₂ est favorisée par

rapport à TiO_2 grâce à la présence de groupements OH qui améliore l'adsorption de l'éthylène et surtout de ses intermédiaires d'oxydation [126].

6.6.3 Dopage par le tungstène :

Le dopage du dioxyde de titane avec du tungstène implique 1) soit l'incorporation du W^{6+} dans la structure du TiO_2 en surface ou dans le volume [127], 2) soit plus généralement formation d'oxyde de tungstène (WO_3) qui joue le rôle de séparateur de charges à la surface du TiO_2 [128].

Le WO_3 se caractérise par une faible énergie de la bande interdite (2,8 eV) correspondant à une absorbance dans la région du visible. De plus, les bandes de valence et de conduction de WO_3 ont des potentiels plus faibles que celles du TiO_2 (figure 19): le WO_3 est donc capable de transférer à la fois les électrons et les trous créés à sa surface vers le TiO_2 lors d'une irradiation dans le visible. Sous UV, l'électron photo-induit lors de l'excitation de TiO_2 peut être transféré à la bande de conduction du WO_3 , améliorant ainsi la séparation de charges [128]. Cependant, il ne peut pas être utilisé seul pour la photocatalyse car le potentiel de sa bande de conduction ne permet pas la réduction de O_2 en $\text{O}_2^{\bullet-}$ [129].

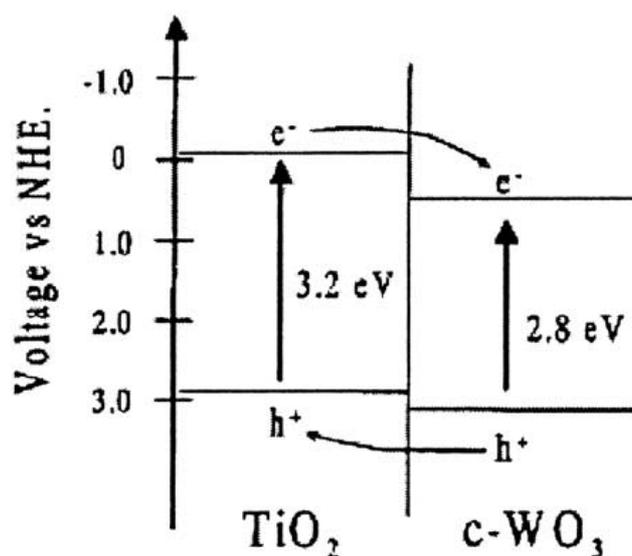


Figure 19 : Représentation du transfert de charges entre le TiO_2 et le WO_3 [128]

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour doper le TiO_2 avec du tungstène : par imprégnation ou incorporation par la méthode sol-gel d'un sel de tungstate suivie d'une

Chapitre 1

calcination [130][131][132][127] ou par formation de nanoparticules de WO_3 à la surface du TiO_2 [133].

Li *et al.* ont montré qu'un photocatalyseur composite 3% $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ (où $x = 2$ et 3) permet une nette amélioration de la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible attribuée à un faible taux de recombinaison radiative (étudiée par photoluminescence) [132].

Les performances photocatalytiques du WO_3/TiO_2 sont liées à l'acidité de surface du composite 15 fois plus acide que la surface du TiO_2 : la dégradation du 1,4 di-chlorobenzène, du benzène et du 2-propanol est 2 à 6 fois plus performante avec le composite qu'avec TiO_2 pur [134]. Couselo *et al.* ont également montré que lors de la synthèse de poudres de W- TiO_2 par voie sol-gel, à différents taux de dopage, l'incorporation de W^{6+} dans la structure augmentait l'acidité de la surface du TiO_2 et favorisait l'adsorption du crystal violet [127].

Le taux de dopage du tungstène constitue également un paramètre important. A fort taux de dopage, l'effet positif du WO_3 peut disparaître [127]. Le taux de dopage du tungstène ne doit pas dépasser 3% afin d'obtenir une activité photocatalytique optimale [128].

Section 2 : Synthèse des films mésostructurés TiO₂

1 Généralités :

Les matériaux mésoporeux périodiquement organisés (MMPOs) ont été intensivement étudiés depuis plus de 20 ans [135] [136] [137]. Historiquement développés pour la catalyse [135] [138], ces matériaux présentent des propriétés intrinsèques (une surface spécifique élevée, une porosité importante et ouverte, une distribution de taille de pores étroite, un réseau pouvant présenter une large palette de natures chimiques : purement inorganique, hybride organique-inorganique, amorphe ou cristallisé etc., une capacité à être dopés ou fonctionnalisés) qui ont permis leur développement dans une multitude de domaines tels que la photocatalyse, les piles à combustibles, la microélectronique, les revêtements protecteurs, les biomatériaux, la délivrance de principes actifs, etc [139][140] [141][142] [143].

Le mécanisme général de formation des MMPOs repose sur la condensation de précurseurs inorganiques ou hybrides autour de phases cristal-liquides micellaires et lyotropes. Deux principaux processus de mésostructuration menant aux MMPOs ont été reportés. Le premier mécanisme, "liquid crystal templating", implique au préalable l'existence d'une phase cristal-liquide avant la condensation des espèces inorganiques, la formation du matériau résultant alors de la diffusion des précurseurs inorganiques dans les espaces intermicellaires de la mésophase [135] [137]. Le second mécanisme repose sur le phénomène d'auto-assemblage coopératif, dans lequel les molécules de tensioactifs et les espèces inorganiques se combinent dans une première étape pour former une mésophase hybride intermédiaire [144] [145]. Cependant, dans la pratique, une distinction claire entre les deux mécanismes n'est pas évidente et la formation des MMPOs impliquerait les deux mécanismes à des degrés divers suivant la méthode de synthèse choisie.

Chapitre 1

La très grande majorité des études concernant les MMPOs implique des matériaux à base de silice et relativement peu d'études en comparaison ont été consacrées aux MMPOs à base d'oxydes de métaux de transition [141] [146]. Cette constatation peut s'expliquer notamment par l'existence d'une chimie du silicium très riche, due à la stabilité de la liaison Si-C à l'hydrolyse, qui a permis de générer une large gamme de précurseurs hybrides organique-inorganiques (les organosilanes) et donc d'atteindre assez facilement de nouvelles fonctionnalités d'une part, et, d'autre part par la grande différence de réactivité lors des étapes d'hydrolyse-condensation entre les précurseurs de silice et les précurseurs d'oxydes de métaux de transition rendant par la même ces derniers plus difficilement contrôlables. La plus grande réactivité des précurseurs d'oxydes de métaux de transition peut s'expliquer pour deux raisons : les métaux de transition ont (i) une plus faible électronégativité que celle du silicium engendrant ainsi un caractère plus électrophile du métal mais aussi (ii) une coordinence maximale plus élevée que leur degré d'oxydation [58]. A titre d'exemple, si on prend le cas des précurseurs de titane les plus utilisés à savoir les alcoxydes ou le chlorure ($\text{Ti}(\text{OR})_4$ ou TiCl_4), la coordinence du titane est de 6 (celle du TiO_2) alors que son degré d'oxydation n'est seulement que de 4. Cette différence entre coordinence et degré d'oxydation engendre ce que l'on pourrait qualifier de coordination préférentielle [58]. Cette coordination peut être cependant partiellement réduite dans certains cas par la formation d'espèces trimères cycliques contenant des groupements alcoxydes pontants où le titane se trouve en coordinence 5 comme pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ et $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ [58]. En conséquence, le centre métallique va avoir tendance à augmenter sa coordinence en utilisant ses orbitales d vacantes pour accepter les paires libres de ligands nucléophiles. Les éléments nucléophiles les plus classiques sont les atomes d'oxygènes provenant de l'eau, des groupements hydroxy ou alcoxy, ou des molécules d'alcool. Cette très grande réactivité des précurseurs se traduit le plus souvent par l'obtention de précipités mal définis plus ou moins denses lors de leur simple dissolution (sans précautions particulières) dans un solvant. Il apparaît donc à ce stade que le contrôle de la réactivité des précurseurs d'oxydes de métaux de transition est un point primordial à maîtriser pour obtenir des matériaux présentant une structure, une texture, une morphologie, une cristallinité et finalement des propriétés parfaitement contrôlées. Ce contrôle est habituellement obtenu via l'addition d'inhibiteurs de condensation. Les inhibiteurs les plus

Chapitre 1

couramment utilisés sont des composés organiques complexants / chélatants tels que les β -dicétones et les acides carboxyliques par exemple [58,147,148] [59].

Ce contrôle de la réactivité des précurseurs de TiO_2 a été présent dès la première synthèse de matériaux mésoporeux à base de TiO_2 en 1995 avec l'utilisation de l'acétylacétone comme inhibiteur de condensation de l'isopropoxyde de titane et un alkyle phosphate comme tensioactif [149]. Dans ce travail, l'acétylacétone a été utilisée pour retarder la condensation des précurseurs de TiO_2 permettant alors une meilleure interaction avec les groupements phosphates des tensioactifs. Cependant, le choix de ce type de tensioactifs à savoir des tensioactifs portant des groupements fortement complexants et dont les sous-produits sont non dégradables et peu volatiles, pourrait s'avérer être préjudiciable pour certaines applications comme notamment la photocatalyse. En effet, des quantités non négligeables d'espèces phosphatées demeurent dans le matériau après élimination du tensioactif et ce quelle que soit la méthode choisie (calcination ou extraction par solvant). En effet, la présence de dérivés phosphatés à la surface du matériau jouerait le rôle de poison et limiterait considérablement ses propriétés photocatalytiques. Au final, ces matériaux s'apparenteraient plus à des oxo-phosphates de titane mésoporeux qu'à du pur TiO_2 mésoporeux. Pour s'affranchir de l'effet néfaste de la présence de phosphates, les tensioactifs alkyle-phosphates ont été par la suite remplacés par des amines à longue chaîne (dodécylamine et octadécylamine) [150]. La synthèse réalisée en milieu acide et aqueux a été suivie, après une étape de lavage-séchage, d'un long vieillissement (10 jours) à 180°C et en absence d'eau. Bien que ce traitement ait permis d'obtenir une mésophase hybride 2D-hexagonale, la stabilité thermique du matériau se révéla bien trop faible pour résister au traitement thermique nécessaire à la cristallisation du TiO_2 amorphe en TiO_2 anatase se traduisant alors par une perte de la mésostructure dès 300°C . Suivant la même stratégie, c.-à-d. sans l'utilisation de tensioactifs phosphates, On et al. synthétisèrent des matériaux TiO_2 présentant des phases 2D-hexagonales et lamellaires en utilisant un tensioactif cationique bien connu de la communauté des MMPOs, le chlorure de cetyltriméthylammonium, et un complexe peroxotitanate comme précurseur de TiO_2 en milieu basique (solution aqueuse de NaOH ou d'hydroxyde de tétraméthylammonium) [151]. Cependant, bien que la conservation de la mésoporosité semble avoir été conservée à 300°C , un traitement thermique à plus haute température s'est traduit par un effondrement de la mésostructure.

Chapitre 1

Malgré d'autres essais, la synthèse de matériaux mésoporeux de TiO_2 a conduit invariablement à des matériaux présentant une faible méso-organisation à longue échelle et une stabilité thermique relativement faible ne permettant pas ou peu à la fois la cristallisation du réseau de TiO_2 ainsi que la préservation de la mésostructure. Ces quelques résultats reflètent bien les difficultés que les chercheurs ont dû résoudre pour arriver à l'obtention de matériaux à base de TiO_2 à la fois mésoporeux, mésostructurés et cristallisés comme par exemple (i) le contrôle des réactions d'hydrolyse et condensation des précurseurs de TiO_2 notamment en milieu aqueux afin de permettre une méso-organisation, (ii) la consolidation du réseau inorganique sans altération de la mésophase et (iii) la cristallisation du réseau de TiO_2 sans perte de la mésostructure. Il est à noter qu'une décennie plus tard, Grosso *et al.* arrivèrent à synthétiser, sous forme de films, des matériaux mésostructurés et mésoporeux de TiO_2 anatase à partir de solutions aqueuses. Pour se faire, ils utilisèrent, d'un point de vue chimique, comme inhibiteurs, des protons auto-générés par le précurseur de TiO_2 (inhibiteurs issus de l'hydrolyse de TiCl_4) et du F127 comme tensioactif, et d'un point de vue procédé, une technique de dip-coating [1,152].

Une avancée importante dans l'élaboration de matériaux mésostructurés a été réalisée par le groupe de Stucky en 1998-99 [153,154]. Dans ces travaux, le choix du précurseur de TiO_2 (TiCl_4), du tensioactif (copolymères à blocs de type Pluronic® P123 and F127) et de l'éthanol comme solvant s'est avéré déterminant comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Cette voie de synthèses a permis d'élaborer, après évaporation du solvant, des xérogels et des films mésoporeux présentant une méso-organisation à très grande échelle. Il est à noter que bien que de l'eau ne fût pas directement et volontairement introduite dans le milieu de synthèse, il est fort possible, au vu des avancées réalisées dans les années 2000 sur ce sujet, que l'eau atmosphérique (humidité relative) joua un rôle déterminant lors de ces synthèses (humidité relative à Santa Barbara 50-90 %). A la même époque, une autre équipe américaine, celle de Brinker, reporta et conceptualisa une nouvelle voie de synthèse, elle aussi basée sur l'évaporation de solvants, l'Auto-Assemblage Induit par Evaporation ou Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) [155]. L'EISA a permis l'élaboration d'une très grande variété de matériaux : matériaux siliciques, oxydes non siliciques, non oxydes et hybrides organique-inorganiques, avec un réseau cristallisé ou amorphe. L'intérêt de l'EISA ne se limite pas uniquement à la grande variété de compositions chimiques accessibles.

Chapitre 1

Cette voie de synthèse présente la particularité de très bien se coupler avec un grand nombre de techniques de mises en forme des matériaux à partir de solutions, permettant ainsi de réaliser un matériau mésostructuré avec la forme la plus adaptée à une application donnée : particules sphériques submicroniques, fibres, monolithes, membranes, "micropatterns". Un autre avantage de l'EISA réside dans sa très grande compatibilité avec les techniques de mises en forme communément utilisées dans l'industrie (dip-, spin-, spray-coatings, impression jet d'encre, "micropen" et "soft lithography", dépôt par voie aérosol etc.) [141]. En outre, l'EISA est un processus rapide : de quelques secondes pour obtenir des particules sphériques mésostructurés à quelques minutes pour mésostructurer des films [152]. Enfin, comme nous le verrons par la suite, les paramètres déterminants de l'EISA sont d'ordre chimique mais aussi liés aux différents procédés de mise en forme. Enfin, l'EISA implique une compétition entre des aspects thermodynamiques et des aspects cinétiques qui fût très bien résumée par Soler-Illia *et al.* [140].

2 L'EISA et les films mésostructurés TiO₂ :

En préambule et d'un point de vue mécanisme, l'EISA appliquée aux oxydes de métaux de transition comporte 5 étapes (figure 20) [141] [152] [155] [146].

(1) La première implique l'élaboration d'une solution diluée isotrope. Cette solution contient les précurseurs inorganiques, les tensioactifs, les inhibiteurs, un solvant volatile à faible tension de surface et de l'eau pour les réactions d'hydrolyse-condensation.

(2) La seconde étape est dédiée à la formation du film. Durant le retrait du substrat de la solution, un film liquide est progressivement formé. L'évaporation des espèces volatiles (principalement le solvant et l'eau) conduit à un amincissement du film et concentre le système en espèces non-volatiles (précurseurs inorganiques, inhibiteurs et tensioactifs) jusqu'à leur auto-assemblage. A un instant donné, la concentration en tensioactifs atteint l'équivalent de la concentration micellaire critique (cmc) pour le système, les micelles commencent alors à se former entourées des espèces inorganiques. En fonction des conditions extérieures de dépôt (pressions relatives en eau et solvant, température), les micelles peuvent s'organiser à grande échelle conduisant ainsi à une phase cristal-liquide hybride organique-inorganique qui sera ultérieurement figée par la condensation des

Chapitre 1

espèces inorganiques. Cette étape cruciale, comme nous le verrons plus tard, a été appelée "tunable steady state" [1] [152].

(3) A cette étape le réseau inorganique n'est pas suffisamment mécaniquement stable et une phase de consolidation est nécessaire pour prévenir tout effondrement de la mésostructure lors de l'élimination de la phase tensioactive.

(4) La quatrième étape implique la décomposition et l'élimination du tensioactif qui est habituellement réalisée par calcination à des températures relativement modérées et dépendantes du tensioactif utilisé (aux environs de 350°C pour une élimination complète pour une majorité de tensioactifs). Bien évidemment, la consolidation du réseau inorganique se poursuit pendant cette étape.

(5) La dernière étape est dédiée à la cristallisation du réseau inorganique et peut être divisée en deux grandes sous-étapes : une première sous-étape liée au processus de nucléation-croissance des cristallites (300-350°C) suivie d'une phase de frittage diffus (> 350°C). Selon le système étudié (couple tensioactif-oxyde de métal de transition), les trois dernières étapes (3, 4 et 5) peuvent se recouvrir partiellement.

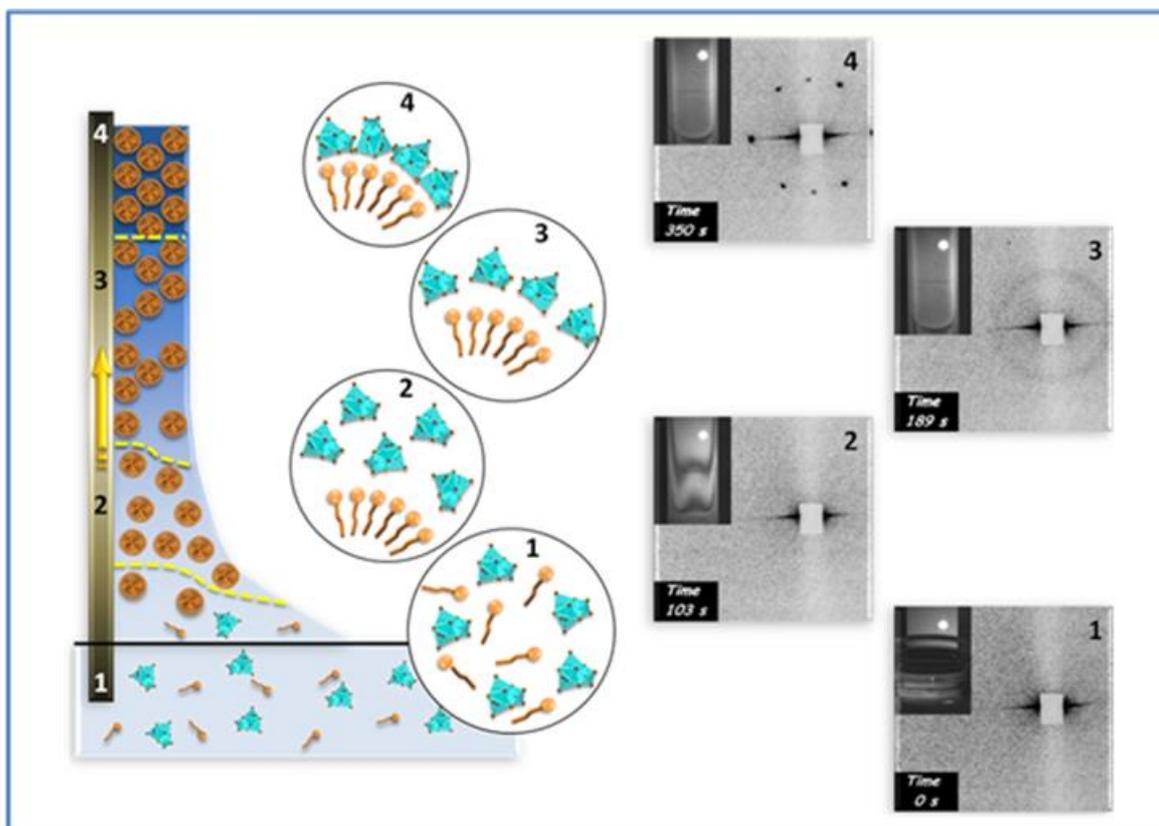


Figure 20 : A gauche, représentation schématique du mécanisme de l'EISA *via* le dépôt par dip-coating. A droite, images de 2D-GISAXS et d'interférométrie permettant de suivre l'évolution de la méso-organisation et de l'épaisseur du film au cours du temps [152] [156].

A ce stade plusieurs remarques importantes peuvent être faites. Premièrement, il apparait que l'EISA est un processus gouverné par deux familles de paramètres : (i) les paramètres chimiques comme le rapport molaire tensioactif/précurseurs inorganiques, les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs inorganiques (et donc la quantité d'eau, d'inhibiteurs et la dilution donc la quantité relative de solvant) et (ii) les conditions thermodynamiques de dépôt (pressions relatives en eau et en solvant, la température) qui contrôlent la diffusion des espèces volatiles dans et en dehors de film. Deuxièmement, la formation d'une mésophase hybride organisée à grande échelle résulte de la compétition entre deux processus cinétiquement contrôlés : d'une part, la ségrégation de phase à l'échelle nanoscopique et la future méso-organisation des tensioactifs, et, d'autre part, la condensation sol-gel des espèces inorganiques. Il en ressort que l'obtention de mésophases hybrides hautement ordonnées ne peut se réaliser que si la méso-organisation de la phase tensioactive se produit avant la condensation étendue du réseau inorganique [140] [157]. Enfin, étant basée sur l'évaporation des espèces volatiles et impliquant de travailler avec une

solution isotrope, transparente et homogène, la composition du matériau final sera égale à la composition de la solution en espèces non volatiles. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir plus en détail les différentes étapes impliquées dans l'EISA.

2.1 La solution initiale

La solution initiale doit satisfaire à un certain nombre d'exigences. Elle doit être très homogène et stable dans le temps afin d'assurer une grande reproductibilité expérimentale. L'auto-assemblage requiert des espèces inorganiques mobiles, flexibles et hydrophiles capables d'accommoder la courbure des micelles et d'interagir avec la partie hydrophile des tensioactifs. En ce sens, la réactivité des précurseurs inorganiques doit être parfaitement contrôlée par les paramètres chimiques comme il a été souligné précédemment. Par exemple, Grosso *et al.* [1], ont étudié l'influence du rapport molaire $p = \text{inhibiteurs/précurseurs inorganiques } ([\text{H}^+]/[\text{Ti(IV)}])$ sur la mésostructure grâce à plusieurs techniques spectroscopiques (UV/vis, ^{17}O NMR, EXAFS/XANES permettant de suivre les changements chimiques dans l'environnement du Ti(IV) et le 2D-GISAXS pour le suivi de la méso-organisation). Les auteurs ont observé que les solutions présentant de faibles quantités d'inhibiteurs ($p = 1$) contiennent des espèces polymériques de Ti-oxo condensés et poly-disperses, caractérisés par de larges signaux RMN de ^{17}O correspondants aux ponts μ_2 -oxo, μ_3 -oxo et μ_4 -oxo. A contrario, les solutions plus acides ($p = 4$) présentent de fins signaux RMN de ^{17}O avec une majorité de ponts μ_2 -oxo caractéristiques d'espèces Ti-oxo plus petites (figure 21). Du point de vue de la méso-organisation, les films issus des solutions les moins acides présentent une structure mal définie de type vermiculaire ($p = 1$) alors que ceux issus des solutions les plus acides ($p = 4$) ont une structure cubique centrée bien organisée $\text{Im}3\text{m}$. Ces résultats démontrent bien l'importance cruciale de la taille des espèces intermédiaires inorganiques et donc du contrôle de la réactivité des précurseurs inorganiques lors de l'élaboration de films mésostructurés.

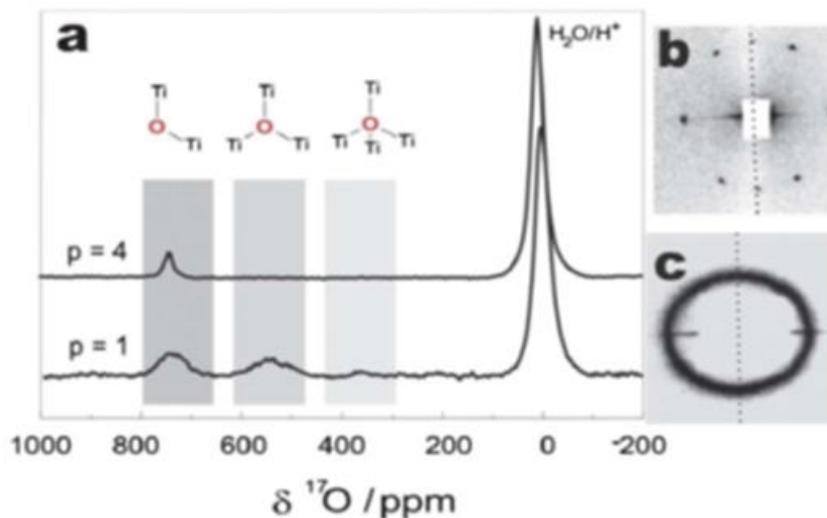


Figure 21 : (a) Spectres RMN de l' ^{17}O NMR de solutions acides de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ avec $p = [\text{H}^+] / [\text{Ti}] = 1$ ou 4 ; (b) et (c) clichés 2D-GISAXS des films mésostructurés réalisés avec les solutions acides de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ avec $p = 4$ et $p = 1$ respectivement [1].

Outre l'utilisation d'inhibiteurs d'hydrolyse-condensation, les paramètres classiques de la chimie sol-gel tels que la quantité d'eau, la dilution et le temps de vieillissement sont aussi à prendre en compte afin de générer des espèces hydrolysées mais faiblement condensées d'espèces inorganiques permettant ainsi l'optimisation de la méso-organisation [58] [152]. Le choix du solvant est aussi un paramètre clé de l'EISA. Hormis un rôle de solvant au sens chimique du terme permettant d'assurer la solubilisation des différents composés de la solution afin de travailler avec une solution isotrope et homogène, le solvant doit présenter des propriétés physico-chimiques en adéquation avec les procédés de dépôt. En effet comme l'EISA repose sur le phénomène d'évaporation, le solvant doit donc être volatil dans des conditions de température et de pression habituelles (25°C et $p = 1 \text{ atm}$) et présenter une toxicité limitée. De plus, il doit présenter de bonnes propriétés de mouillabilité (faible tension de surface) vis-à-vis des substrats communément utilisés afin d'obtenir des films uniformes et homogènes. En ce sens, les alcools (principalement l'éthanol) ou des solvants moins polaires comme le tétrahydrofurane sont les solvants les plus utilisés lors du dépôt de film via l'EISA.

Les précurseurs inorganiques. Les précurseurs inorganiques les plus communément utilisés dans la synthèse de films mésostructurés TiO_2 sont les alcoxydes ou le chlorure de titane ($\text{Ti}(\text{OR})_4$ ou TiCl_4). L'utilisation d'alcoxydes implique l'addition de protons (via notamment

Chapitre 1

l'addition de HCl qui est un acide volatile) ou d'agents complexants/chélatants (comme par exemple, l'acide trifluoroacétique [158] ou l'acétylacétone [159] [160]). A contrario, lorsque TiCl_4 est utilisé, les protons sont générés in situ par les réactions d'hydrolyse ou d'alcoolyse comme produits de réaction. Les approches impliquant les H^+ comme inhibiteurs (i.e. $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{HCl}/\text{éthanol}$, $\text{TiCl}_4/\text{éthanol}/\text{H}_2\text{O}$ et aussi les mélanges $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{TiCl}_4$ [161] [162]) conduisent à des espèces intermédiaires de formule générale $[\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_z(\text{OR})_u\text{Cl}_v]^{4-2x-y-u-v}$, leur composition dépendant des équilibres chimiques en solution et de la chimie sol-gel. Avec les inhibiteurs organiques, les espèces inorganiques intermédiaires sont différentes des intermédiaires précédents, et, dépendent du choix de l'agent complexant : des chélates avec des agents chélatants comme avec les β -dicétones ou des oxo/hydroxo clusters de faible taille composés de 4-5 atomes de titane avec l'acide trifluoroacétique, composé pontant. De plus, les films mésostructurés obtenus avec des agents complexants/chélatants présentent une plus forte contraction lors du traitement thermique, cette plus grande contraction s'expliquant aisément par une plus grande quantité d'espèces organiques dans le matériau. Quel que soit le précurseur moléculaire inorganique choisi, les films mésostructurés traités à températures modérées présenteront le plus souvent un réseau inorganique amorphe ou très faiblement cristallisé. Afin d'obtenir un réseau inorganique déjà cristallisé à température ambiante, des nanoparticules cristallisées de TiO_2 ont aussi été utilisées comme précurseurs inorganiques [163] [164] [165] . Ces nanoparticules ont été pré-synthétisées à partir de TiCl_4 ou de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ en milieu HCl avant addition du tensioactif. Cette stratégie permet d'élaborer des films mésostructurés présentant un certain degré de cristallinité à des températures relativement faibles.

Les tensioactifs. Les matériaux mésoporeux TiO_2 ont été synthétisés avec de nombreux tensioactifs anioniques, cationiques ou non-ioniques [143]. Cependant, les tensioactifs les plus couramment utilisés avec l'EISA et impliquant les métaux de transition sont des copolymères à blocs amphiphiles de type poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène), PEO-PPO-PEO, comme notamment les tensioactifs commerciaux Pluronic® P123 and F127 [141]. Alors que la présence de blocs PEO comme tête polaire est une caractéristique commune à la majorité des tensioactifs utilisés dans la synthèse des films mésostructurés TiO_2 , la partie hydrophobe est plus variée comprenant des chaînes alkyles (Brij®), des blocs PPO (Pluronic®) ou des blocs plus hydrophobes : poly(éthylène-co-

Chapitre 1

butylène) (tensioactifs de type KLE) [166] [167] [168] polystyrène (PS) [169][170], polyisoprène (PI) [171] [172], poly(isoprène-b-styrène) (PIS) [173], polyisobutylène (PIB) [174] poly(méthylméthacrylate) (PMMA) [175] [176].

Les blocs hydrophiles PEO présentent deux avantages indéniables dans la synthèse de films mésostructurés TiO₂ bien organisés : d'une part, ils interagissent via des liaisons hydrogène avec les espèces intermédiaires de TiO₂ en solution et, d'autre part, ils stabilisent l'interface organique-inorganique de la mésophase hybride [177]. De plus, il est possible de moduler la géométrie de la mésophase en variant les fractions volumiques de la partie hydrophobe et hydrophile de la mésophase hybride; la partie hydrophobe correspondant au cœur hydrophobe des micelles et d'éventuelles espèces hydrophobes, la partie hydrophile étant composée des chaînes PEO, des espèces intermédiaires de TiO₂ et d'eau. En effet, Israelachvili a développé une théorie permettant de prédire les structures micellaires dans les milieux dilués via la définition d'un paramètre d'empilement g dépendant des caractéristiques géométriques de la molécule de tensioactif :

$$g = \frac{V}{a_0 l_c}$$

Avec a_0 aire de la tête polaire, V volume de la chaîne polaire et l_c longueur de la chaîne apolaire.

Le paramètre g varie comme l'inverse du rayon de courbure des micelles (figure 22). En effet, il a été observé que des tensioactifs possédant des têtes polaires volumineuses favorisent des micelles présentant une forte courbure ($g < 1/3$) et donc des tensioactifs avec des têtes polaires plus petites conduisent à des mésophases à courbure plus faible ($1/2 < g < 1/3$) comme la 2D-hexagonale [156]. Des transitions de phase cubique → 2D-hexagonale → lamellaire ont été aussi observées lors de l'augmentation de la quantité de tensioactifs [178]. Ces observations sont en accord avec le concept de paramètre géométrique [179].

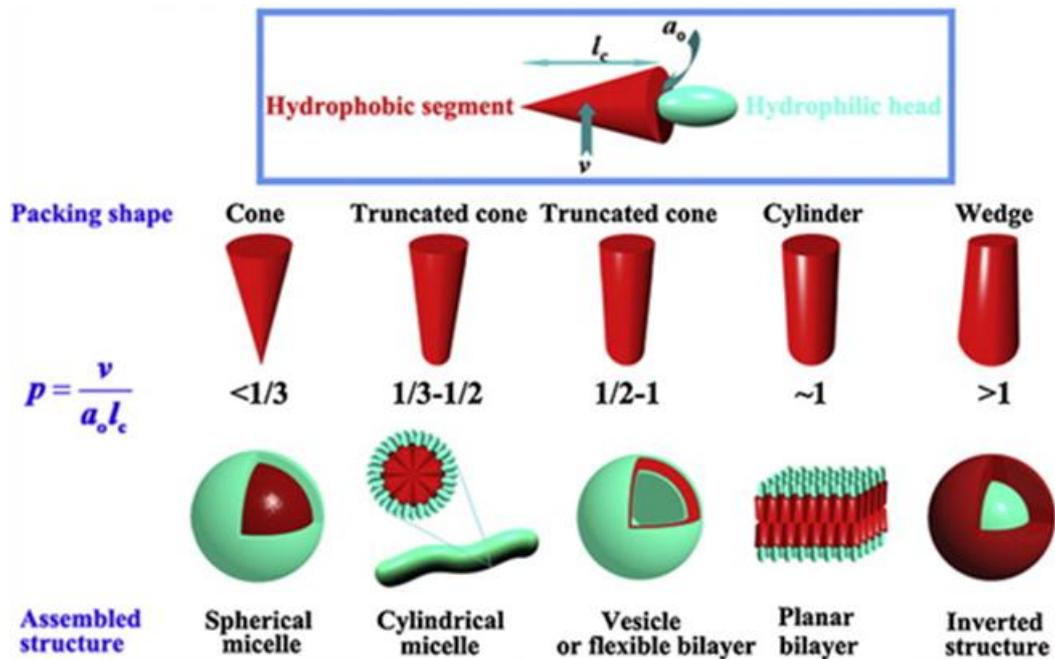


Figure 22: Effet du paramètre p sur la structure des micelles [180]

En résumé, les conditions d'ordre chimique (réactions conduisant aux espèces intermédiaires inorganiques et le rapport molaire tensioactif/Ti(IV)) constituent le contrôle thermodynamique de la mésophase finale. Le contrôle cinétique est lui assuré par les conditions de dépôt et les post-traitements.

2.2 Le dépôt et l'auto-assemblage

D'un point de vue technique, les films mésostructurés sont obtenus par deux techniques de dépôts bien connues : le dip-coating (trempage-retrait) et le spin-coating (dépôt à la tournette). Le spin-coating a été principalement développé pour le dépôt sur substrats présentant une symétrie de révolution (lentilles de contact et verres ophtalmiques) [181]. Cette technique de dépôt repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges et la viscosité du liquide. L'épaisseur et l'homogénéité du dépôt dépendent de plusieurs facteurs comme la vitesse de rotation, la quantité relative d'espèces non-volatiles dans le sol, la volatilité des solvants et la viscosité du sol. Concernant le dip-coating, il s'agit de la technique la plus ancienne et la plus répandue à la fois dans le monde académique et industriel. En effet, cette technique est facile de mise en œuvre et très flexible, présente un bon rapport coût/efficacité, et permet d'obtenir des dépôts de bonne qualité. L'épaisseur du dépôt dépend principalement de la vitesse de retrait, de la quantité relative en espèces non-

Chapitre 1

volatiles et de la viscosité du sol. Selon la vitesse de retrait, deux régimes ont été identifiés : le plus ancien, le régime de drainage, décrit par le modèle de Landau-Levich et un régime plus récent, le régime capillaire [182] [183]. Le premier régime s'applique habituellement lorsque les vitesses de retrait sont modérées (au-dessus de 1 mm/s) alors que le second concerne des vitesses très faibles (en dessous de 0,1 mm/s). A vitesse modérée, l'épaisseur du film augmente avec la vitesse de retrait alors que c'est l'inverse qui se produit pour des vitesses très faibles, l'épaisseur minimale pour un système donné étant obtenue pour un régime intermédiaire (vitesse de retrait comprise entre 0,1 et 1 mm/s). La différence entre ces deux régimes ne se limite à la relation épaisseur-vitesse de retrait. Alors que le régime de drainage implique l'utilisation de solvants à faible tension de surface et haute volatilité (comme l'éthanol) permettant d'avoir une mouillabilité optimale, le régime capillaire permet de travailler avec des solutions purement aqueuses [184] [185]. La très grande majorité des films mésostructurés TiO₂ ont été synthétisés via le régime de drainage à partir de solutions alcooliques (ce qui s'explique aisément par la découverte tardive du régime capillaire), l'épaisseur classiquement obtenue des films étant comprise entre 50 et 500 nm. En pratique, l'épaisseur des films est ajustée en jouant sur la composition du sol (viscosité, quantité en espèces non-volatiles) ou en variant les paramètres de dépôt (vitesse de retrait ou de rotation, température lors du dépôt). Si l'on désire augmenter l'épaisseur des films (de l'ordre du micron) sans provoquer de fissures dans ces derniers, la stratégie des multicouches est aujourd'hui la plus efficace à cause de la fragilité mécanique des films mésostructurés TiO₂ épais lors des étapes de séchage et de traitement thermique [186] [187]. Cependant l'élaboration de multicouches impliquant de nombreuses étapes de stabilisation et consolidation entre chaque couche est très chronophage (de 48 [188] à 82 h [189] de vieillissement entre chaque couche) exceptée pour les films obtenus selon le régime capillaire (10 minutes)[184] .

L'auto-assemblage induit par évaporation, qui se produit durant l'étape de dépôt, peut être divisé en quatre grandes étapes, cinétiquement (étapes 1 et 4) ou thermodynamiquement (étapes 2 et 3) contrôlées et qui peuvent se chevaucher tout au long du procédé de dépôt. Ces quatre étapes sont : (1) l'évaporation rapide des solvants, (2) l'équilibre entre l'eau atmosphérique (humidité relative) et celle présente dans le film, (3) la formation et la stabilisation de la mésophase hybride et (4) la consolidation du réseau inorganique via la

Chapitre 1

condensation étendue des espèces inorganiques. Une fois le substrat retiré de la solution, un film liquide d'une épaisseur voisine de 1 micron le recouvre. L'évaporation ultérieure des solvants, de l'eau et de HCl concentrent le film en espèces non-volatiles (intermédiaires inorganiques, tensioactifs par exemple). A cette étape, le film s'apparente à une phase hybride organique-inorganique cristal-liquide visqueuse caractérisée par des intermédiaires inorganiques peu ou non condensés et des agrégats micellaires faiblement méso-organisés. Cet état métastable est alors très sensible à de faibles variations à l'intérieur du film dues à l'évaporation des solvants et à l'équilibre entre l'eau atmosphérique et celle dans le film. Ces deux phénomènes influencent à la fois la méso-organisation des tensioactifs et la condensation des espèces inorganiques. Par exemple, les tensioactifs possédant un fort contraste hydrophile-hydrophobe entre les deux blocs (KLE, PS-PEO, PIB-PEO, PI-PEO ...) présentent une cmc très faible et ce même dans les solvants comme l'éthanol se trouvant donc déjà sous forme micellaire dans le sol initial [190] [191]. Dans ce cas, l'évaporation induit uniquement l'empilement des micelles selon une phase cubique centrée $Im3m$, simplifiant ainsi le mécanisme d'auto-assemblage. Ces tensioactifs engendrent aussi des pores plus grands et une épaisseur de paroi plus importante qui stabilise la mésostructure durant le traitement thermique [168]. A contrario, dans le cas des tensioactifs commerciaux, comme les Pluronic® or Brij®, qui présentent un plus faible contraste hydrophile/hydrophobe, les micelles commencent à se former durant ou après la phase d'évaporation. Dans ce cas, une mésophase faiblement organisée contenant des agrégats de tensioactifs, les intermédiaires inorganiques, des protons et de l'eau apparaît en premier [192]. La présence de solvants et le faible taux de condensation des espèces inorganiques rendent cette mésophase assez flexible pour être modifiée par l'atmosphère environnante [155]. Une haute quantité d'eau dans le film issue de l'équilibre avec l'atmosphère environnante (haute humidité relative), va permettre de générer des mésophases hautement organisées. Cette humidité relative importante accélère le lent réarrangement des copolymères à blocs de masse molaire élevée. Cette étape où le système est suffisamment flexible pour subir des modifications et où sa composition est en équilibre avec celle de l'atmosphère environnante s'appelle le "Tunable Steady State" [152]. A cette étape, toute modification de la composition atmosphérique se traduit par des modifications plus ou moins importantes dans la mésophase hybride (figure 23). Par exemple, il est habituellement observé qu'une haute humidité relative dans la chambre étanche du dip-

coater favorise les mésophases à haute courbure (phase cubique) grâce à une augmentation du volume de la partie hydrophile des micelles. Des atmosphères plutôt sèches (faible humidité relative) empêchent le réarrangement des tensioactifs et conduit à des phases faiblement organisées de type vermiculaire qui sont figées par la condensation des espèces inorganiques [156]. En résumé, la structure finale de la mésophase hybride dépend à la fois des paramètres chimiques et des conditions physiques de dépôt (rapport molaire tensioactifs/précurseurs inorganiques, état de condensation des précurseurs inorganiques et humidité relative durant la phase de séchage - figure 23)

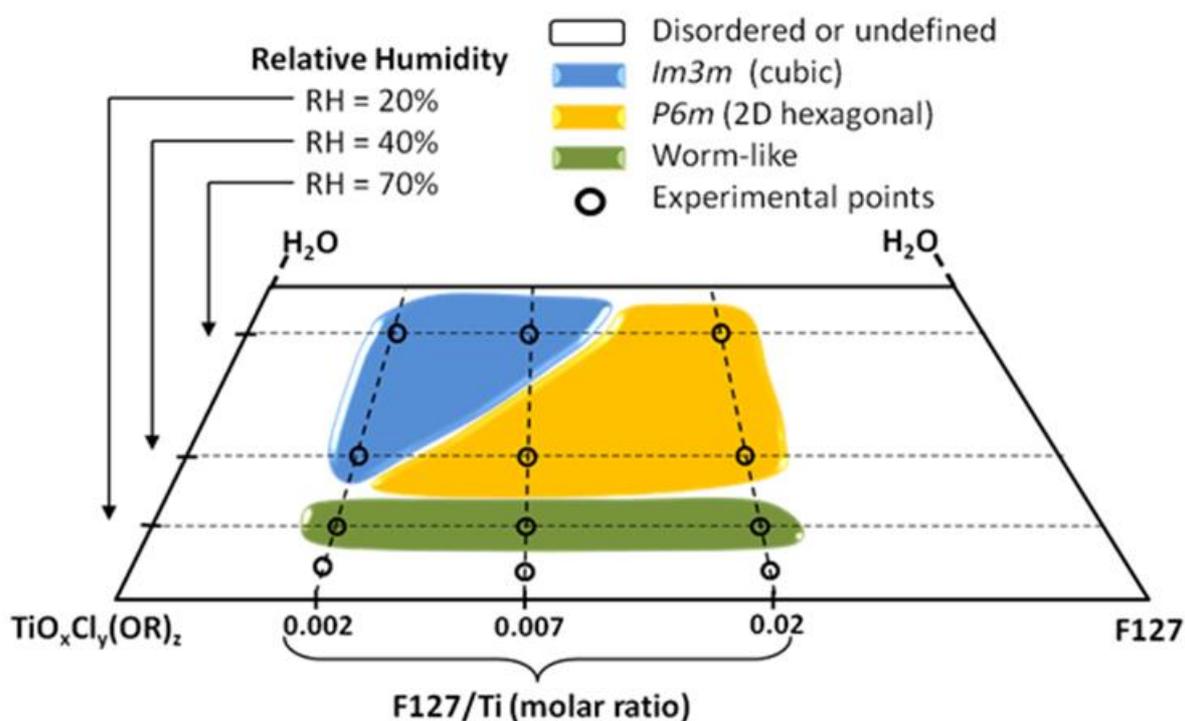


Figure 23: Diagramme de texture lors de la période d'évaporation/séchage ("tunable steady state") dépendant de paramètres chimiques (composition et état de condensation des précurseurs de TiO_2) et physiques (humidité relative), établi pour le système F127/ $\text{TiO}_x\text{Cl}_y(\text{OR})_z/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ [152].

2.3 Le post-traitement

Avant l'étape de calcination, les films mésostructurés doivent subir un post-traitement afin d'éviter l'effondrement de la mésostructure lors de l'élimination du tensioactif. Les post-traitements impliquent généralement un vieillissement en atmosphère humide et/ou en température afin de parfaire à la fois le réarrangement de la phase tensioactive et la condensation du réseau inorganique. Habituellement, le vieillissement en atmosphère contrôlée est réalisé à une humidité intermédiaire (50 %). En effet, un traitement à plus haute humidité (une heure à 70 %) se traduit par une détérioration progressive de la

Chapitre 1

mésosstructure [193]. Une fois le réarrangement optimisé, un lent et progressif traitement thermique à température modérée est ensuite réalisé [194] [195]. Cette étape contribue à la fois à augmenter le taux de condensation du réseau inorganique et à limiter la microporosité inhérente à l'utilisation de tensioactifs comportant des chaînes PEO [196]. Cependant, ces traitements, bien que nécessaires, sont chronophages et des traitements plus courts sont requis surtout lors de l'élaboration de multicouches. Récemment, deux solutions permettant de réduire le temps de ces post-traitements ont été reportées. La première se résume à un simple traitement "flash" à 500°C pendant 5 minutes une fois le film déposé [183,184]. Toutefois, ce traitement a été réalisé sur des films obtenus à partir de solutions purement aqueuse, en utilisant le régime capillaire et en température (40-80°C), ce qui tendrait à favoriser à la fois une condensation suffisante et efficace du réseau inorganique tout en laissant le temps à la phase tensioactive de s'organiser. La seconde solution est basée sur l'observation suivante [146]: lors du traitement à une humidité modérée, les inhibiteurs acides (H^+) sont progressivement éliminés du film facilitant donc la condensation des précurseurs de TiO_2 et consolidant donc le réseau inorganique ; de plus l'augmentation de la quantité d'eau dans le film fournit au système les conditions nécessaires au réarrangement des tensioactifs en une mésophase hautement ordonnée [156]. Cela signifie qu'il doit exister un traitement optimal impliquant humidité relative, température et vieillissement. En jouant sur ces trois paramètres (HR = 70 %, $t = 34^\circ C$ et vieillissement de 10 minutes), des films mésoporeux hautement organisés ont été obtenus après une étape de calcination à 500°C pendant 10 minutes.

2.4 Le traitement thermique

L'objectif de cette étape est triple : (i) finaliser la consolidation du réseau inorganique, (ii) éliminer la phase tensioactive et (iii) induire la cristallisation du réseau inorganique. Si on se focalise sur le système F127/ TiO_2 qui a été particulièrement bien étudié et décrit les 3 étapes se produisant durant le traitement thermique sont les suivantes [197]: (i) à faibles températures ($< 200^\circ C$), la condensation étendue des espèces inorganiques et l'évaporation des espèces volatiles encore présentes dans le film favorisent la consolidation du réseau inorganique, (ii) la décomposition des tensioactifs qui se produit à température relativement modérée (250-300°C) permet la libération de la porosité, (iii) à plus hautes températures ($>$

Chapitre 1

300°C), la cristallisation commence via un processus de nucléation-croissance suivi par une étape de frittage diffus si le film est maintenu à haute température pendant un temps suffisamment long. De façon général, pour obtenir une mésostructure hautement organisée, la nucléation doit être homogène et rapide en même temps que le frittage diffus doit être évité. Il a été aussi observé que la présence d'une surface élevée associée à de fines parois inorganiques tend à retarder le processus de cristallisation et à stabiliser des phases métastables. Là encore, plusieurs facteurs peuvent influencer le phénomène de cristallisation. Bass et al. ont en effet observé une diminution de la température de cristallisation en diminuant la vitesse de chauffage ou en réalisant le traitement thermique en présence de vapeur d'eau [197]. Dans ce dernier cas, l'eau permettrait de faciliter la nucléation de l'anatase par un réarrangement de la structure amorphe [198] [199]. Dans ce cas-là, une augmentation du nombre de sites de nucléation pourrait augmenter la vitesse de cristallisation tout en préservant une faible taille de cristallites ce qui peut s'avérer bénéfique pour la mésostructure puisque la croissance des cristallites se fait au détriment de la mésostructure. Un autre aspect qui peut se révéler néfaste à la cristallisation est lié à la nature chimique et cristalline du substrat. En effet, il a été observé que la cristallisation du TiO_2 est retardée lorsque les films sont déposés sur du verre, du FTO ou de l'ITO alors que sur du silicium, la cristallisation est nette se produisant à des températures 100 à 150°C plus faibles [200,201]. Ces observations sont probablement dues à la diffusion d'espèces depuis le substrat (des fondants du substrat comme Na^+) vers le film, phénomènes favorisés par des hautes températures et une faible épaisseur des films mésostructurés. Cette diffusion d'espèces pourrait conduire à des domaines amorphes contenant des "fondants" entre les cristallites d'anatase, gênant par la même la complète cristallisation du film [198]. Pour réduire une telle diffusion, les substrats peuvent être préalablement traités avant le dépôt du film mésostructuré. Deux types de traitements ont été reportés : (i) un traitement acide pour les substrats en verre permettant l'échange des fondants (Na^+) par de protons [202]; (ii) un traitement plus universel consistant en un dépôt d'une couche dense (SiO_2 ou TiO_2) jouant le rôle de couche barrière à la diffusion des espèces du substrat [203] [204].

Cette description détaillée de l'EISA n'a pu être réalisée que par l'utilisation d'analyse in-situ permettant d'analyser finement certaines étapes : l'auto-assemblage [205], le pré-

Chapitre 1

traitement et le traitement thermique [206]. Ces techniques in-situ comprenaient notamment :

- La diffusion des rayons X aux petits angles, 2D-SAXS, en transmission couplée à l'interférométrie permettant de suivre la formation de la mésophase hybride lors de la phase d'évaporation et d'étudier l'influence de l'humidité relative et de la température sur l'auto-assemblage [156].
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FT-IR, permettant le suivi des cinétiques des processus chimiques lors de la phase d'auto-assemblage [205].
- La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante, 2D-GISAXS, couplée à la diffusion des rayons X aux grands angles, WAXS, permettant le suivi de la mésostructure et de la cristallisation des parois inorganiques en fonction de la température [168].
- L'ellipsométrie environnementale et la thermoellipsométrie permettant de suivre l'influence de la température et de l'humidité relative sur la consolidation du réseau ainsi que sur la cristallisation [146].

Il est à noter que l'une des problématiques principales lors de la caractérisation des films minces est liée à la très faible quantité de matière (entre 10 and 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) à analyser, ce qui nécessite l'emploi d'un certain nombre de techniques spécifiques et sensibles qui seront développées en annexe 5 (figure 24) [146].

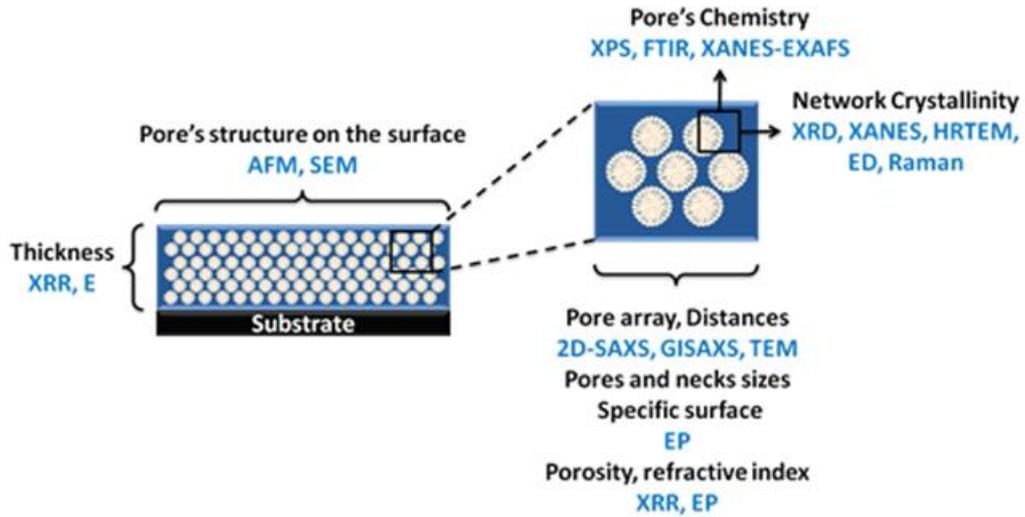


Figure 24 : Techniques de caractérisation les plus communément utilisées et les informations accessibles. AFM Atomic Force Microscopy, E Ellispometry, ED Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EP Ellipsometric porosimetry, EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure, FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, GISAXS Grazing-incidence small-angle X-ray scattering, HRTEM High-resolution transmission electron microscopy, SEM Scanning Electron Microscopy, 2D-SAXS 2D Small Angle X-Ray Scattering, XANES X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy, XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, XRD X-Ray Diffraction, XRR X-Ray Reflectometry) [146].

Chapitre 2 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films mésoporeux de TiO₂

Chapitre 2

Pour une meilleure compréhension de ce chapitre, une brève description des films mésostructurés F127 /TiO₂ sera tout d'abord abordée en introduction de ce chapitre. Nous décrirons ensuite notre approche pour réaliser des films multicouches bien cristallisés et caractériserons leur mésostructure et leur activité photocatalytique.

A l'issue de ce chapitre, le choix de la méthode de synthèse et du nombre de couches pourra être réalisé pour une activité photocatalytique optimale.

1 Introduction bibliographique sur les films mésostructurés :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'élaboration d'un film mésostructuré commence par le dépôt d'un film liquide sur le substrat. L'évaporation des espèces non-volatiles (éthanol, H₂O et HCl) associée au drainage du liquide excédentaire dans une moindre mesure conduit à un amincissement du film et à une augmentation de la concentration en espèces non volatiles (intermédiaires réactionnels de TiO₂ et F127). Cette augmentation de concentration engendre la formation d'agrégats micellaires mal définis de F127 entourés d'espèces inorganiques peu condensées. Une augmentation de l'humidité relative va permettre à la fois de mieux organiser la phase micellaire (obtention d'une phase cubique centrée Im3m) et générer des espèces inorganiques plus réactives vis à vis des réactions d'hydrolyse-condensation (élimination des inhibiteurs acides H⁺). Après une période de vieillissement, le film subit une contraction unidirectionnelle perpendiculaire substrat due partiellement au séchage (élimination d'espèces volatiles résiduelles) mais surtout à la condensation des espèces inorganiques.

Cette première phase est alors suivie d'une phase de vieillissement où l'atmosphère et la température sont soigneusement contrôlées, afin de parfaire, dans les meilleures conditions possibles, la condensation du réseau inorganique tout en préservant une méso-organisation hautement ordonnée. Jusqu'en 2012, ces traitements étaient plus longs et fastidieux puisque le traitement classique comportait de nombreuses étapes :

- En 2003, un premier vieillissement de 48 h à température ambiante et à une humidité relative de 50 % suivi de traitements thermiques de 24 h à 60°C puis 100°C et enfin 130°C [156].

Chapitre 2

- En 2006 : un vieillissement de 24 h à température ambiante et à une humidité relative de 30 % suivi d'un traitement thermique à 300°C conduisant à l'ouverture de la porosité [195].
- En 2006-2007, un premier vieillissement de 24 h à température ambiante et à une humidité relative de 50 % suivi de traitements thermiques de 24 h à 60°C puis 130°C et enfin d'un dernier traitement thermique à 200°C pendant 2 à 10 h, ce vieillissement ayant été optimisé pour les systèmes multicouches [186].
- En 2012, l'étape de vieillissement s'est singulièrement simplifiée et raccourcie, se limitant à un traitement à 70 % d'humidité relative et à 34°C pendant 10 minutes [146].

Une fois cette phase de vieillissement terminée, les étapes d'élimination du tensioactif (ouverture de la porosité) et de cristallisation du réseau de TiO_2 peuvent être envisagées. Là encore, un optimum est à rechercher entre la mésostructure (organisation structurale à l'échelle mésoscopique), la mésoporosité (notion impliquant les caractéristiques texturales du matériau telles que le volume poreux, la surface spécifique, la taille des pores et la distribution de la taille des pores) et la cristallisation du réseau inorganique; chacune de ses trois caractéristiques étant accessibles via des techniques séparées mais complémentaires (la mésostructure étant caractérisée par le 2D-GISAXS et le TEM, la cristallisation par le WAXS et le HR-TEM, et, la mésoporosité par l'ellipsoporosimétrie (cf annexes). Si on se penche sur les observations mésostructure *versus* cristallisation (Figure 59), des analyses *in situ* 2D-GISAXS/WAXS ont permis les observations suivantes : à 100°C, la mésostructure s'apparente à une structure cubique centrée légèrement contractée selon la direction normale au substrat à savoir [110]. Durant le traitement thermique, cette contraction s'amplifie et modifie la mésostructure par fusion des pores dans la direction [111] lors du processus de frittage diffus conduisant alors une mésostructure de type "grid-like" (Figure 59). Cette fusion s'explique par la présence de cristallites de faibles tailles formées préférentiellement entre les pores notés X et Y sur la **Figure 25**, l'augmentation de température provoquant alors leur migration vers des cristallites de taille plus importante.

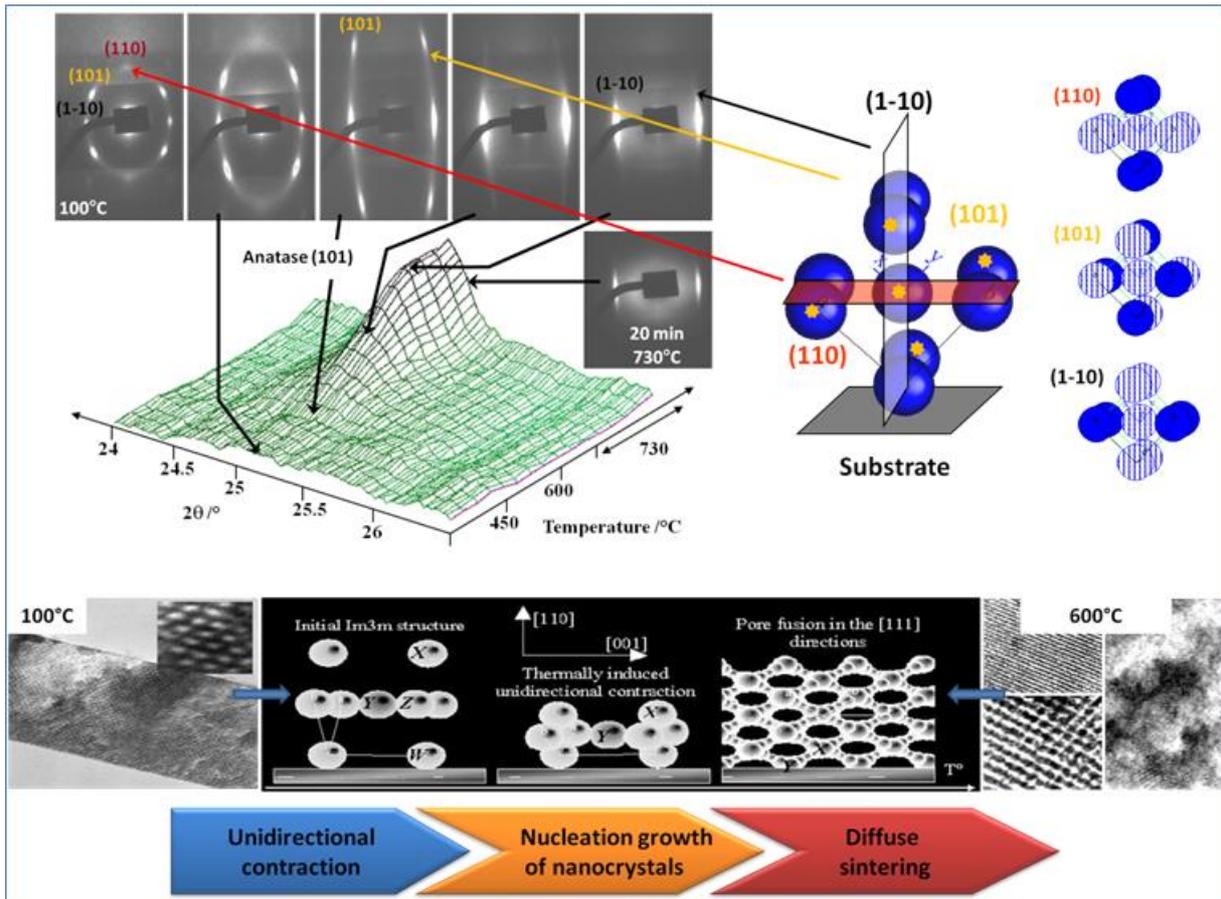


Figure 25 : Evolution de la mésostructure et de la cristallisation du réseau inorganique au cours du traitement thermique (système F127/TiO₂) [156].

D'un point de vue de la mésoporosité (**Figure 26**), seulement une fraction de la porosité semble ouverte à 300°C, ce qui peut s'expliquer par une organisation de pores discrets de taille bien définie mais non encore parfaitement interconnectés. La génération de cristallites de TiO₂ anatase et le phénomène de fusion des pores par frittage diffus provoquent alors l'ouverture complète de la mésoporosité qui s'accompagne aussi par une augmentation de la taille des pores, ces derniers demeurant tous du même diamètre (10 nm). Cependant, un frittage diffus excessif se traduira par une augmentation de la taille des cristallites (de 7,5 nm à 600°C à 17,5 nm à 800°C) provoquant alors une diminution de la porosité et une augmentation de la taille des pores.

Chapitre 2

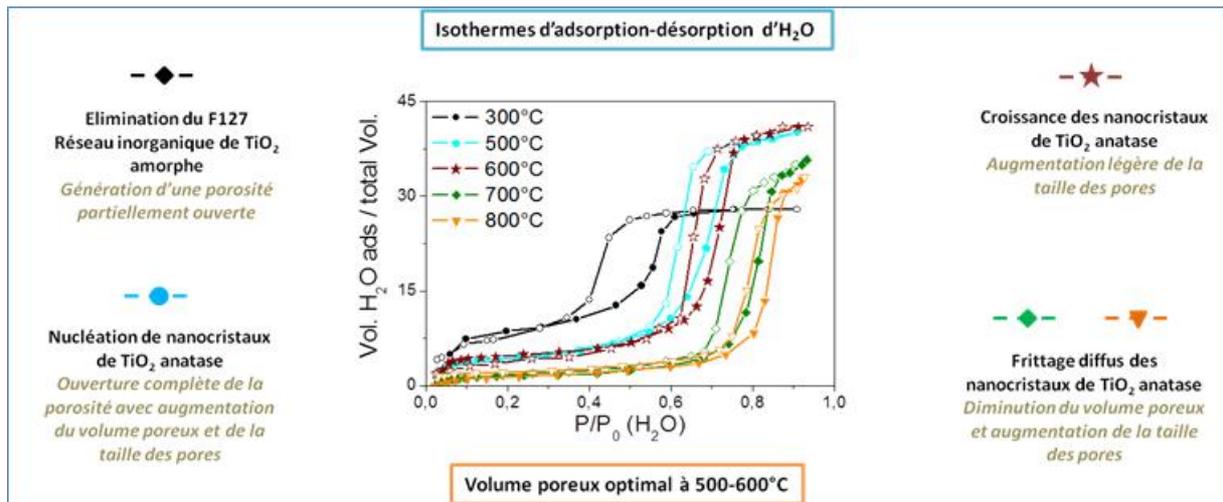


Figure 26 : Evolution de la mésoporosité au cours du traitement thermique (système F127/TiO₂) [195].

Il est aussi important de noter que les films mésostructurés de TiO₂ sont en général minces (200 nm en moyenne) présentant ainsi une faible quantité de matière. Il sera donc préférable d'avoir des couches plus épaisses pour mesurer aisément l'activité photocatalytique ainsi que l'efficacité photonique de ces films. Ainsi, hormis l'étude portant sur le dopage des films mésostructurés de TiO₂, une autre étude sera dédiée au système multi-couches mésostructurées de TiO₂.

Plusieurs études portant sur la synthèse de multicouches mésoporeuses de TiO₂ cristallisés ont été reportés [207] [208] [209] [184][186]. Cependant, les films issus de certaines de ces études ne présentent pas de caractérisations satisfaisantes de la mésostructure qui semblerait plus correspondre à une structure vermiculaire plutôt qu'à une mésostructure parfaitement bien définie [178-181]. Parmi les deux autres stratégies restantes, celle développée par Krins *et al.* (régime capillaire et voie purement aqueuse) ne nous a pas permis d'obtenir des films homogènes et de qualité optique satisfaisante [184]. L'objectif étant d'étudier la photoréactivité de ces films, une bonne qualité optique était nécessaire. Nous avons donc utilisé la procédure détaillée par Sakatani *et al.* pour obtenir des films mésostructurés de bonne qualité optique, de structure "grid-like" avec un réseau de TiO₂ anatase [195]. Puis, nous avons tenté d'augmenter l'épaisseur de ces films en synthétisant des films multicouches en s'inspirant par la stratégie développée par le groupe de Soler-Illia [189] [186] [187].

Chapitre 2

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration et la caractérisation des films mésostructurés en monocouche et bicouches. Nous allons ensuite étudier l'activité photocatalytique de ces films à différents interfaces : solide-solide, solide-liquide et solide-gaz. Enfin, l'effet de l'épaisseur sur les propriétés photocatalytiques de ces films sera également étudié.

2 Synthèse et caractérisations :

2.1 Synthèse:

Les films monocouche sont déposés par dip-coating (décrit dans annexe 1.1) à partir d'une solution contenant le précurseur inorganique TiCl_4 , l'éthanol, l'eau et l'agent texturant F127.

Mode opératoire :

Le sol initial est obtenu en mélangeant, dans l'ordre, 4,2 g de la solution TiCl_4 / 5 EtOH (0,01 mol), 16,125 g d'éthanol, 0,695 g de F127 et 1,8 g d'eau (0,1 mol), la composition molaire de cette solution étant la suivante : 1 Ti / 0,005 F127 / 10 H_2O / 40 EtOH. Le choix de cette composition et des traitements ultérieurs permettent d'obtenir une structure de type "grid-like". Cette structure, qui résulte d'un bon compromis entre cristallisation du réseau inorganique et conservation d'une mésoporosité importante, présente en effet les meilleures propriétés photocatalytiques (décomposition du bleu de méthylène et de l'acide laurique - irradiation à 365 nm) [195]. La solution est ensuite agitée pendant 30 minutes à température ambiante. On obtient ainsi une solution transparente, homogène et stable.

Le dépôt du sol permettant l'obtention des films monocouche à base de TiO_2 se fait à une humidité de 15%. Après disparition des franges d'interférences, l'humidité est augmentée à 70% pendant 5 min. La vitesse de retrait est de 2,8 cm / min. Au début de ce travail, les films ainsi synthétisés étaient placés pendant 24h à température ambiante dans un dessiccateur, contenant une solution saturée de NaCl permettant de maintenir une humidité relative de 80%. Après la publication de l'étude réalisée par Solar-Illia et al. en 2012, le protocole a été légèrement modifié [146]. L'étape de vieillissement a été réduite à 10 min à 34°C toujours dans un dessiccateur à 80 % d'humidité relative. Le film ainsi déposé est traité

Chapitre 2

thermiquement dans un four sous air à 300°C pendant 3h puis calciné à 500°C pendant 10 min pour obtenir un film cristallisé et mésoporeux.

Par ailleurs, pour augmenter l'épaisseur de ces films, nous avons testé plusieurs possibilités pour obtenir des films multicouches:

2.1.1 Dépôt de multicouches après cristallisation :

D'après la littérature, plusieurs équipes élaborent des films multicouches en utilisant la méthode dite « layer by layer » qui consiste à cristalliser une monocouche avant de déposer une deuxième puis une troisième, etc [210][187][207]. Dans un premier temps cette méthode a été testée, une monocouche de TiO₂ texturée par F127 a été déposée puis a subi un traitement thermique. Une deuxième couche a été déposée dans les mêmes conditions. D'après les analyses ellipsométriques réalisées sur ces films, il s'est avéré que l'indice de réfraction a augmenté considérablement avec le nombre de couches : il est passé de 1,65 à 1,85. Ce qui tendrait à prouver que le film a subi une densification. Ce résultat a été conforté par l'analyse GISAXS des films multicouches. Le film monocouche présente des tâches de diffraction caractéristiques d'une structure grid-like (Figure 27-a), tandis que le film multicouches ne présente pas de tâches de diffraction nettes avec la présence d'un anneau de diffusion caractéristique d'une structure vermiculaire (Figure 27-b). La densification et la désorganisation des films peuvent être due, respectivement à la pénétration partielle des couches supérieures dans la porosité des couches inférieures poreuses déjà traitées thermiquement ainsi qu'à une méso-organisation moins bien ordonnées des couches supérieures engendrée par la présence d'une sous-couche poreuse perturbant les phénomènes d'évaporation (existence de 2 interfaces air-film liquide dont une confinée).

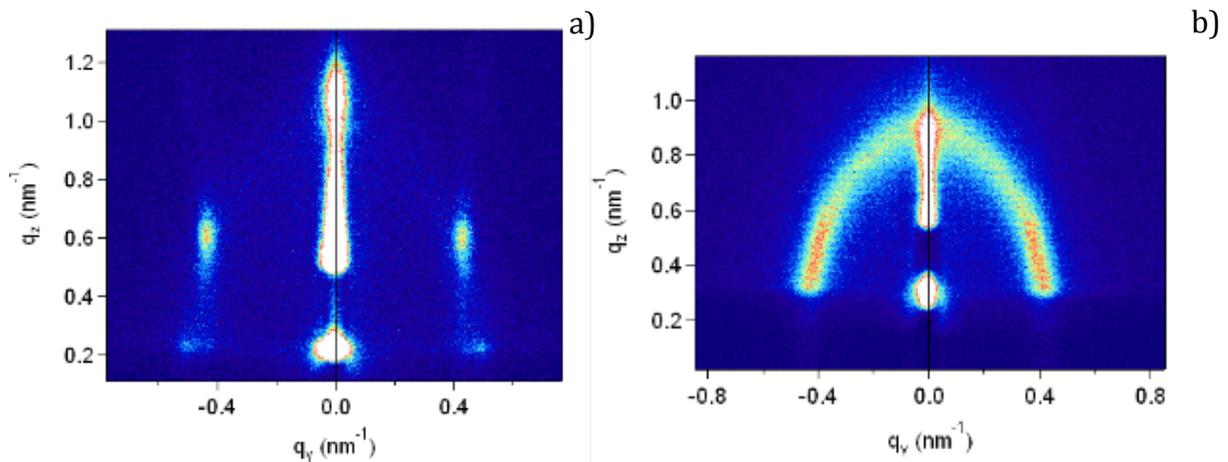


Figure 27: Clichés GISAX des films a) monocouche et b) bicouches synthétisés par la méthode layer-by-layer

2.1.2 Dépôt de multicouches avant cristallisation :

Un autre procédé a alors été testé, consistant à déposer d'abord une monocouche comme précédemment décrit puis stabilisée à 34°C pendant 10 min dans une atmosphère humide (HR=80%) (Figure 28). Le film est ensuite placé dans une étuve à 130°C pendant 2h. Cette étape permet de consolider les murs inorganiques sans pour autant libérer le tensioactif. Le choix s'est porté sur une température de 130°C et une durée de traitement de 2 h après avoir essayé une gamme de température allant de 120 à 150°C (pendant une gamme de durée de traitement allant de 1 à 3h). Cette étape peut être renouvelée et permet l'obtention de films tri-couches qui présentent une bonne organisation des pores après traitement thermique 300°C pendant 3h puis à 500°C pendant 10 min.

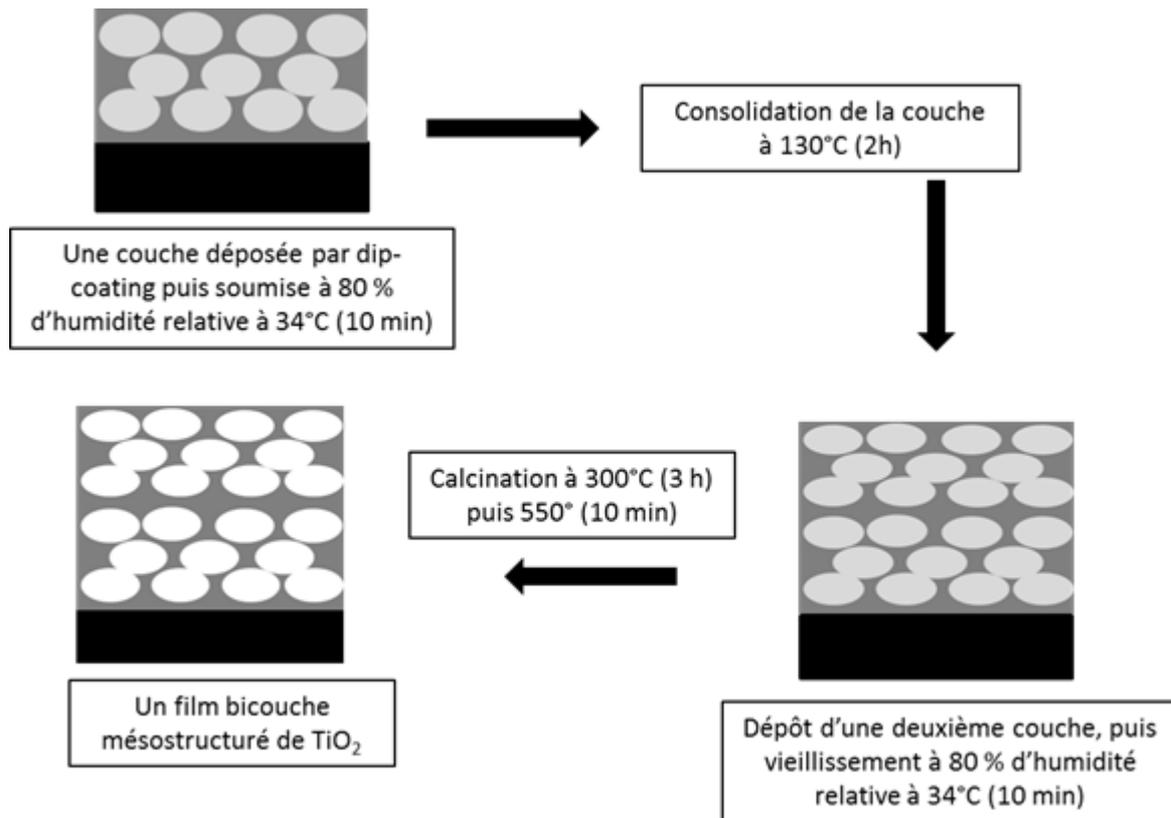


Figure 28 : Organigramme de synthèse des films épais de TiO_2 mésoporeux

L'analyse GISAXS d'un film tri-couches est présentée Figure 29. Le cliché présente des tâches de diffraction moins nettes que pour le film monocouche ce qui peut s'expliquer par une plus grande contraction du réseau lors du traitement thermique [205]. Cette méthode de synthèse permet donc de préparer des films multicouches présentant une meilleure méso-organisation que la méthode précédente.

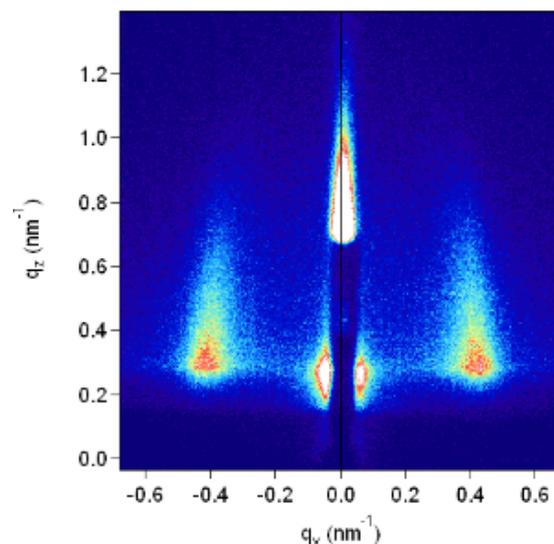


Figure 29: Cliché GISAX du film tri-couches de TiO_2 synthétisé par la méthode 2 et traité à 550°C .

Cette méthode de préparation est cependant limitée à l'obtention de films tri-couches. Le cliché MEB présenté dans la figure 4, nous montrent que dès le dépôt d'une 4^{ème} couche, des craquelures / fissures sont apparues à la surface des films (Figure 30), ce qui n'est pas le cas des films monocouche, bicouches et tri-couches (dont les clichés MEB seront présentés dans paragraphe 2.5).

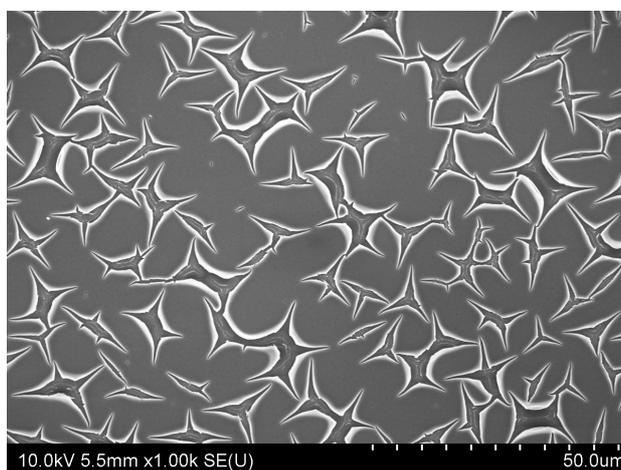


Figure 30: Clichés MEB du film composé de 4 couches de TiO_2 après traitement thermique

Dans ce qui suit nous allons étudier les propriétés optiques et morphologiques des films monocouche, bicouches et tri-couches des films mésoporeux de TiO_2 synthétisés par la deuxième méthode.

2.2 Epaisseur et indice de réfraction des films :

L'épaisseur et l'indice de réfraction sont mesurés indirectement par ellipsométrie. Ils sont définis à partir du modèle de Cauchy. La Figure 31 présente l'évolution de l'épaisseur des films TiO_2 en fonction du nombre de couches déposées. L'épaisseur des films monocouche est estimée à 200 ± 20 nm. L'épaisseur des films bicouches est de 350 ± 20 nm alors que celle des tri-couches est de 550 ± 20 nm. L'indice de réfraction ne varie pas énormément avec l'augmentation de nombres de couches, il se situe entre 1,65 et $1,75 \pm 0,05$ en allant de la monocouche à la tri-couche. On constate que l'augmentation du nombre de couches s'accompagne par une très légère densification des films ce qui se traduit par des indices de réfraction qui augmentent légèrement en fonction du nombre de couches déposées et qui confirme une interpénétration très limitée entre les différentes couches contrairement à la première stratégie de synthèse.

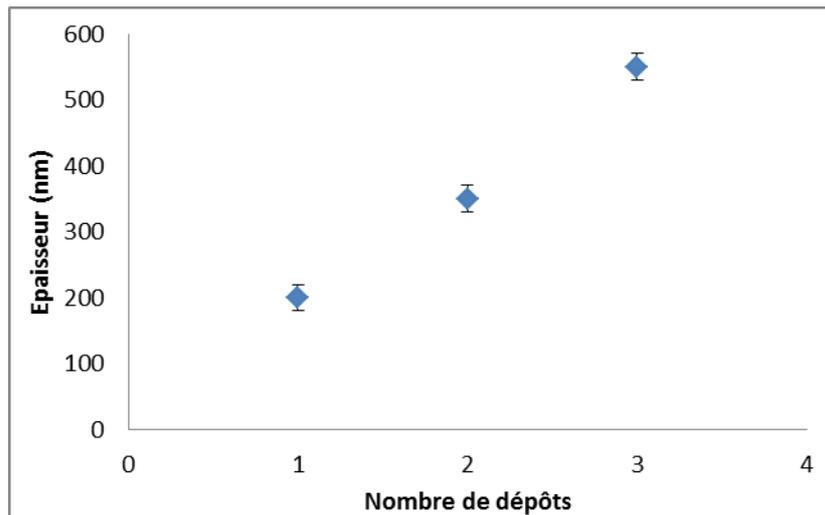


Figure 31 : Evolution de l'épaisseur des films TiO_2 en fonction du nombre de couches déposées

2.3 Microstructure des films :

La Figure 32 présente les diffractogrammes de rayons X des films monocouche, bicouches et tri-couches de TiO_2 traités à 550°C . Nous avons relevé la présence de larges raies à $2\theta = 25,4^\circ$ pour tous les films. Il s'agit du pic le plus intense caractéristique de la phase anatase et correspondant aux plans cristallographiques (101). Aucun autre pic relatif à la présence du rutile ou de la brookite n'a été observé. Compte tenu de la largeur du pic, on s'attend à avoir des petites tailles des cristallites de TiO_2 .

Chapitre 2

La Taille des cristallites est estimée en moyenne à 7,5 nm pour un film monocouche et à 8 nm pour des films bicouches et tri-couches, d'après la formule de Debye Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où D_{hkl} est la taille des cristallites selon la direction hkl , λ est la longueur d'onde du faisceau incident de la raie du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), k est le facteur dépendant de la forme des cristallites (0,9), β est la largeur à mi-hauteur de la raie expérimentale, θ est l'angle de Bragg de la raie hkl .

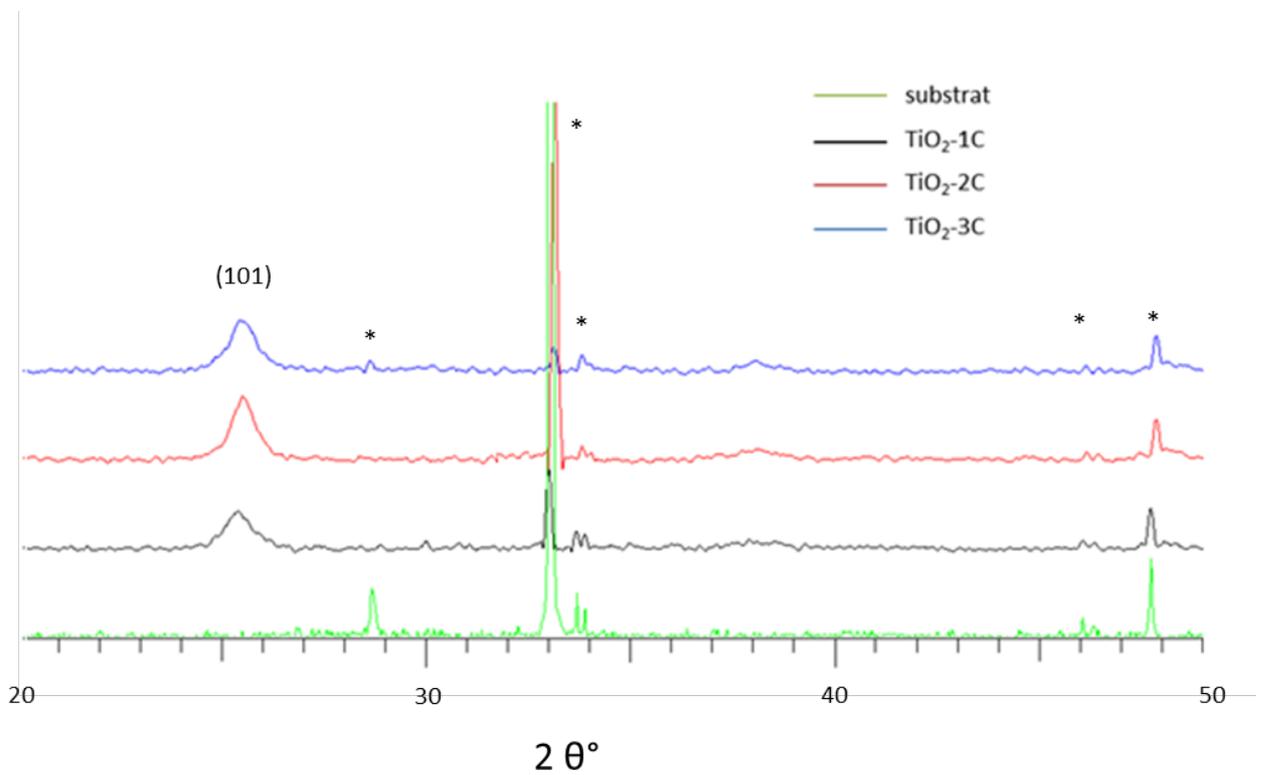


Figure 32 : Diffractogrammes des films multicouches de TiO_2 . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)

2.4 Mésostructure des films:

L'ellipso-porosimétrie et la microscopie électronique en transmission (TEM) ont été utilisées pour étudier la mésostructure des films de TiO_2 .

2.4.1 Ellipso-porosimétrie :

La Figure 33 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'eau des films monocouche, bicouches et tri-couches de TiO_2 . Ces isothermes sont de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux (classification IUPAC) [211]. En effet, aux faibles pressions partielles, l'adsorption d'eau est relativement faible, ce qui correspond à la formation d'une monocouche / multicouches d'eau. L'augmentation brutale du volume adsorbé est due à la condensation capillaire de l'eau dans les mésopores ; les pores de même diamètre se remplissent simultanément à une pression partielle située à $P_0/P = 0,7$ pour les monocouche, à $P_0/P = 0,6$ pour les bicouches et à $P_0/P = 0,75$ pour les tri-couches. Aux hautes pressions, il y a saturation du film en eau. Le film monocouche de TiO_2 possède une porosité d'environ $40 \pm 2 \%$. L'augmentation de l'épaisseur des films s'accompagnent d'une augmentation du volume poreux : dans le cas des films bicouches, le volume poreux est de $46 \pm 2\%$ tandis que la tri-couches présente un volume poreux plus faible estimé à $38 \pm 2 \%$.

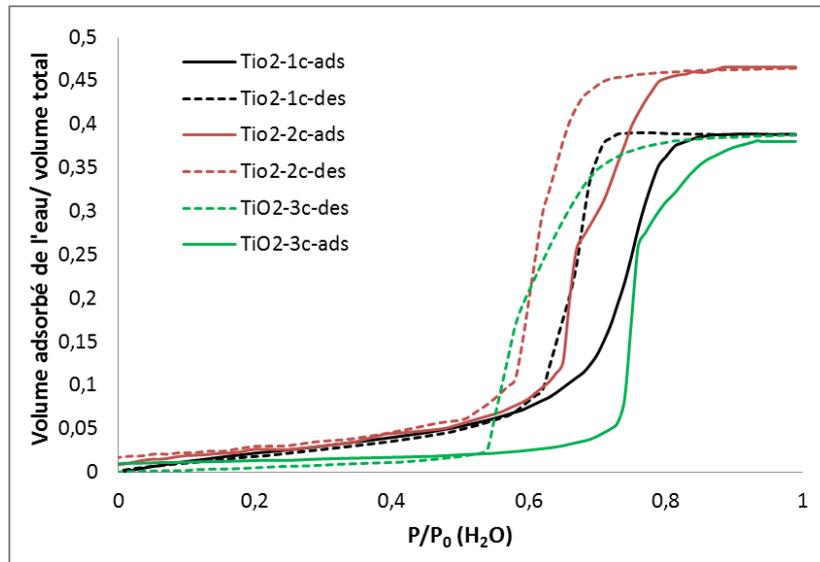


Figure 33: Isotherme d'absorption-désorption d'eau de films de TiO_2 monocouche, bicouches et tri-couches

La distribution de la taille des pores est calculée par la méthode BJH (Barrett, Joyner, et Halenda). La Figure 34 présente la distribution de taille des différents films monocouche, bicouches et tri-couches. Pour tous les films, la distribution de la taille des pores (PSD) présente un maximum à 5 nm. Toutefois, la PSD du film monocouche est plus étroite et se caractérise par deux maxima à 4 et 5 nm. Celle des films multicouches est plus large et se

Chapitre 2

caractérise par la présence de pores de plus grande taille. Nous obtenons un maximum de 6 nm pour la PSD des films bicouches et 8 nm pour les films tri-couches. Ainsi la méthode de synthèse des films multicouches permet de conserver une taille de pores maximale autour de 5 nm et de faire apparaître des pores de diamètres plus importants.

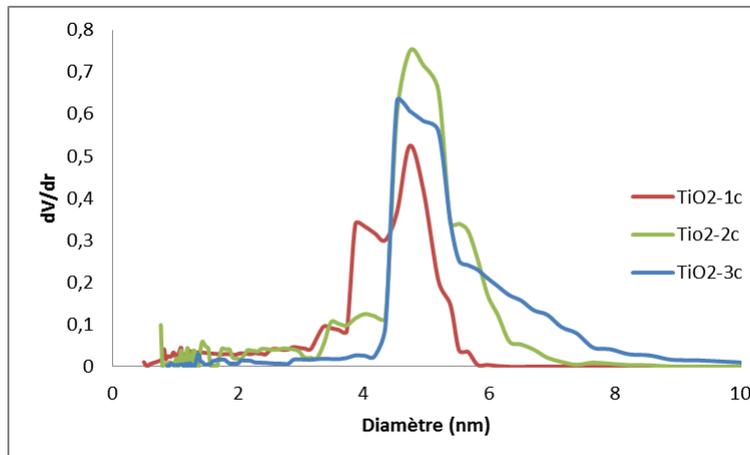


Figure 34 : Distribution de la taille des pores pour les films mésostructurés de TiO_2 en monocouche, bicouches et tri-couches

Il ressort de cette analyse plusieurs points intéressants. D'une part le volume poreux du système bicouches est plus important ce qui pourrait être imputable aux traitements des films en humidité et température et/ou à une résolubilisation partielle du tensioactif de la première couche dans le sol (ce qui expliquerait la présence de 2 tailles de pores proches). D'autre part, il semblerait donc que la mésostructure commence à s'effondrer partiellement à la troisième couche ce qui expliquerait à la fois une baisse du volume poreux et une augmentation de la taille des pores.

2.4.2 Microscopie électronique de transmission :

La Figure 35 représente les clichés TEM réalisés sur les films monocouche de TiO_2 pur. D'après ces clichés, on constate que les films monocouche de TiO_2 texturés par F127 présentent une structure mésoporeuse dite « grid-like » conforme à la littérature [156] [205]. La taille des pores est estimée à 5 nm, ce qui est en accord avec les travaux de Sakatani *et al.* [195] et confirme les analyses BJH précédentes.

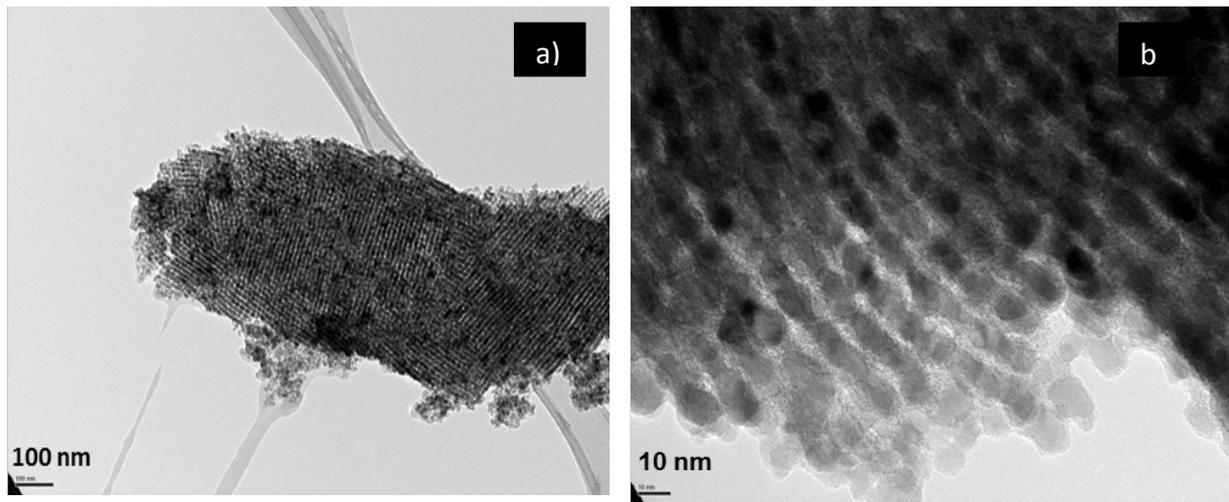


Figure 35: Clichés TEM de films monocouche de TiO_2 à différents grossissements (a-b).

2.5 Morphologie des films :

Nous nous sommes intéressés à la morphologie des films synthétisés pour mettre en évidence leur mésoporosité. La Figure 36 montre différents clichés MEB des films monocouche (a), bicouches (b), tri-couches (c) et une vue « en coupe transversale » de la bicouche pour évaluer son épaisseur (d).

D'une manière générale, toutes les images MEB (Figure 36-a, Figure 36-b et Figure 36-c) montrent que la surface des films monocouche, bicouches et tri-couches est dotée d'une porosité régulière donc accessible aux polluants. D'après le cliché (Figure 36-d), il semble que le dépôt soit homogène : il n'y a pas de limite visible entre les deux couches. Son épaisseur est estimée à environ 350 nm et a été confirmée par les mesures ellipsométriques.

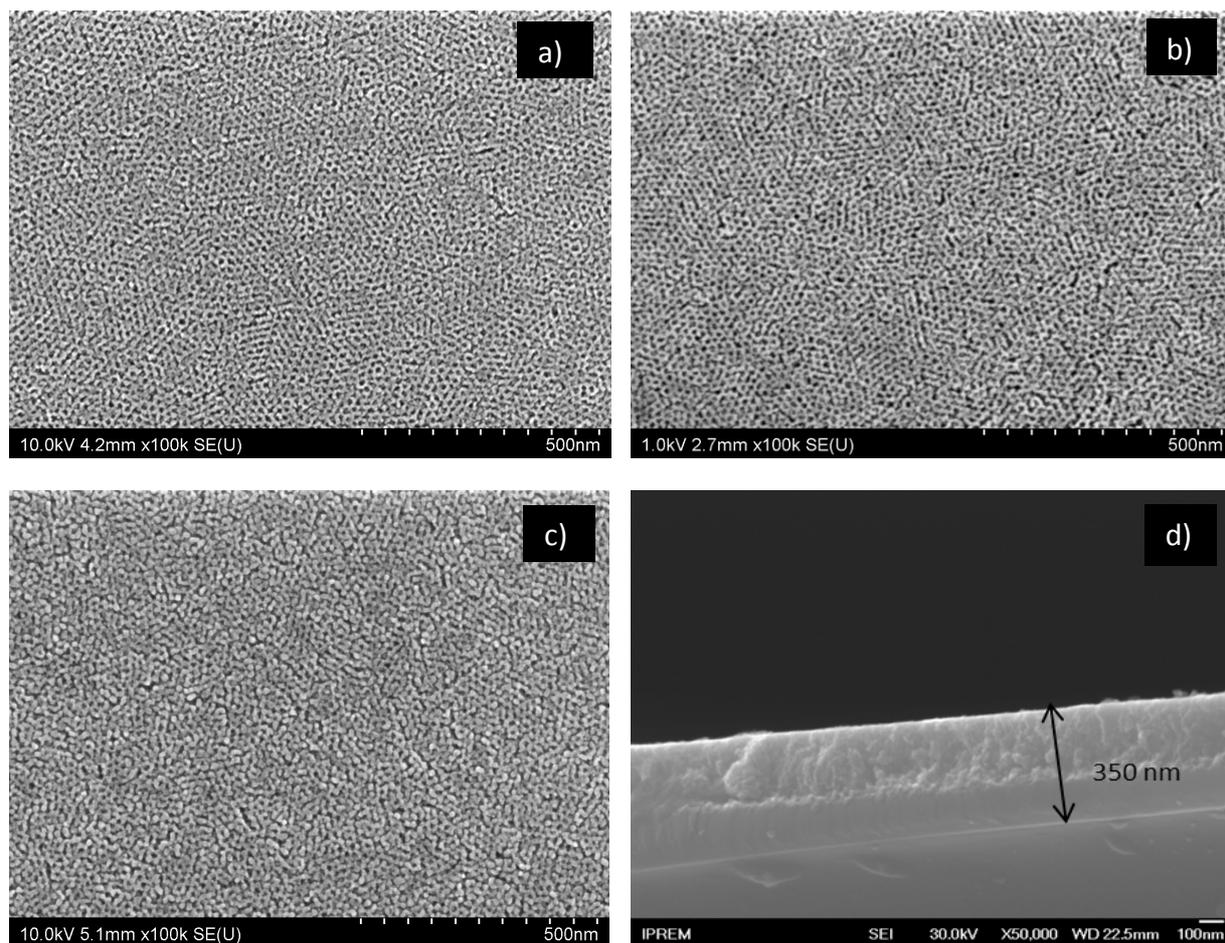


Figure 36: clichés MEB des films a) monocouche b) bicouche et c) tri-couche de TiO₂ d) vue en transversale de la bicouche de TiO₂.

2.6 Propriétés optiques des films:

Les spectres d'absorption des films monocouche et multicouche de TiO₂ ont été obtenus par spectroscopie UV-visible en mode réflexion diffuse. La Figure 37 présente les spectres $F(R)$ en fonction de la longueur d'onde pour les films synthétisés:

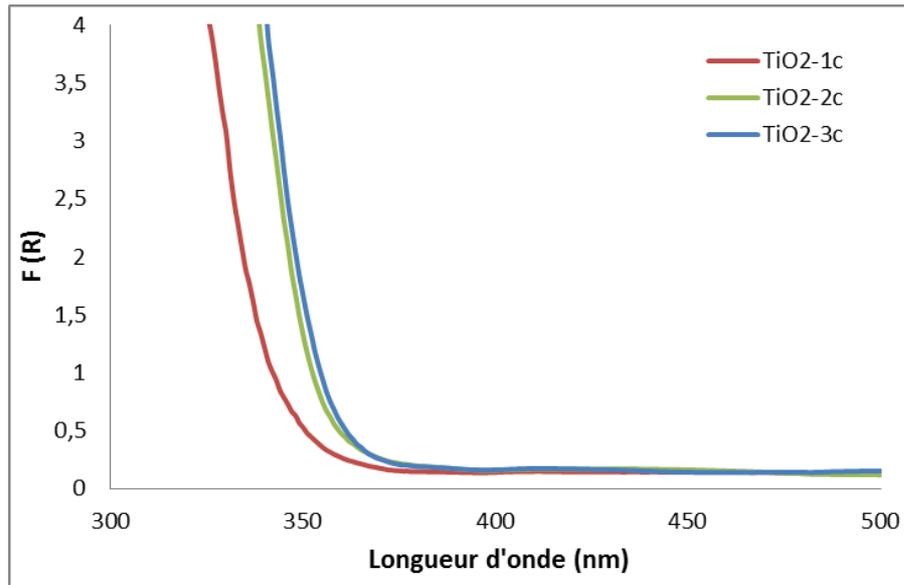


Figure 37: Spectres UV-visible des films multicouches de TiO₂

D'après la Figure **37**, on constate qu'il y a un déplacement du spectre de TiO₂ vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur du film augmente. En effet, la fonction F (R) du TiO₂ augmente de 0,3 à 0,35 puis à 0,36 à 365 nm pour les films monocouche, bicouches et tri-couches respectivement.

La Figure **38** présente les courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films multicouches. Ces courbes servent à déduire l'énergie de la bande interdite (voir annexe 6 pour une méthode de calcul bien détaillée). D'après la figure 38, on constate que l'énergie de la bande interdite diminue de 3,49 eV, correspondant à la monocouche de TiO₂, à 3,39 eV lorsqu'on passe à la bicouche et à 3,37 eV pour les tri-couches. Cette valeur est sensiblement plus élevée que pour l'anatase (3,2 eV). Ceci a déjà été observé par différents auteurs qui ont montré que l'énergie de la bande interdite avait des valeurs plus élevées avec des particules de faible taille, ce qui est notre cas [212][11].

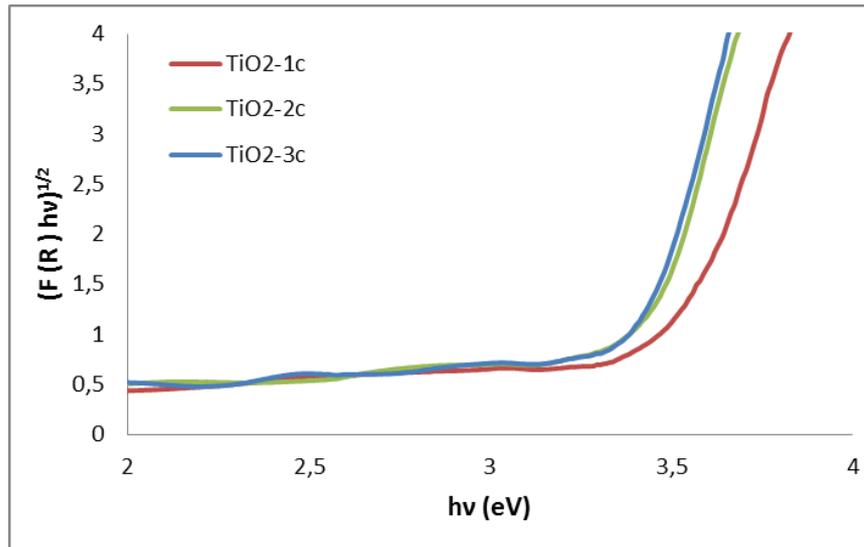


Figure 38 : Spectres présentant les courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films multicouches de TiO₂

2.7 Analyse XPS des films:

La surface des différents films de TiO₂ a été caractérisée par XPS afin de déterminer l'environnement chimique des éléments présents en surface et d'obtenir leur proportion relative.

Les analyses XPS montrent que le titane et l'oxygène sont présents à la surface de tous les films. Du chlore, de l'azote et du potassium ont également été détectés en très faible pourcentage atomique. Ces éléments proviennent d'une pollution de surface.

Il est important de noter que pour tous les spectres enregistrés, le carbone est omniprésent et à des teneurs non négligeables. Sa présence est due à la contamination de la surface des films toujours présente.

Le pic C 1s pour l'anatase et le rutile peut être décomposé en trois composantes : la composante principale située à 285,0 eV est caractéristique des atomes de carbone de contamination (liaison carbone-carbone), les deux autres composantes, de faibles intensités, situées à 286,6 eV et 289,1 eV sont respectivement associées aux atomes de carbone en environnement de type CO et CO₂.

La Figure 39 présente les différents spectres du pic de cœur Ti 2p des films monocouche et multicouches de TiO₂.

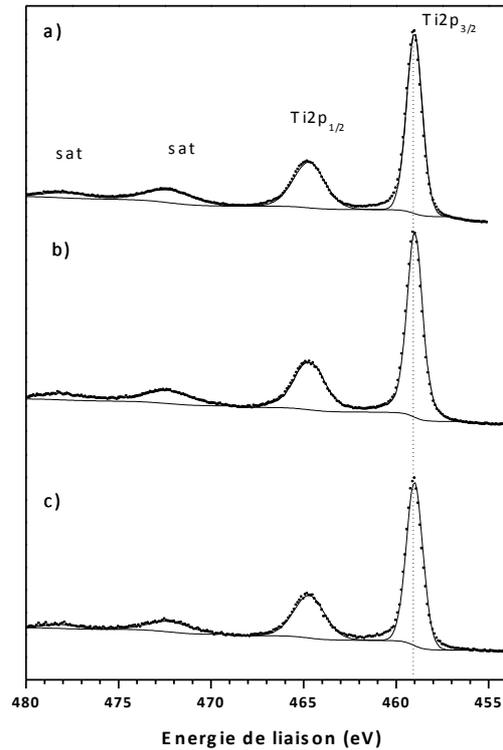


Figure 39 : Pics de Ti 2p des films a) monocouche b) bicouches et c) tri-couches

En raison du couplage spin-orbite, le pic de cœur 2p du titane est présent sous forme d'un doublet séparé par une énergie de 5,3 eV caractéristique des composantes Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$. Les énergies de liaison associées sont respectivement de 458,9 eV et 464,2 eV et sont représentatives des ions Ti^{4+} dans un environnement d'oxygéné de type TiO_6 . De plus, chaque pic principal des composantes Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ est accompagné d'un pic satellite situé à une énergie de liaison de 13 eV supérieure à celle du pic principal. D'après la littérature, ces énergies de liaison indiquent que le Ti^{4+} se trouve dans un environnement oxygéné de type TiO_6 [213][214].

Le pic O 1s est défini par deux composantes : la composante principale O_I , située à 530,1 eV, est associée à l'oxygène du réseau cristallin de l'oxyde et la composante secondaire O_{II} , localisé à 531,6 eV, correspond aux groupements hydroxyyles de surface (Figure 40).

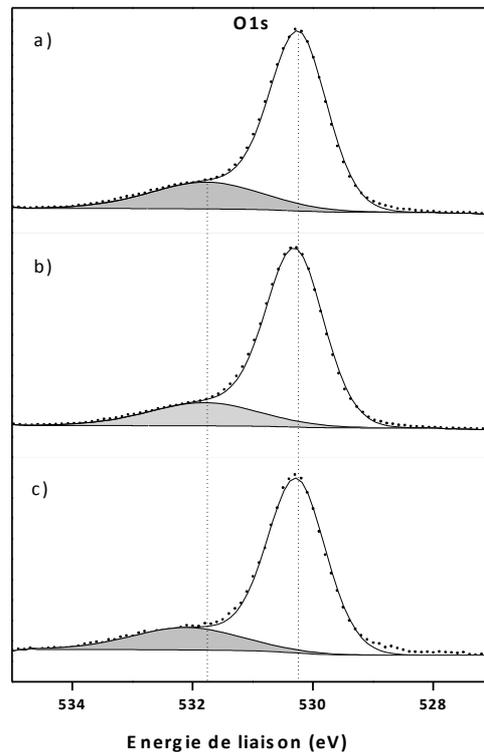


Figure 40 : Pic O 1s des films a) monocouche b) bicouches et c) tri-couches

Les pics Ti 2p et O 1s des trois oxydes sont très similaires, les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur des pics de cœur ne varient pas de manière significative. Les atomes de titane et d'oxygène conservent donc un environnement chimique identique. Le calcul du rapport O_I/Ti nous renseigne sur la stœchiométrie en oxygène et plus précisément l'éventuelle création de lacune d'oxygène. Les rapports O_{II}/Ti , quant à eux, permettent d'évaluer la teneur en groupements hydroxyles de surface.

D'après le tableau 3 on constate que le ratio O_I/Ti diminue sensiblement lorsqu'on passe d'un film mono à bi couches. Cet écart peut s'expliquer par la formation de lacunes d'oxygènes. Le ratio O_{II}/Ti , quant à lui, augmente avec l'augmentation du nombre de couches, ce qui témoigne d'une teneur en groupements hydroxyles plus élevée.

Chapitre 2

	Monocouche de TiO ₂			Bicouches de TiO ₂			Tri-couches de TiO ₂		
	E _L eV	FWHM (eV)	% at.	E _L eV	FWHM (eV)	% at.	E _L eV	FWHM (eV)	% at.
C 1s	285	1,4	17,7	285	1,4	11,8	285	1,5	11,6
	286,5	1,3	3,8	286,6	1,6	3,6	286,6	1,2	1,6
	289,3	1,5	4	289,1	1,5	1,1	289,1	1,5	2,4
Ti 2p _{3/2} Ti 2p _{1/2}	458,4 - 464,1	1,0-2,0	20,1	458,4 - 464,1	1,0-2,0	25,5	458,4 - 464,1	1,0-2,0	24,4
Satellites	471,8-477,4	3,0-2,8		471,8-477,4	3,0-3,1		471,6-477,4	2,6-2,1	
O 1s I	529,7	1,1	38,4	529,7	1,1	40,9	529,7	1	38,8
O 1s II	530,8	2	10,2	530,8	2,7	17	530,8	3,2	21
O _i /Ti	1,91			1,66			1,59		
	0,51			0,66			0,86		

Tableau 3: Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments de la surface des films TiO₂, et ratio O/Ti.

3 Propriétés photocatalytiques :

L'activité photocatalytique des films mésoporeux de TiO₂ a été évaluée par des tests de dégradation de différents polluants selon l'application visée. L'acide stéarique est utilisé pour étudier les propriétés autonettoyantes à l'interface solide-solide, tandis que le bleu de méthylène est utilisé en phase aqueuse, enfin l'acétone sert à étudier l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation des COV à l'interface solide-gaz.

3.1 Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-solide :

L'activité photocatalytique des films à base de TiO₂ a été évaluée à l'interface solide-solide en utilisant l'acide stéarique (dont la formule est présentée Figure 41). C'est le test le plus communément utilisé pour évaluer les propriétés autonettoyantes des vitres [215]. Le choix s'est porté sur l'acide stéarique pour différentes raisons :

- Il représente un modèle pour reproduire les salissures présentes sur les vitres
- Il est stable sous irradiation UV ou visible (cf annexe 2 paragraphe 2.2).
- Etant soluble dans des solvants volatils, chloroforme ou méthanol, il est facilement adsorbé à la surface des films après évaporation du chloroforme ou méthanol.

- Plusieurs techniques, (CG, ellipsométrie et IR) peuvent être utilisées pour suivre sa dégradation.

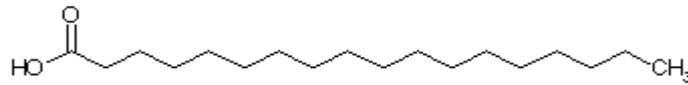


Figure 41 : Formule topologique de l'acide stéarique

3.1.1 Evaluation de la dégradation de l'AS par ellipsométrie in-situ:

Remillard *et al.* ont utilisé cette technique pour suivre la dégradation de l'acide stéarique en contrôlant les variations de l'épaisseur de la couche d'AS déposé sur le film en fonction du temps [46]. Dans ce travail, le suivi de la dégradation sera contrôlé par la variation de l'indice de réfraction du film TiO₂ en fonction du temps d'irradiation.

3.1.1.1 Principe de la mesure :

L'indice de réfraction d'un film mésoporeux peut s'écrire comme la somme des produits associés aux fractions volumiques (f_d) modulées par l'indice de réfraction du TiO₂ dense et des produits de la fraction volumique (f_{air}) et de l'indice de réfraction du contenu des pores selon l'équation (2-1) :

$$n_m = f_p * n_p + f_d * n_d \text{ (eq 2-1)}$$

Avec (f_d) et (f_p) les fractions volumiques relatives au TiO₂ dense et aux pores respectivement, n_d et n_p les indices de réfraction du TiO₂ dense et du contenu des pores.

La Figure 42 présente le principe de la mesure de la dégradation de l'AS par ellipsométrie in-situ. Lorsqu'on mesure l'indice de réfraction des films mésoporeux, le contenu des pores n'est autre que l'air. Lorsqu'on remplace l'air par l'acide stéarique, l'indice de réfraction du film de TiO₂ imprégné sera plus élevé. Après imprégnation, la dégradation de l'acide stéarique peut donc être suivie en estimant la variation de l'indice de réfraction dans le temps. D'autre part, l'irradiation s'effectuant dans une cellule fermée, l'influence de l'humidité relative a pu être étudiée.

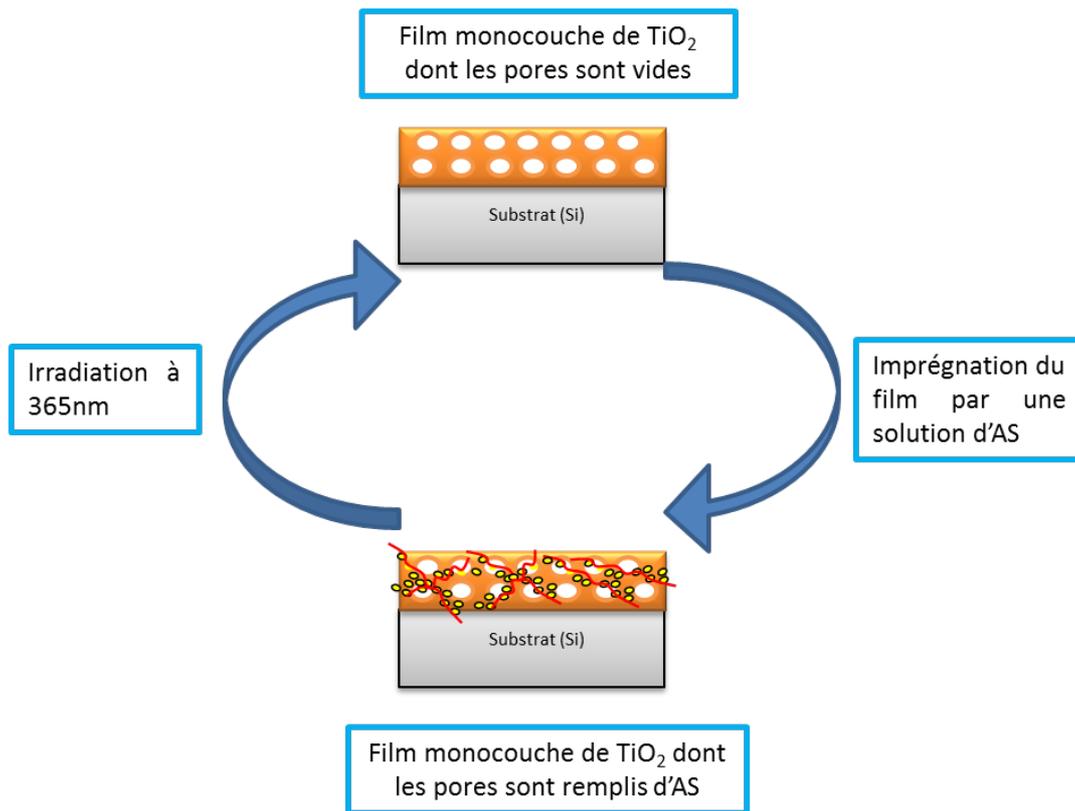


Figure 42: principe de la mesure d'activité par ellipso-porosimétrie

Mode opératoire :

0,14 g d'acide stéarique est dissout dans 50 mL du chloroforme pour obtenir une concentration de 10^{-2} M. Les films à base de TiO₂ sont imprégnés dans une solution chloroforme de 10^{-2} M pendant 5 min, puis ensuite retirés. A l'aide d'un mouchoir en papier, la surface du film est essuyée pour éliminer l'acide stéarique qui peut être déposé à la surface. Un contrôle de l'épaisseur et une estimation de l'indice de réfraction par ellipsométrie sont cohérents avec un remplissage des pores par l'AS (voir paragraphe suivant). Le montage utilisé pour le suivi de la dégradation de l'AS par ellipsométrie in-situ est présenté dans annexe 2 paragraphe 2.1.

3.1.1.2 Evolution de l'indice de réfraction sous irradiation UV :

Rappelons que l'indice de réfraction et l'épaisseur du film mésoporeux vide sont respectivement de 1,65 à ($\lambda=700$ nm) et 200 ± 20 nm. D'après ellipsométrie, l'indice de réfraction du film imprégné d'AS est de 1,9 alors que son épaisseur est estimée à 200 nm.

Ceci montre qu'il n'y a pas de formation de couche d'AS à la surface du film et que l'acide stéarique occupe bien la porosité du film.

La Figure 43 présente l'évolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un film monocouche de TiO_2 en fonction du temps d'irradiation à 365 nm. On observe au départ une diminution quasi-linéaire de l'indice de réfraction du film mésoporeux qui passe de 1,9 à 1,65. Ensuite la cinétique devient plus lente à des temps d'irradiation plus élevés (Figure 43-a). L'épaisseur du film reste presque stable dans le temps (Figure 43-b). Ainsi, la diminution de l'indice de réfraction est attribuée à la dégradation de l'acide présent dans les pores.

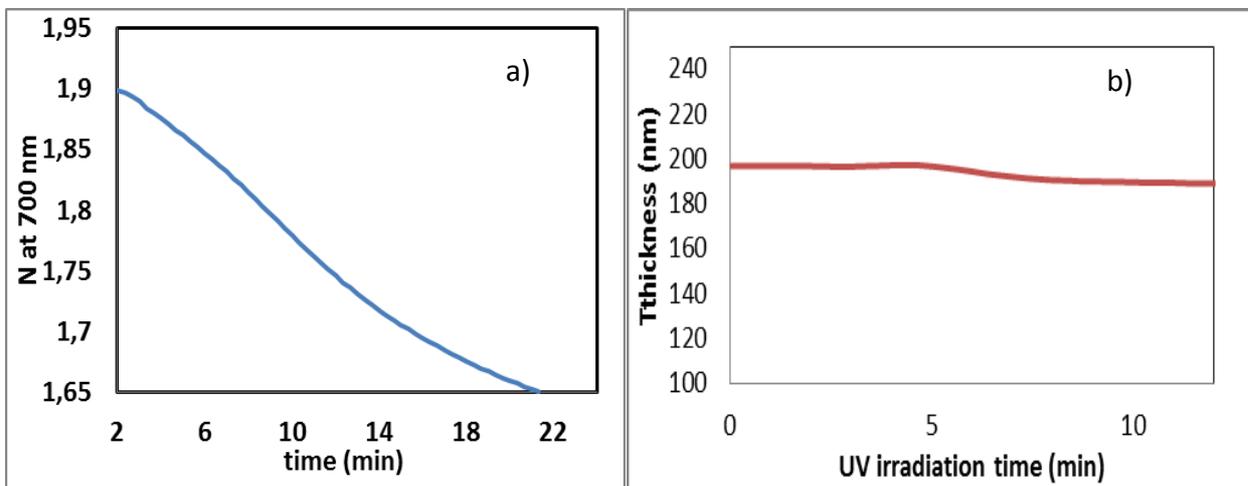


Figure 43 : Variation a) de l'indice de réfraction et b) de l'épaisseur du film monocouche en fonction du temps d'irradiation UV.

3.1.1.3 Influence de l'humidité relative sur la dégradation de l'AS:

La dégradation de l'acide stéarique sur un film de TiO_2 a été réalisée sur une gamme d'humidité relative variant entre 3% (l'humidité la plus basse qu'on ait pu atteindre) à une humidité maximale de 85%. Les courbes obtenues sont présentées Figure 44-a. La Figure 44-b présente les temps de demi-réaction en fonction de l'humidité relative.

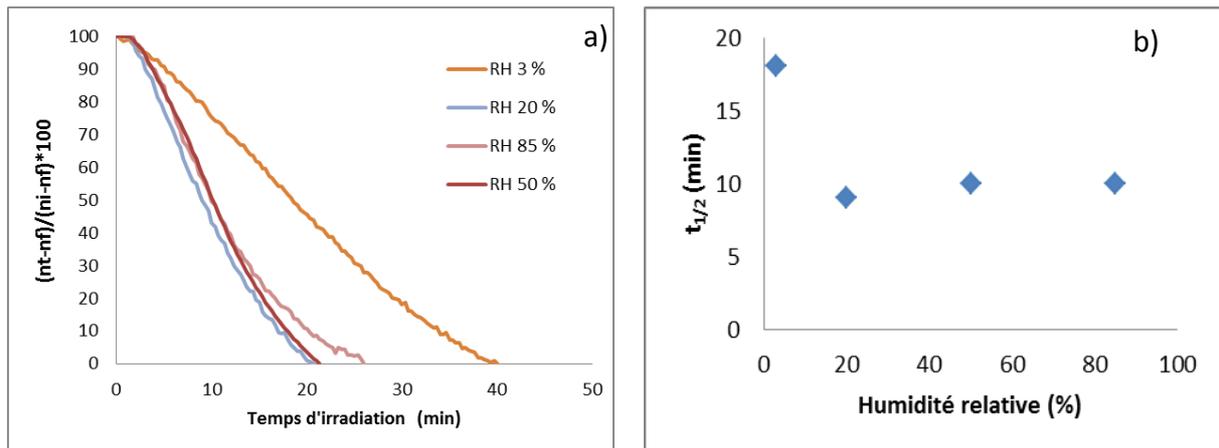


Figure 44: Effet de l'humidité sur la dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV a) fraction d'AS en fonction du temps b) temps de demi-réaction en fonction de l'humidité relative

A RH= 3%, le temps de demi-réaction s'élève à 18 min. Une humidité relative de 3 % suffit pour initier la réaction et dégrader tout l'acide stéarique présent dans les pores après 40 min d'irradiation UV.

A RH =20% la dégradation de l'AS stéarique devient plus rapide, le temps de demi-réaction est seulement de 9 min, la dégradation totale se fait près 20 min. Au-delà de cette humidité on constate que l'activité photocatalytique reste constante. En effet, le temps de demi-réaction atteint 10 min à RH = 50% et 85%. A partir des résultats obtenus pour cette gamme d'humidité (3-85 %), on peut conclure que l'humidité relative à 20 % est optimale; une humidité entre 20 et 85 % n'a que peu d'influence sur l'activité photocatalytique. Nos résultats ne sont pas totalement différents de ceux obtenus dans la littérature. Mills *et al.* ont rapporté qu'humidité relative entre 10 et 100 % n'a pratiquement pas d'influence sur l'activité photocatalytique [216] alors que Minabe *et al.* ont montré qu'à faible humidité relative (< 10 %), le taux de dégradation de l'AS est 2,4 fois plus important qu'à une humidité relative élevée (> 90 %) [217].

3.1.2 Evaluation de la dégradation de l'AS par Infra-rouge :

La dégradation de l'AS a également été suivie par spectroscopie infra-rouge. La Figure 45 représente le spectre IRTF entre 3500 et 2500 cm^{-1} de l'AS en mode Absorbance. Les bandes IR de AS observées dans la région 2800-3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Le signal des liaisons $-\text{CH}_2$ est à 2849 cm^{-1} pour le mode de vibration

Chapitre 2

symétrique et 2916 cm^{-1} pour celui asymétrique; le mode de vibration asymétrique du $-\text{CH}_3$ correspond à la bande à 2953 cm^{-1} .

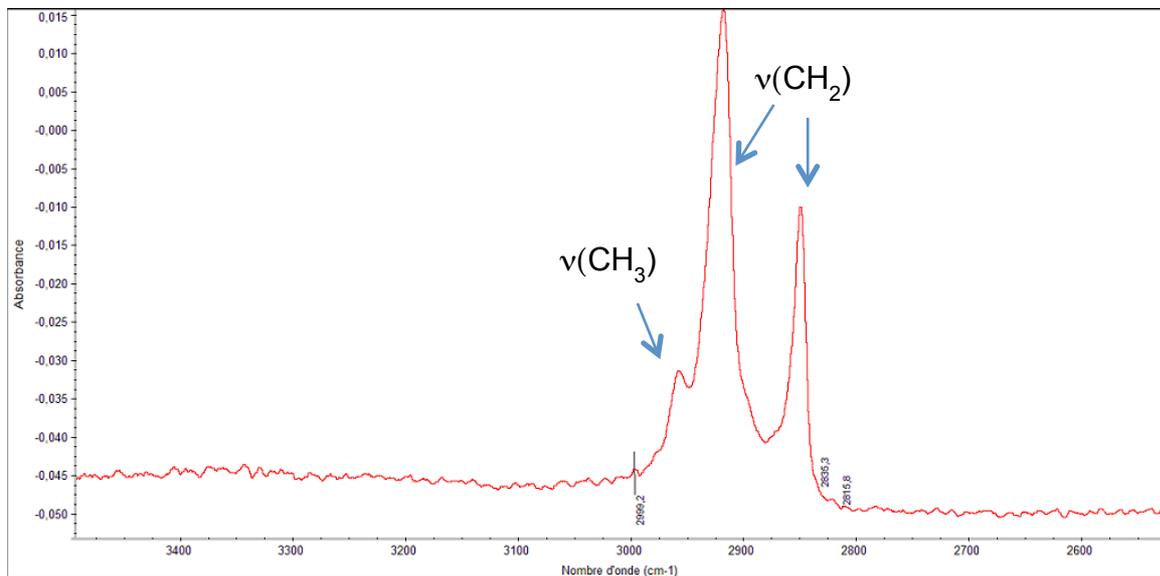


Figure 45: Spectre infra-rouge d'un film de TiO_2 après dépôt de l'acide stéarique. Aire intégrée entre 3000 et 2800 cm^{-1}

Mode opératoire :

Les films TiO_2 et TiO_2 dopés sont disposés sous un système d'irradiation (décrits en annexe 2 paragraphe 2.2) à une distance de 1 cm . Le film est ensuite périodiquement inséré dans un porte-échantillon dans le spectromètre IRTF et le spectre est enregistré entre 1200 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . La quantification du composé déposé est ensuite estimée par la surface cumulée entre 2992 et 2752 cm^{-1} des bandes du spectre de différence entre le spectre du verre seul et le spectre du verre avec AS.

3.1.2.1 Activité photocatalytique du film monocouche du TiO_2

La Figure 46 présente les spectres infra-rouge de l'AS déposé sur un film monocouche de TiO_2 à différents temps d'irradiation UV. En présence du film mésoporeux de TiO_2 , on constate que l'acide stéarique se décompose sous irradiation UV à 365 nm par la diminution de l'intensité des signaux entre 2500 et 3000 cm^{-1} .

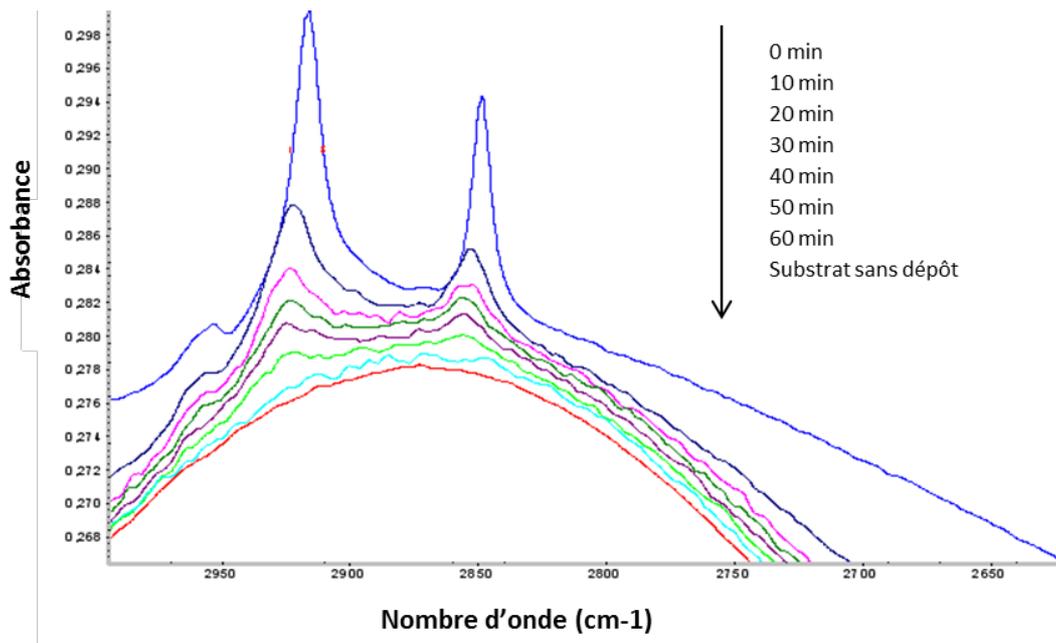


Figure 46 : Spectres IR de l'acide stéarique déposé sur un film monocouche de TiO_2 à différents temps d'irradiation UV

L'intégration des bandes de vibration centrées à entre 2830 et 2979 cm^{-1} permet un suivi quantitatif de l'AS en fonction du temps d'irradiation. La Figure 47 représente l'aire de pics en fonction du temps d'irradiation du film mésoporeux de TiO_2 : on peut constater que l'acide stéarique est entièrement décomposé après 80 min. L'insert de la Figure 47 représente le logarithme de la concentration initiale par rapport à la concentration à l'instant t en fonction du temps d'irradiation. Cette courbe linéaire montre que la cinétique de décomposition est de l'ordre apparent égal à 1. Ce résultat est en accord avec la littérature [218].

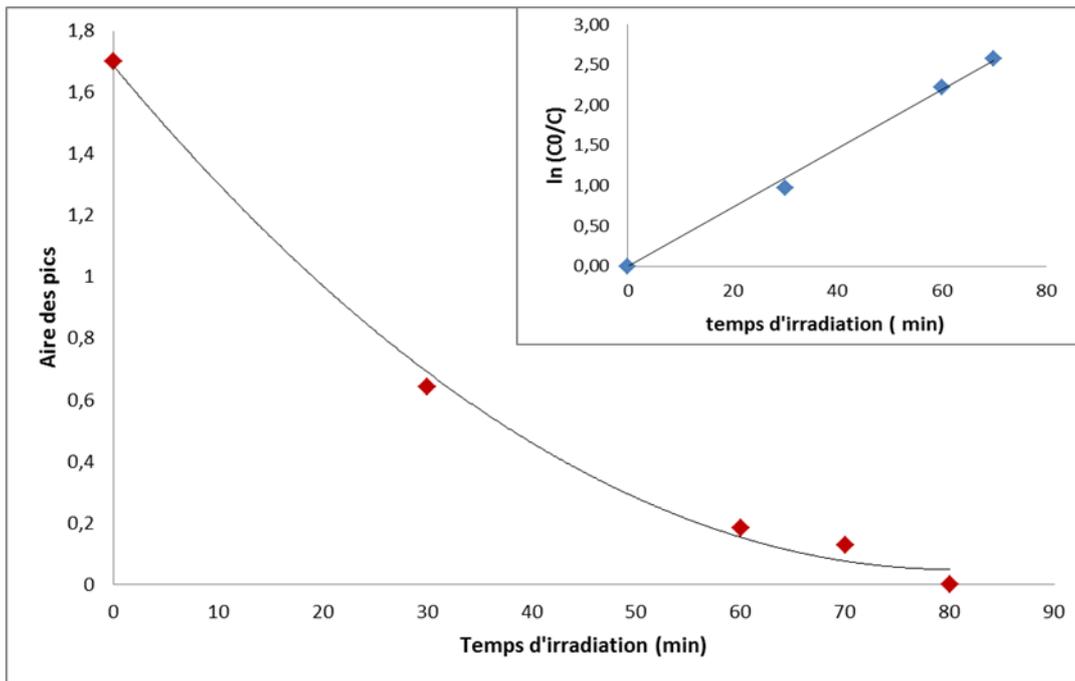


Figure 47: Aires des pics entre 2830 et 2979 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation. L'insert présente $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Ollis a montré que l'ordre de la réaction de dégradation des solides déposés sur films dépend fortement de la porosité du photocatalyseur, de la nature et de l'emplacement du polluant par rapport aux films de TiO_2 [218]. Cet auteur a développé un modèle simple permettant d'expliquer ce résultat. En effet, l'irradiation d'une couche d'acide stéarique d'une épaisseur h_0 déposée sur un film non poreux provoque un amincissement de la couche d'AS en continu en fonction du temps, la diffusion de l'oxygène dans la couche organique se faisant indépendamment de l'épaisseur d'AS. Dans ce cas, la dégradation de l'AS suit une cinétique d'ordre zéro (Figure 48).

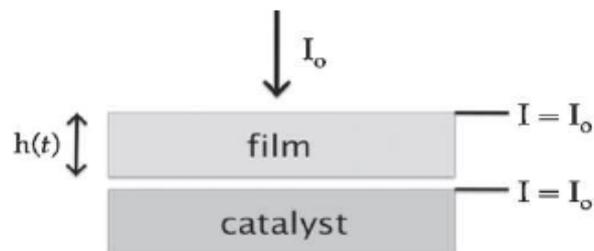


Figure 48: Le modèle d'une couche d'acide stéarique déposée sur film de TiO_2 non poreux [218]

Lorsque l'acide stéarique se trouve dans les pores des films de TiO_2 , l'intensité initiale de la lumière I_0 , est divisée par deux à chaque niveau d'épaisseur du film de TiO_2 . Pour chaque

niveau, la réaction suit une cinétique d'ordre zéro, mais l'ordre global de la dégradation de l'acide stéarique est caractérisé par une dépendance linéaire en fonction de $\ln([AS])$ (Figure 49).

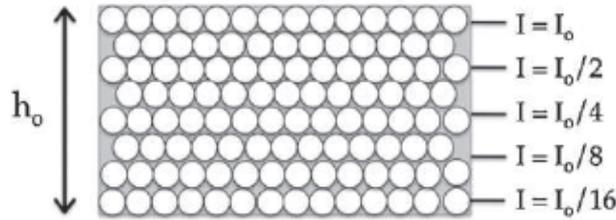


Figure 49: Le modèle d'une couche d'acide stéarique déposée sur film de TiO_2 mésoporeux [218]

3.1.2.2 Activité photocatalytique des films multicouches :

Pour les films multicouches, les réactions de dégradation de l'AS suivent toujours des ordres apparents égaux à un. La Figure 50 présente les constantes de vitesse des films monocouche, bicouches et tri-couches de TiO_2 . La constante de vitesse apparente augmente sensiblement lorsqu'on passe d'une ($K = 0,04 \text{ min}^{-1}$) à deux couches ($K = 0,12 \text{ min}^{-1}$) puis reste stable en passant de deux à trois couches. Dans le premier cas, la constante augmente car on active une couche de TiO_2 plus épaisse ($d_{\text{monocouche}} = 200 \text{ nm}$ et $d_{\text{bicouche}} = 350 \text{ nm}$). Dans le cas du film tri-couche, la stabilité de la constante peut provenir soit d'une activation moins bonne du TiO_2 car moins de photons traversent l'épaisseur, soit d'une perte de la porosité diminuant la surface active.

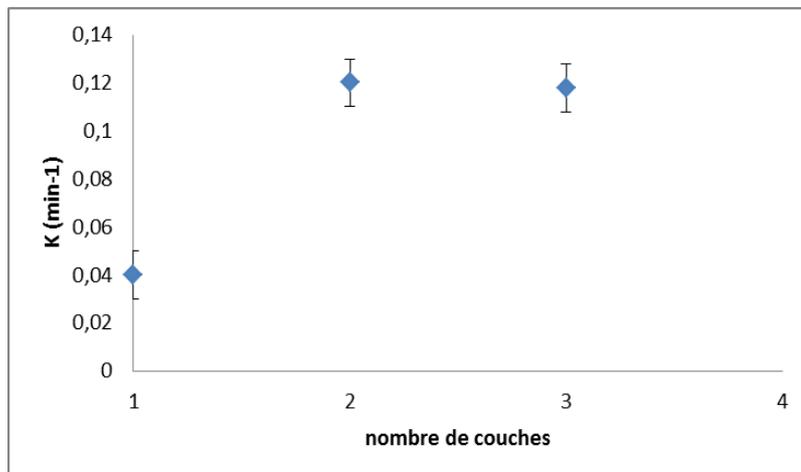


Figure 50: Les constantes de vitesse pour la dégradation de l'AS sous irradiation UV avec des films mésostructurés en fonction du nombre de couches déposées.

Chapitre 2

3.1.2.3 L'efficacité photonique de la dégradation de l'AS par les films TiO₂:

Le rendement quantique est idéalement utilisé pour exprimer l'efficacité du processus de dégradation. Il est défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules dégradées et le nombre de photons absorbés. Cependant, il est difficile de déterminer avec précision le nombre de photons absorbés à cause de phénomènes de diffusion à la surface du TiO₂. De ce fait, de nombreux auteurs utilisent l'efficacité photonique, exprimée en nombre de molécules dégradées par unité de temps divisé par le nombre de photons incidents émis par la lampe (cf annexe 7 pour le détail du calcul de l'efficacité photonique).

L'efficacité photonique de dégradation de l'acide stéarique sur différents films TiO₂ a été comparée à celle des films P25 et TiO₂ dense dans le tableau 4 :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées (cm ⁻² s ⁻¹)	Efficacité photonique (molécules/photons)
P25	0,07	3,52 10 ¹⁴	0,008
TiO ₂ -dense	0,035	1,17 10 ¹⁴	0,004
TiO ₂ -1c	0,04	1,31 10 ¹⁴	0,005
TiO ₂ -2c	0,12	8,00 10 ¹⁴	0,013
TiO ₂ -3c	0,12	7,63 10 ¹⁴	0,013

Tableau 4: Constantes de vitesse, nombres de molécules dégradées et efficacité photonique des films de TiO₂, le nombre de photons étant de 1,48 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹.

Films	Epaisseur (nm)	Porosité	Masse TiO ₂ (mg cm ⁻²)
P 25	-	-	0,07
TiO ₂ -dense	200	-	0,08
TiO ₂ -1c	200	0,4	0,05
TiO ₂ -2c	350	0,45	0,08
TiO ₂ -3c	520	0,38	0,12

Tableau 5 : Masses des films TiO₂ déduites à partir de l'épaisseur, de la surface et de la porosité des films.

D'après le tableau 4, on constate que l'efficacité photonique de dégradation de l'AS en présence du film mésoporeux monocouche de TiO₂ est légèrement plus grande que celle du film dense pour une même épaisseur. Si on se réfère au tableau 5 qui, présente les masses

de TiO₂ des films calculées à partir de l'épaisseur et du pourcentage poreux, on trouve que la masse du film mésoporeux est plus faible que celle du film dense : par conséquent le TiO₂ poreux est beaucoup plus actif que le film dense. Par ailleurs, l'efficacité photonique du P 25 est deux fois plus élevée que celle du film dense et du film mésoporeux à une masse de P25 plus élevée (tableau 4).

Cependant, l'efficacité photonique des films multicouches est nettement plus importante que celle de P25. L'efficacité des films bicouches et tri-couches est du même ordre de grandeur, mais bien supérieure à celle du film monocouche, sachant que la masse de TiO₂ de la tri-couche est supérieure à celle de la bicouche. Les valeurs de l'efficacité photonique estimées dans ce travail sont du même ordre de grandeur que celle publiées par Simonsen *et al.* [219].

3.1.3 Dégradation de l'AS par IRTF in situ :

Lors de la dégradation des acides gras, des produits intermédiaires carbonylés tels que des cétones, aldéhydes, acides peuvent se former et s'adsorber à la surface du TiO₂ [217]. Ces intermédiaires peuvent être détectables par chromatographie en phase gazeuse ou par spectroscopie infrarouge.

L'objectif des expériences réalisées dans un réacteur in-situ est de suivre la minéralisation de l'AS et d'identifier la présence de produits intermédiaires, adsorbés en surface ou en phase gazeuse. Le réacteur décrit en annexe 2 paragraphe 2.3 a permis de mettre en évidence la production du CO₂ sans pour autant le quantifier.

La Figure 51 présente des spectres infrarouges de l'AS déposé sur un film monocouche de TiO₂ avant et après irradiation UV. Dans la région 2800-3000 cm⁻¹, on note une diminution des bandes CH₂ et CH₃ après irradiation UV. Cependant on note que la diminution des pics CH₂ est 2,5 fois plus rapide que celle du pic CH₃. Ceci a déjà été rapporté par Allain *et al.* [220]. Dans la région 2200-2400 cm⁻¹, on constate l'augmentation de la bande C=O correspondant au CO₂ alors que dans la région 1200-1800 cm⁻¹, aucune bande caractéristique de la présence d'une cétone, d'un aldéhyde ou d'un acide n'a été détectée.

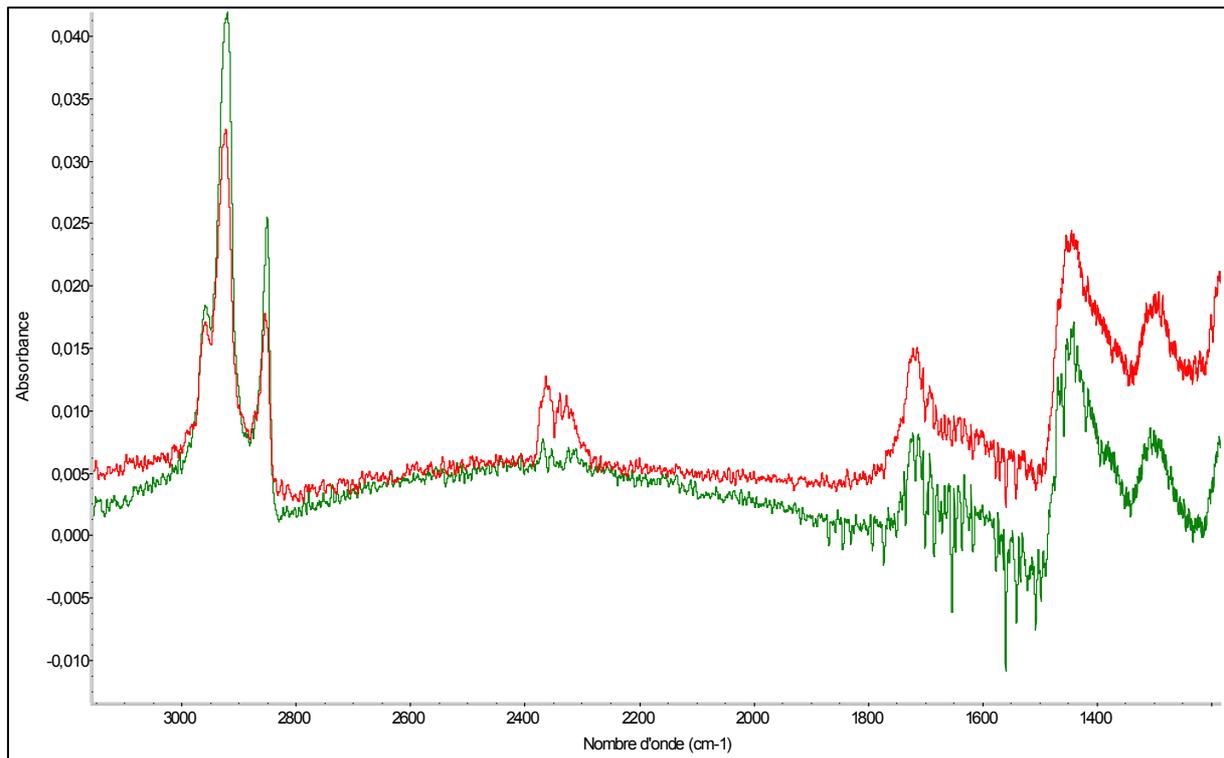


Figure 51: Spectres infrarouges de l'AS en présence du film monocouche TiO_2 à $t=0$ (en vert) et à $t=60$ min (en rouge)

Dans ce cas, deux hypothèses peuvent être discutées :

- Soit la quantité des intermédiaires (type cétones et aldéhydes) adsorbés est très faible et ne peut pas être détectée par IR.
- Soit les intermédiaires formés sont du type acide aliphatique ou des alcanes.

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons préparé une solution d'acide stéarique très concentrée ($C=0,1$ M) de manière à déposer une quantité importante d'AS sur le film (18 mg).

La Figure 52 présente des spectres infrarouges de l'AS concentré déposé sur un film monocouche de TiO_2 avant et après irradiation UV. Après 72h sous irradiation UV dans un réacteur in-situ, nous n'avons détecté aucune autre bande que celle de CH_2 , CH_3 et C=O correspondant à l'AS, ce qui est en accord avec les travaux de Mills *et al.* [216].

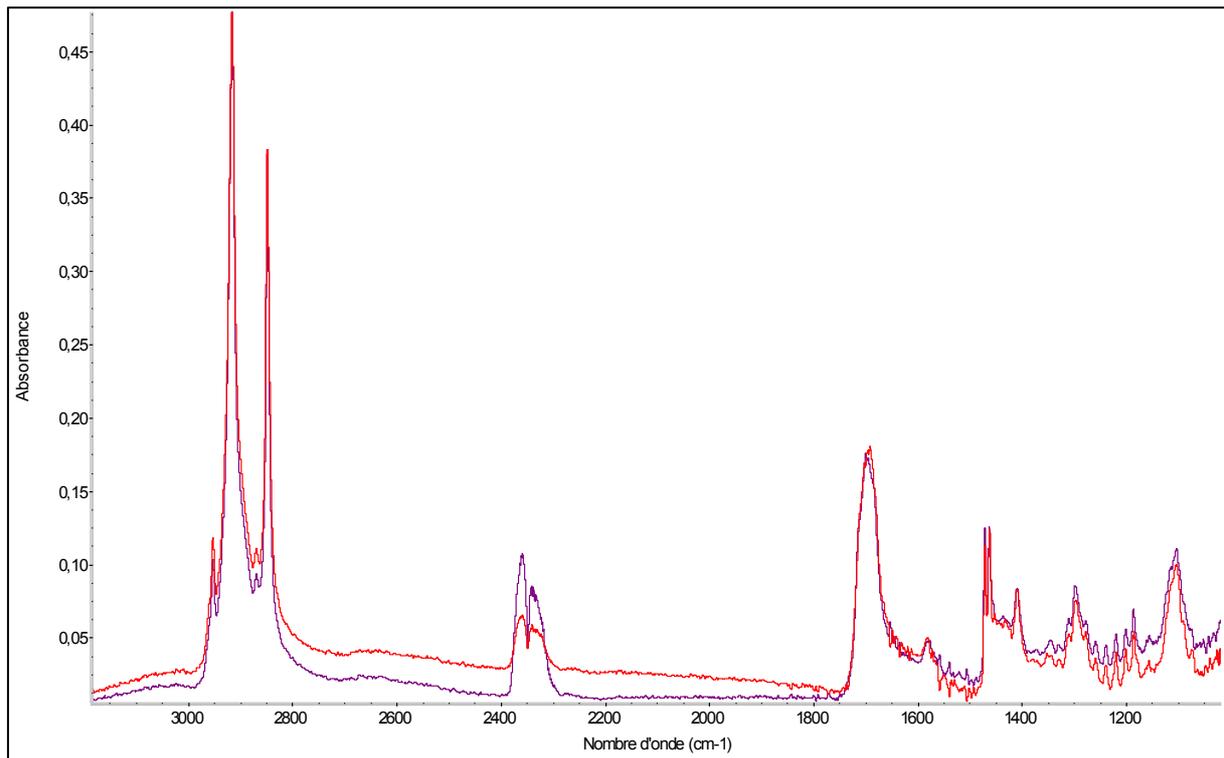


Figure 52 : Spectres infrarouges de l'AS en présence du film monocouche TiO₂ à t =0 (en rouge) et à t =200 min (en bleu)

3.2 Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-liquide :

L'étude des propriétés photocatalytiques des films à l'interface solide-liquide a été réalisée en suivant la décoloration d'un colorant, le bleu de méthylène (MB) (Figure 53) suivant un protocole dérivé de la norme ISO 10678:2010. Cette norme est habituellement utilisée pour évaluer l'activité de surfaces photocatalytiques en milieu aqueux. Dans notre cas, les films sont directement introduits dans une cellule de spectrophotométrie et irradiés avec des LED à 365 nm ou 420 nm.

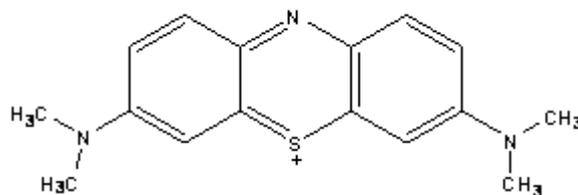


Figure 53: Formule développée du bleu de méthylène

Le spectre UV-visible du MB est présenté Figure 54. Ce composé présente deux bandes d'absorption : l'une dans l'UV avec un maximum à 300 nm et l'autre dans le visible à (L_{max} = 665 nm). A noter que cette dernière bande présente un épaulement marqué vers 615 nm.

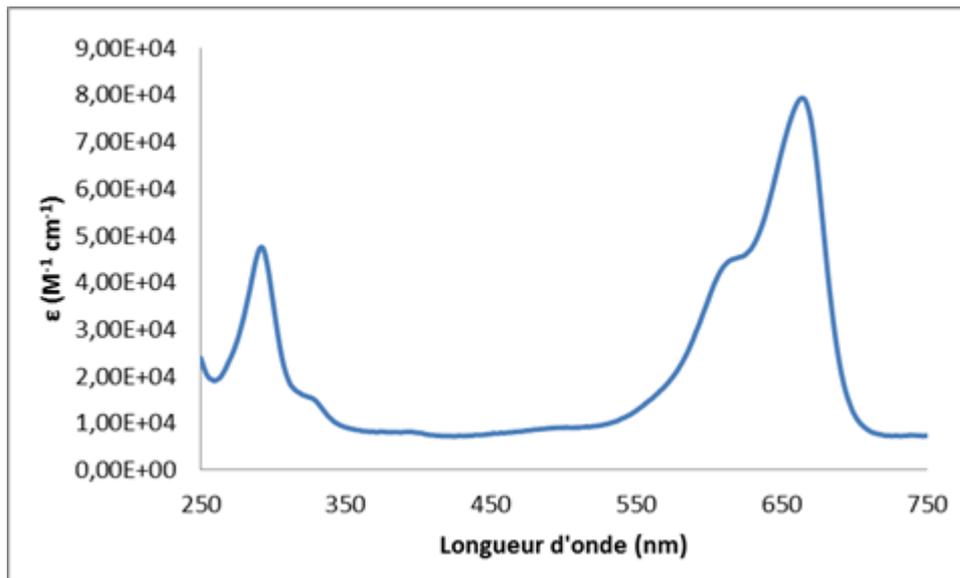


Figure 54: Spectre UV-visible d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 10^{-5} M

D'après ce spectre, nous pouvons déduire le coefficient d'extinction molaire à λ_{665} de la solution de MB de concentration ($C = 10^{-5}$ M) qui est égal à $7,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle citée par Mills et al. [221].

Mode opératoire :

- Adsorption du film à l'obscurité :

2,5 ml de solution de bleu de méthylène ($2 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'eau sont ajoutés dans une cuve puis laissés sous agitation pendant 12h à température ambiante en présence d'un film TiO_2 ou M-TiO_2 (dimensions 8 mm x 19 mm). Cette étape est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre MB et la surface. Avant de commencer le test, on vérifie que l'absorbance de cette solution reste inférieure à la solution de travail (10^{-5} M) ($A = 0,8$). Dans notre cas et pour une concentration de $2 \cdot 10^{-5}$ M, $A_0 = 2,02$ et $A_{\text{équilibre}} = 1,7$. On observe donc une adsorption du MB sur le film TiO_2 . La concentration finale (après 12 h) reste bien inférieure à la concentration de travail comme spécifié dans le test ISO 10678.

- Irradiation du film :

Dans une cuve de quartz (2) (de capacité volumique 3mL), un film (3) pré-adsorbé est placé contre la face intérieure de la cuve de spectroscopie perpendiculairement au rayonnement incident de la LED (1) et parallèlement au faisceau du spectrophotomètre (Figure 55). Les

Chapitre 2

caractéristiques des LEDs sont présentées dans annexe 3. 2,5 ml de solution 10^{-5} M de bleu de méthylène sont ensuite ajoutés dans la cuve pour immerger la totalité du film. La diminution de l'absorbance à 665 nm est ensuite suivie en fonction du temps.

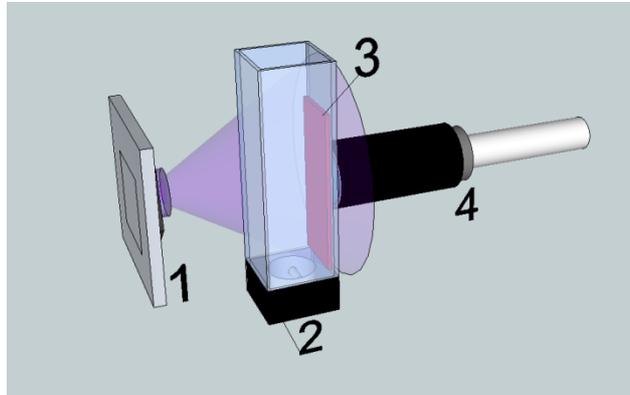


Figure 55 : Photo du montage utilisé : 1) source lumineuse (LED) 2) cuve spectroscopique 3) film photocatalytique et 4) capteur spectroradiomètre

3.2.1 Activité photocatalytique du film monocouche :

Les spectres UV-visible d'une solution de bleu de méthylène enregistrés en présence du film monocouche de TiO_2 en fonction du temps d'irradiation UV sont présentés Figure 56- a. On constate une diminution de l'absorbance de la solution du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV. On observe également un rapport d'intensité différent entre l'épaule à 600 nm et le maximum à 665 nm au cours de l'irradiation ($A_{665}/A_{615} = 1,77$ à $t = 0$ et $A_{665}/A_{615} = 0,89$ à $t = 180$ min). La dégradation du bleu de méthylène est suivie par l'absorbance de la bande principale à 665 nm. La Figure 56-b présente la fonction logarithme de la concentration initiale par rapport à la concentration à l'instant t du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV. La dégradation du MB suit une cinétique apparente d'ordre un.

Nous allons examiner dans ce qui suit l'influence de la méthode de synthèse et de l'épaisseur du film.

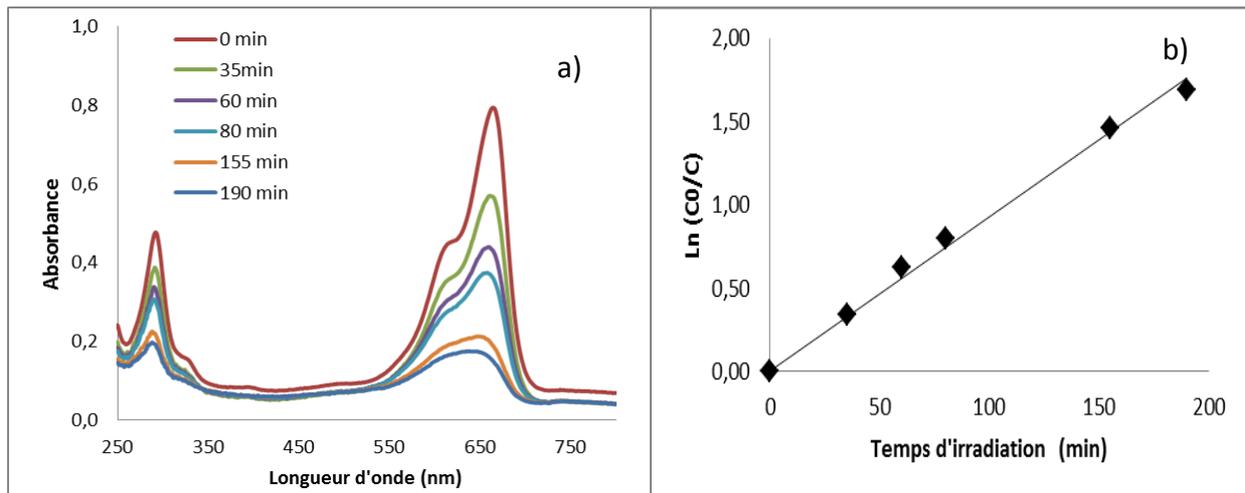


Figure 56: a) spectres UV-visible d'une solution du bleu de méthylène sous irradiation UV en présence d'un film monocouche de TiO₂ à différents temps d'irradiation UV b) $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation UV.

3.2.2 Effet de la méthode de synthèse :

La Figure 57 présente les constantes de vitesse de dégradation du MB en présence de différents types de films TiO₂ : film mésoporeux synthétisé par procédé EISA., film dense élaboré par voie sol-gel classique et P25 déposé sur une lame de verre, avant normalisation (a) et après normalisation de la constante de vitesse par rapport à la masse de TiO₂ (b). D'après la Figure 57-a, le P25 présente la constante de vitesse la plus élevée ($K = 0,015 \text{ min}^{-1}$). Le film mésoporeux, a une constante de vitesse égale à $0,01 \text{ min}^{-1}$ et est deux fois plus actif que le film dense ($K = 0,005 \text{ min}^{-1}$).

Après normalisation des constantes de vitesses par rapport à la masse de TiO₂ réellement présent, le TiO₂ mésoporeux devient deux fois plus actif que le P25 et le TiO₂ dense (Figure 57-b).

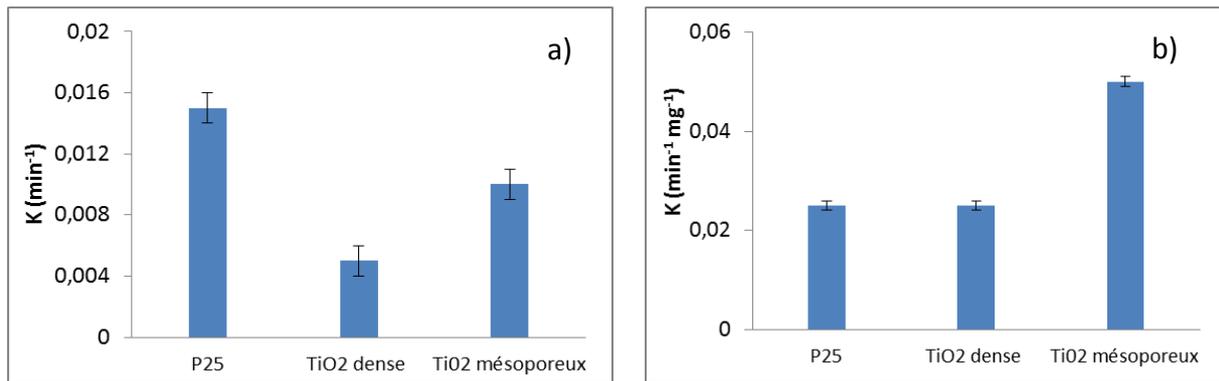


Figure 57: les constantes de vitesses de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV avant et après normalisation par rapport à la masse.

3.2.3 Effet de l'épaisseur des films :

La Figure 58 représente l'évolution des constantes de vitesse de pseudo premier ordre de la dégradation du MB en fonction du nombre de couches. On note une augmentation d'un facteur de presque deux de la constante de vitesse lorsqu'on passe d'un film monocouche ($K = 0,010 \text{ min}^{-1}$) à un film bicouche ($K = 0,016 \text{ min}^{-1}$). Le dépôt d'une troisième couche n'a que peu d'impact sur les constantes de vitesse ($K = 0,015 \text{ min}^{-1}$). Ceci pourrait être dû soit à la plus faible porosité du film tri-couches, démontré par ellipso-porosimétrie, soit à une moins bonne activation par la lumière de ce dernier.



Figure 58: Constantes de vitesse de dégradation du MB sous irradiation UV en présence des films mésoporeux de TiO_2 en fonction du nombre de couches.

Chapitre 2

3.2.4 L'efficacité photonique des films :

De la même manière qu'avait été déterminée l'efficacité photonique pour la dégradation de l'AS, nous avons estimé de l'efficacité photonique de dégradation du bleu de méthylène (tableau 6).

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées (cm ⁻² s ⁻¹)	Efficacité photonique (molécules/photons)
P25	0,016	5,14 10 ¹²	4,55 10 ⁻⁴
TiO ₂ -dense	0,005	1,62 10 ¹²	1,43 10 ⁻⁴
TiO ₂ -1c	0,010	3,22 10 ¹²	2,85 10 ⁻⁴
TiO ₂ -2c	0,016	5,14 10 ¹²	4,55 10 ⁻⁴
TiO ₂ -3c	0,015	4,82 10 ¹²	4,26 10 ⁻⁴

Tableau 6 : Constantes de vitesse, nombres de molécules dégradées et efficacité photonique des films de TiO₂ vis-à-vis de la décomposition du bleu de méthylène, le nombre de photons étant de 1,13 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹.

L'efficacité photonique pour la dégradation du MB en présence des films mésoporeux est nettement plus élevée que celle du film dense pour une épaisseur comparable (200 nm). D'autre part, l'efficacité photonique des films multicouches est 1,5 fois plus importante que celle des films monocouche. Ceci est en accord avec les travaux de Tschirch *et al.*, qui ont montré que l'efficacité photonique de dégradation du MB sur une monocouche est 1,25 fois plus importante que celle sur une bicouche [222]. De plus, l'efficacité photonique de dégradation du MB des films multicouches est comparable à celle du P25.

3.3 Etude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-gaz :

Les propriétés photocatalytiques à l'interface solide-gaz des films ont été estimées en suivant la dégradation de l'acétone dans un réacteur batch décrit en annexe 4. L'acétone est un COV qui figure dans le cocktail des COV étudié dans la norme XP B44 013.

Au cours de ce test, les composés organiques (acétone et produits de dégradation) sont suivis par GC-FID et la minéralisation est suivie par analyse en continu du CO₂ via un GC-FID-méthaniseur (cf annexe 4 pour les conditions d'analyse complète). L'analyse chromatographique n'a montré la formation d'aucun produit intermédiaire lors de la

Chapitre 2

décomposition de l'acétone. D'autre part, on ne détecte pas non plus la présence de CO. Seul l'acétone ou le CO₂ sont détectés par chromatographie.

En utilisant le réacteur batch, nous avons pu détecter la production du CO₂ mais sans pour autant le quantifier (fuites trop importantes). Dans ce qui suit, nous présenterons uniquement les résultats de la dégradation de l'acétone après soustraction de la quantité de l'acétone perdue par les fuites à la quantité mesurée en présence de la lumière.

La Figure 59 présente la dégradation photocatalytique de l'acétone sur des films monocouche, bicouches et tri-couches de TiO₂ en présence de la lumière UV. On constate tout d'abord que la dégradation de l'acétone suit une tendance exponentielle décroissante. On note également que la dégradation de l'acétone en présence des films multicouches est plus importante que celle en présence du film monocouche de TiO₂.

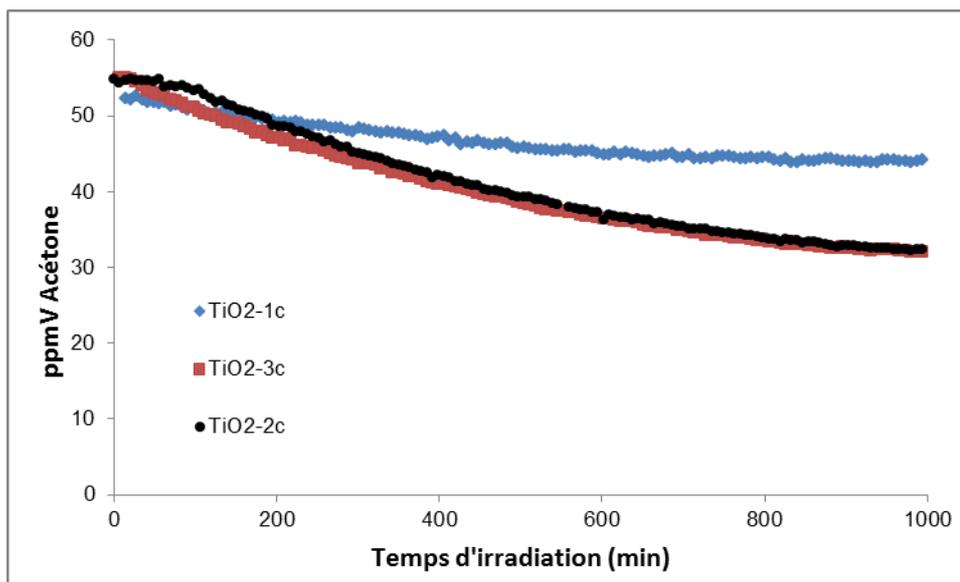


Figure 59 : Dégradation de l'acétone sous irradiation UV en présence des films monocouche et multicouches de TiO₂

La Figure 60 présente la vitesse initiale de dégradation de l'acétone en présence des différents films TiO₂.

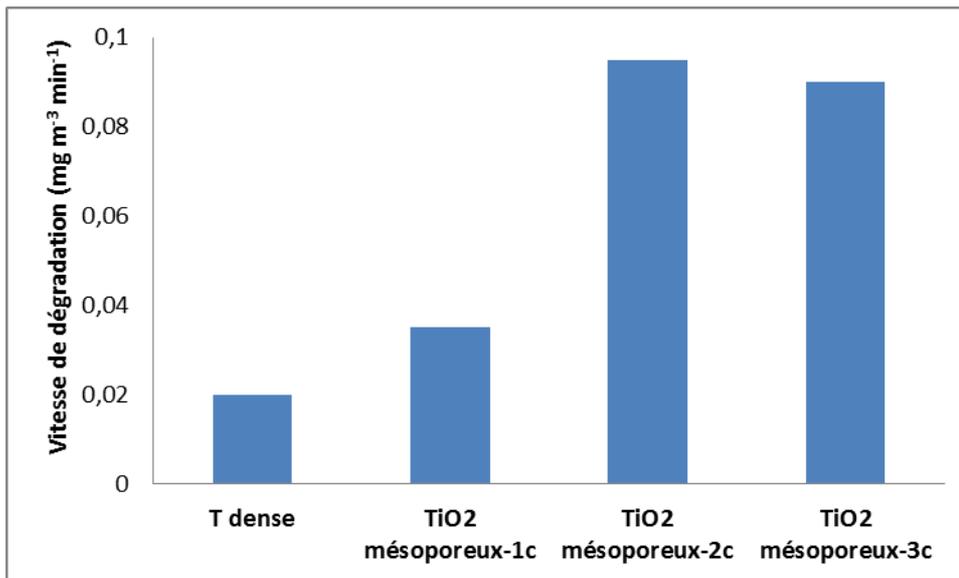


Figure 60: Vitesse de dégradation de l'acétone sous irradiation UV des différents films de TiO_2

On constate sans surprise que les films denses présentent le taux de dégradation le moins élevé comparativement aux films mésostructurés. En effet, ces derniers offrent une surface spécifique plus grande et donc plus de sites d'adsorption du polluant. De plus, l'augmentation de la quantité de TiO_2 en bicouches et tri-couches améliore nettement l'activité photocatalytique.

D'après le tableau 7, on constate que les efficacités photoniques suivent la même tendance que les vitesses de dégradation : l'efficacité photonique de dégradation de l'acétone en présence du film dense ($1,11 \cdot 10^{-7}$ molécules/photons) est inférieure à celle du film mésoporeux monocouche ($1,93 \cdot 10^{-7}$ molécules/photons). Cette dernière est 2,5 fois plus faible que celle des films multicouches. Par ailleurs, on ne note pas d'amélioration entre les films bicouches et tri-couches.

Chapitre 2

Films	Vitesse initiale de dégradation ($\text{mg m}^{-3} \text{min}^{-1}$)	Nombres de molécules dégradées ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -dense	0,02	$1,13 \cdot 10^9$	$1,11 \cdot 10^{-7}$
TiO ₂ -1c	0,035	$1,96 \cdot 10^9$	$1,93 \cdot 10^{-7}$
TiO ₂ -2c	0,095	$5,43 \cdot 10^9$	$5,34 \cdot 10^{-7}$
TiO ₂ -3c	0,09	$5,15 \cdot 10^9$	$5,07 \cdot 10^{-7}$

Tableau 7: Les constantes de vitesse, les nombres de molécules dégradés et l'efficacité photonique des films de TiO₂ vis-à-vis de la dégradation de l'acétone, le nombre de photons étant de $1,06 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4 Conclusions:

Après avoir testé deux méthodes de synthèse de films multicouches de TiO₂, la méthode de dépôt de multicouches avant cristallisation a été retenue. Cette méthode de synthèse a permis l'obtention de multicouches de bonne mésoporosité et de bonne cristallinité. Les résultats DRX nous ont montré que la phase anatase est obtenue seule après traitement thermique à 550° pendant 10 min. D'après l'étude de la mésostructure, la mésoporosité des films a été conservée. Cependant la structure grid-like n'est réellement observée que pour le film monocouche. L'analyse par réflectance diffuse des films a permis de montrer une légère diminution de l'énergie de la bande interdite en fonction du nombre de couches.

L'étude de la photoréactivité des films monocouche, bicouches et tri-couches montre que les meilleures performances ont été obtenues en présence des films bicouches que ce soit à l'interface solide-solide (dégradation de l'AS), solide-liquide (décoloration du MB) ou solide-air (minéralisation de l'acétone). Le film tri-couches bien que plus épais, a un volume poreux plus faible que le film bicouches, et présente une activité photocatalytique légèrement plus faible. Les différents tests montrent l'intérêt d'avoir un film mésoporeux plutôt qu'un film dense. Le TiO₂ mésoporeux synthétisé dans ce travail apparaît plus actif que le TiO₂ P25, souvent pris comme matériau photocatalytique de référence.

La dégradation de l'AS déposé sur des films monocouche et multicouches a été suivie par IRTF, et a montré que la réaction suit une cinétique de pseudo premier ordre. L'étude in-situ

Chapitre 2

de la dégradation de l'AS ne nous a pas permis d'identifier de produits intermédiaires mais a mis en évidence de façon qualitative la minéralisation de l'AS.

Le suivi in-situ de minéralisation de l'AS par ellipsométrie a confirmé les résultats obtenus par IRTF et a permis de déterminer sommairement l'humidité relative optimale pour ce test (20 %).

La décoloration du MB en solution a été suivie par spectrophotométrie, et a permis de montrer que les films bicouches étaient là encore les plus actifs.

Bien que la quantité de matière sur chaque film soit très faible, et que la configuration du montage ne soit pas optimale, la minéralisation de l'acétone a pu être mise en évidence par un suivi chromatographique. Comme pour les deux tests précédents, la dégradation de l'acétone est optimale pour les films bicouches.

Dans la suite du manuscrit, le dopage par différents métaux sera étudié uniquement sur des films monocouche et bicouches.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films mésoporeux de Pt-TiO₂

Chapitre 3

Comme nous l'avons détaillé au chapitre 1, les photocatalyseurs Pt-TiO₂, préparés principalement sous forme de poudres, ont fait l'objet d'un vif intérêt [101] alors que les films Pt-TiO₂ ont été rarement étudiés. Récemment, Ismail *et al.* ont préparé des films multicouches mésoporeux de TiO₂, texturés par le tensioactif P123, imprégnés par une solution colloïdale contenant du H₂PtCl₆ et du citrate de sodium, de telle manière à déposer à la surface de ces films des particules métalliques de Pt de 3 nm. Ils ont ainsi observé que l'activité photocatalytique des films de TiO₂ augmentait avec l'épaisseur et que les films Pt-TiO₂ étaient plus actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'acétaldéhyde [223].

Les performances des photocatalyseurs Pt-TiO₂ dépendent fortement de nombreux paramètres tels que la taille, la distribution, la quantité et l'état d'oxydation du platine. La méthode de synthèse de ces matériaux pourrait donc être la clé pour atteindre un meilleur contrôle de ces paramètres.

Nous avons privilégié l'utilisation de la méthode sol-gel combinée au procédé EISA pour préparer des films mésoporeux Pt-TiO₂. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de l'incorporation du Pt sur la microstructure et la mésostructure des films mésoporeux de TiO₂. Nous nous intéresserons ensuite à réaliser une étude complète de l'activité photocatalytique des films Pt-TiO₂ à l'interface solide-solide, solide-liquide et solide-gaz.

1 Synthèse et caractérisations:

1.1 Synthèse des films :

1.1.1.1 Solution de TiO₂ dopé par des cations :

La méthode EISA développée dans le chapitre 3 a été étendue à la préparation de films mésoporeux de TiO₂ dopés par le platine. Nous avons essayé d'incorporer le platine dans les films via deux voies différentes (Figure 61).

Avec la voie 1, le précurseur du dopant, PtCl₄, est ajouté en début de synthèse. Autrement dit, PtCl₄ et TiCl₄ sont dissous dans une solution contenant l'éthanol, l'eau et le tensioactif F127. De cette manière, on s'attend à avoir une répartition homogène du platine dans le

Chapitre 3

volume du film puisqu'il sera présent lors de la polymérisation et la structuration du réseau TiO_2 .

Avec la voie 2, le précurseur du dopant (PtCl_4) est ajouté après vieillissement du sol de TiO_2 et donc après condensation partielle du TiO_2 . Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que le dopant soit présent dans les sites interstitiels ou la surface du TiO_2 .

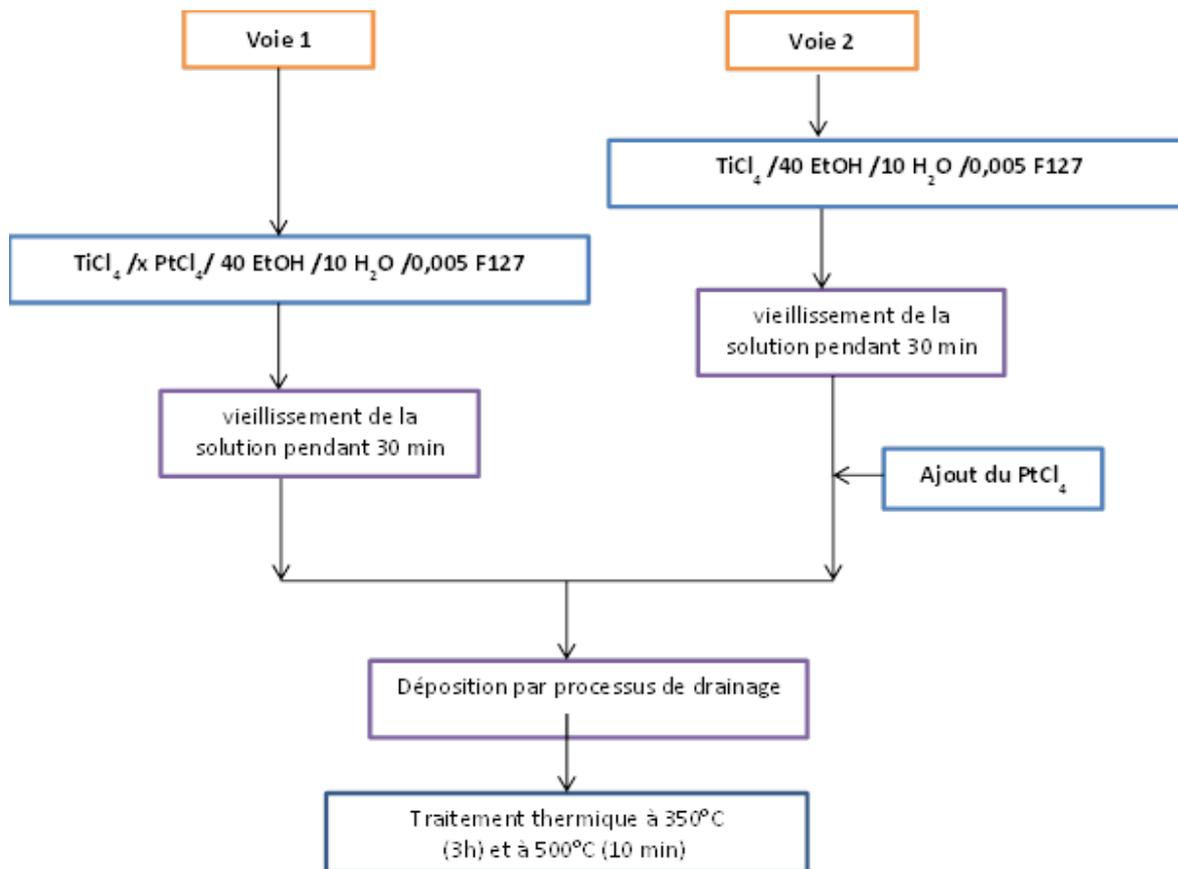


Figure 61: Schéma général de synthèse des films Pt-TiO₂

Les films dopés par voie 1 et voie 2 seront respectivement appelés x Pt-TiO₂ (1) et x Pt-TiO₂ (2) avec x : le taux de dopage = 0,5, 1, 2 ou 3%.

Tout comme dans le cas du TiO₂ pur, nous avons mis au point une méthode de synthèse de films bicouches dopés au platine. Pour la synthèse des films bicouches de Pt-TiO₂ seule la voie 1 sera utilisée. Ce choix a été fait suite aux résultats obtenus sur les films monocouche (ces résultats seront présentés ultérieurement dans la partie 2). A partir de solutions de Pt-

Chapitre 3

TiO₂ avec différentes concentrations de Pt, une première couche est déposée. Un traitement thermique adéquat à 130°C pendant 1h a ensuite été appliqué avant le dépôt d'une deuxième couche. Le traitement thermique final, 350°C pendant 3h et 550°C pendant 10 min, sert à libérer les pores et cristalliser le réseau inorganique.

Dans un premier temps, les films monocouche ont été réalisés par les deux voies de synthèse. Quelle que soit la méthode de synthèse, les mesures ellipsométriques indiquent que l'épaisseur des films tout comme l'indice de réfraction demeurent similaires à ceux des films non dopés. L'épaisseur diminue légèrement passant de 200 ± 20 nm à 180 ± 20 nm pour les films de TiO₂ pur et dopés à 3 % molaire de Pt respectivement. Par ailleurs, l'indice de réfraction des films Pt-TiO₂ passe de 1,7 à 1,75 lorsqu'on passe d'un taux de dopage de 0,5 à 3 %. Cette augmentation pourrait être due à la présence du platine métallique qui possède un indice de réfraction plus élevé que la matrice (2,5 à 700 nm).

Les mêmes tendances sont observées avec les films bicouches : l'épaisseur mesurée par ellipsométrie passe de 350 à 320 ± 20 nm lorsque le taux de dopage du platine passe de 0,5 % à 3 % tandis que l'indice de réfraction passe de 1,7 à 1,75.

1.2 Microstructure des films Pt-TiO₂:

La Figure 62 représente les diffractogrammes des films monocouche de Pt-TiO₂(1) calcinés à 500 °C à différents taux de dopage allant de 0 à 3%. Les diffractogrammes présentent systématiquement la raie (101) à $2\theta = 25,4^\circ$ caractéristique de la phase anatase. Nous n'observons aucun pic correspondant à la structure du platine métallique ou aux oxydes de platine (PtO et PtO₂). D'après les bases de données utilisées pour l'exploitation des diffractogrammes (EVA), les pics de diffraction les plus intenses de Pt métallique, PtO et PtO₂ se positionnent respectivement à 40,03, 33,5 et 27,9 ° en 2 θ . Notons que les raies (101) ont des valeurs d'angles de diffraction identiques pour tous les films dopés et non dopés ce qui prouve que le dopage par le platine ne modifie à priori pas les paramètres de maille de la phase anatase (compte-tenu de la faible quantité de Pt incorporé dans les films et de la faible intensité du pic de diffraction, une étude plus poussée serait nécessaire pour voir l'influence réelle du dopage sur la maille de TiO₂). Les diffractogrammes des films dopés par

Chapitre 3

la voie 2 sont identiques à ceux des films Pt-TiO₂ (1) et ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

Pour les films bicouches de Pt-TiO₂ (1) calcinés à 550 °C et représentés sur la Figure 63, les diffractogrammes présentent un meilleur rapport signal sur bruit, vraisemblablement lié à la présence d'une plus grande quantité de matière (TiO₂).

En prenant en compte le pic situé à 25,4 °, nous avons déterminé la taille des cristallites des films à base de TiO₂ calciné à 550°C grâce à l'équation de Scherrer. Nous avons ainsi obtenu une taille moyenne de 7,5 nm. On déduit donc que le dopage par le platine maintient la structure anatase du TiO₂ et n'influe pas la taille des cristallites [224][103].

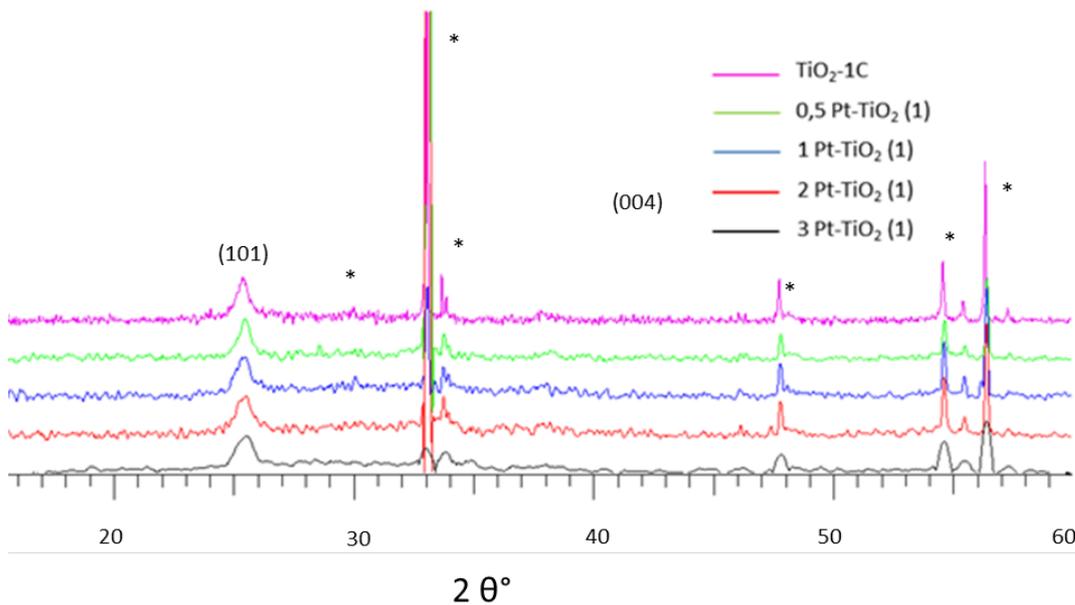


Figure 62: Diffractogrammes des films monocouche de Pt-TiO₂ (1)

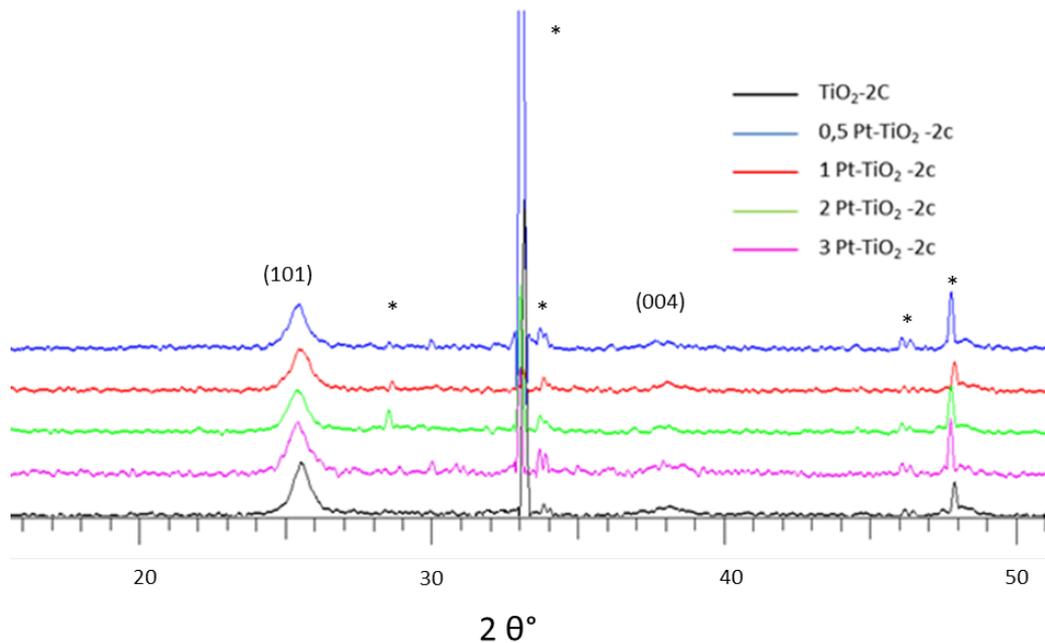


Figure 63: Diffractogrammes des films bicouches de Pt-TiO₂ (1)

1.3 Mésostructure des films Pt-TiO₂:

1.3.1 Ellipso-porosimétrie :

La Figure 64 représente les isothermes d'adsorption-désorption de l'eau des films monocouche de a) Pt-TiO₂ (1) et b) Pt-TiO₂ (2). Ces isothermes sont caractéristiques des matériaux mésoporeux du type IV selon la classification IUPAC.

Les volumes poreux de ces films monocouche en fonction du taux de dopage de platine sont présentés sur la Figure 65. On observe que le dopage selon la voie 1 engendre en général une baisse du volume poreux (baisse de 22 % avec $V_{p \text{ Dopés}} \approx 35 \%$ contre 40 % pour le TiO₂ pur) à l'exception du film dopé à 1 %. L'influence du dopage est plus importante pour la voie 2 où la baisse du volume poreux diminue en général quand le pourcentage de dopant augmente (jusqu'à 50 % de baisse avec un dopage à 3 % - $V_{p \text{ Dopés}} \approx 20 \%$ contre 40 % pour le TiO₂ pur). Bien que le dopage avec le Pt permette d'obtenir quelle que soit la voie choisie des films mésoporeux de TiO₂ anatase, l'introduction du Pt après vieillissement conduit à une baisse notable du volume poreux sans modifications notables du diamètre des pores. Il apparaît donc aux vues de ces éléments que la voie 2 favoriserait la croissance d'objets

Chapitre 3

(nanoparticules) de Pt à la surface des pores conduisant ainsi à l'obstruction d'une fraction de ces derniers d'où la baisse du volume poreux observée, à la différence de la voie 1 qui favoriserait une incorporation du Pt dans le réseau inorganique limitant par la même la baisse du volume poreux.

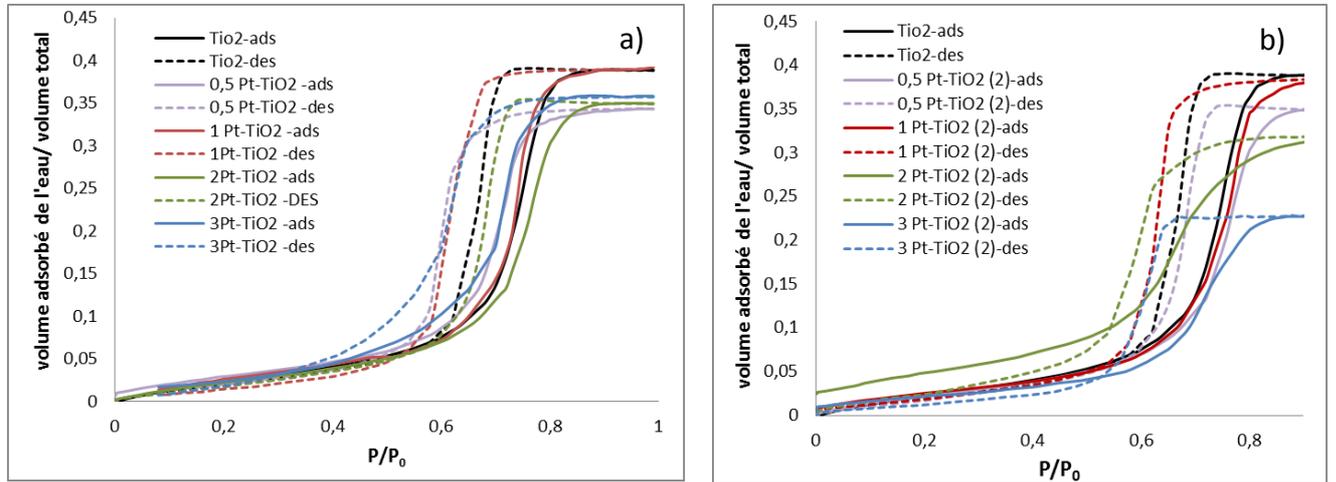


Figure 64 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'eau des films monocouche de: a) Pt-TiO₂ (1) et b) Pt-TiO₂ (2)

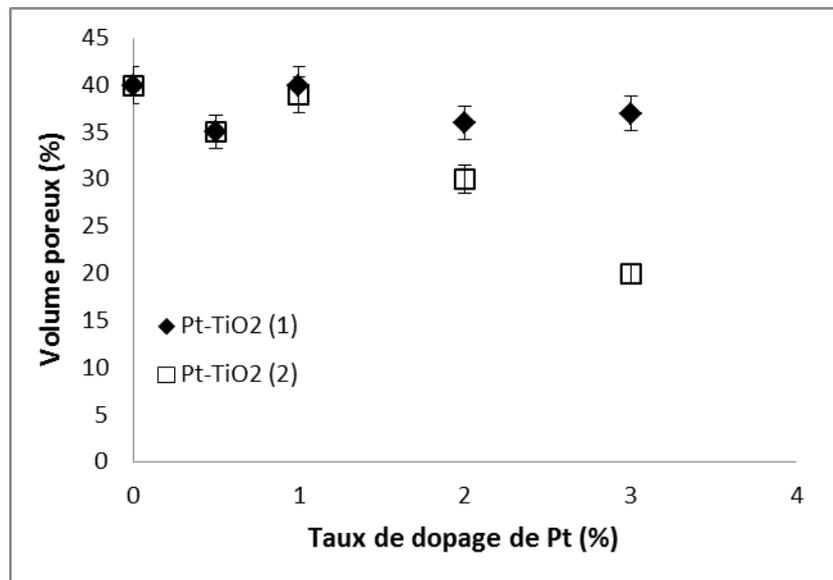


Figure 65 : Volume poreux des films monocouche de Pt-TiO₂ (1) et Pt-TiO₂ (2) en fonction du taux de dopage du platine

La Figure 66 représente les isothermes d'adsorption et désorption de l'eau des films bicouches de Pt-TiO₂ (1). On observe la même tendance que pour le système monocouche précédant à savoir une baisse générale et non linéaire du volume poreux avec le dopage,

sans grande variation du diamètre des pores et avec des volumes poreux des films bicouches dopés du même ordre de grandeur que leurs homologues monocouche.

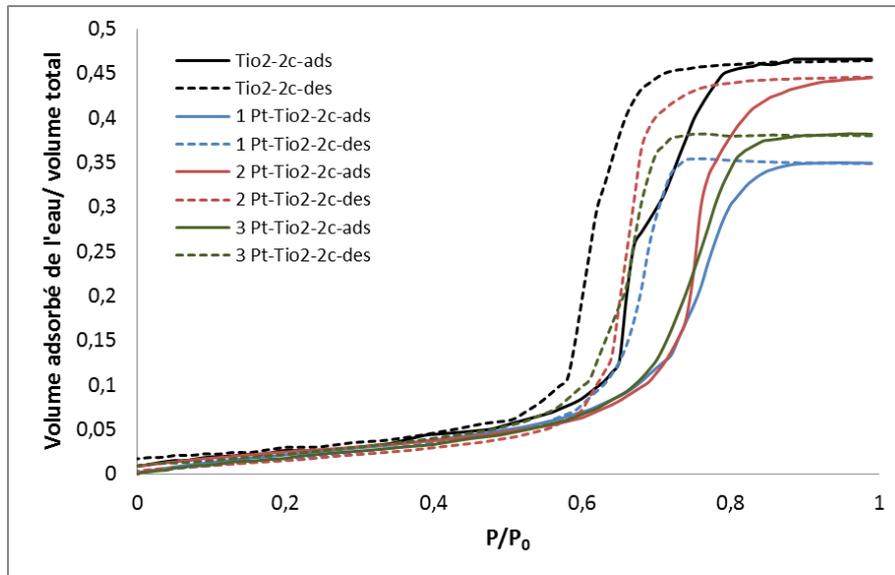


Figure 66 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'eau des films bicouches de Pt-TiO₂ (1)

A ce stade de caractérisation, la présence de nano-objets comme des nanoparticules de Pt pourraient se trouver dans les pores réduisant ainsi le volume poreux et augmenter les indices de réfraction. Cependant, nous devons vérifier cette hypothèse, en utilisant d'autres techniques de caractérisation à savoir le TEM et l'XPS.

1.3.2 Microscopie électronique en transmission :

Les clichés TEM réalisés sur les films monocouche de TiO₂ pur et du Pt-TiO₂ sont présentés dans la Figure 67 (a-d). D'après ces clichés, on constate que les films dopés au platine présentent bien une mésostructure de type "grid-like" avec une porosité bien organisée dont la taille des pores est estimée à 5 nm. On constate également la présence de nanoparticules de platine bien dispersées à la surface des films Pt-TiO₂ avec une taille qui varie entre 2,5 et 3 nm. De ce fait, on peut conclure que le dopage par le platine par voie sol-gel permet d'obtenir des nanoparticules de Pt sans pour autant modifier la mésostructure des films, ces nanoparticules pouvant se trouver à la surface des pores obstruant ainsi une partie de la mésoporosité accessible.

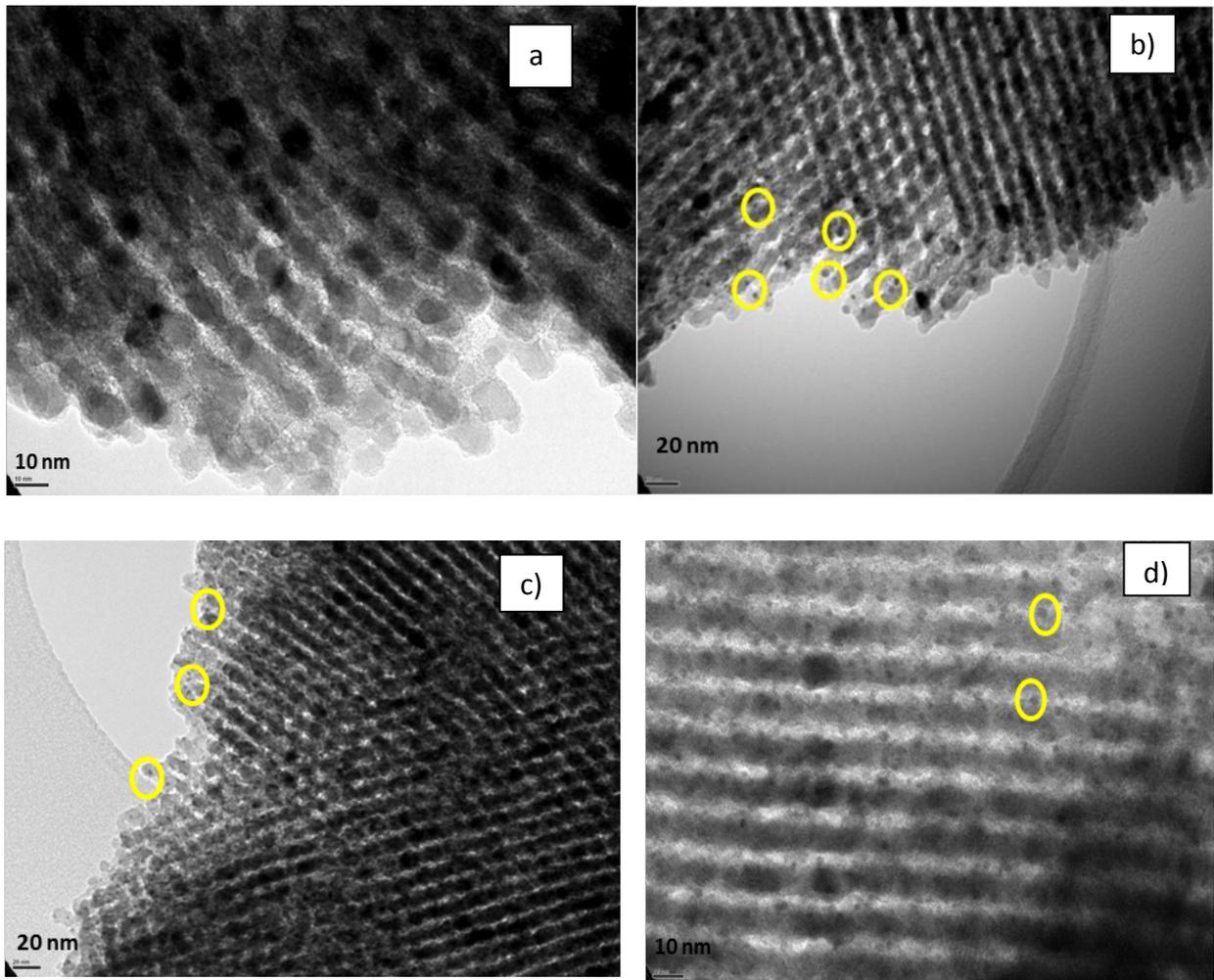


Figure 67: Clichés TEM des films of a) TiO_2 pur b) 3 Pt- TiO_2 (1) c) 3 Pt- TiO_2 (2) d) zoom 3 Pt- TiO_2 (2). Les particules de Pt sont entourées de cercles jaunes

1.4 Morphologie des films Pt- TiO_2 :

Les clichés MEB des films monocouche et bicouches 1% Pt- TiO_2 (1) sont présentés dans la Figure 68 (a,b). Il apparaît clairement que ces films présentent une surface et une taille de pores homogènes. Par comparaison avec les films de TiO_2 non dopé, le dopage par le platine ne semble pas influencer la structure de la surface des films. Tous les clichés MEB réalisés sur les films dopés (de 0,5 à 3%) témoignent d'une mésoporosité accessible en surface.

Nous avons réalisé des clichés avec vue en coupe transversale sur le film bicouches 1% Pt- TiO_2 , pour évaluer l'épaisseur et la morphologie du dépôt (Figure 68 -c). On a observé la présence d'un dépôt homogène sans limite visible entre les deux couches. Son épaisseur est estimée à environ $320 \text{ nm} \pm 20$ (ce qui confirme les mesures ellipsométriques).

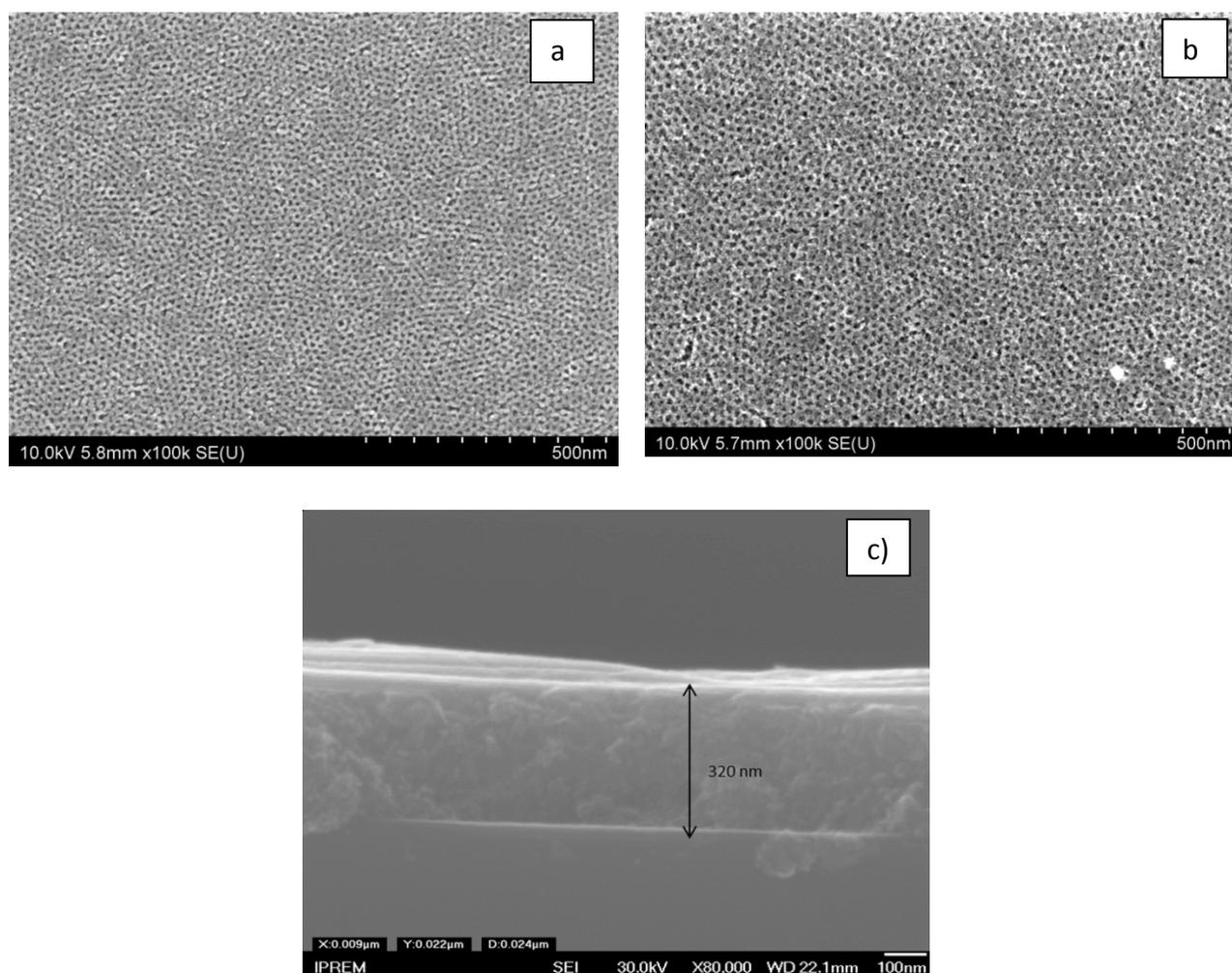


Figure 68: Clichés MEB : vue en surface des films a) monocouche et b) bicouches 1% Pt-TiO₂ c) vue en coupe transversale du film bicouches 1 Pt-TiO₂

1.5 Propriétés optiques des films Pt-TiO₂:

Les spectres de réflectance diffuse des films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂ ont été obtenus par spectroscopie UV-visible en mode réflexion diffuse.

Chapitre 3

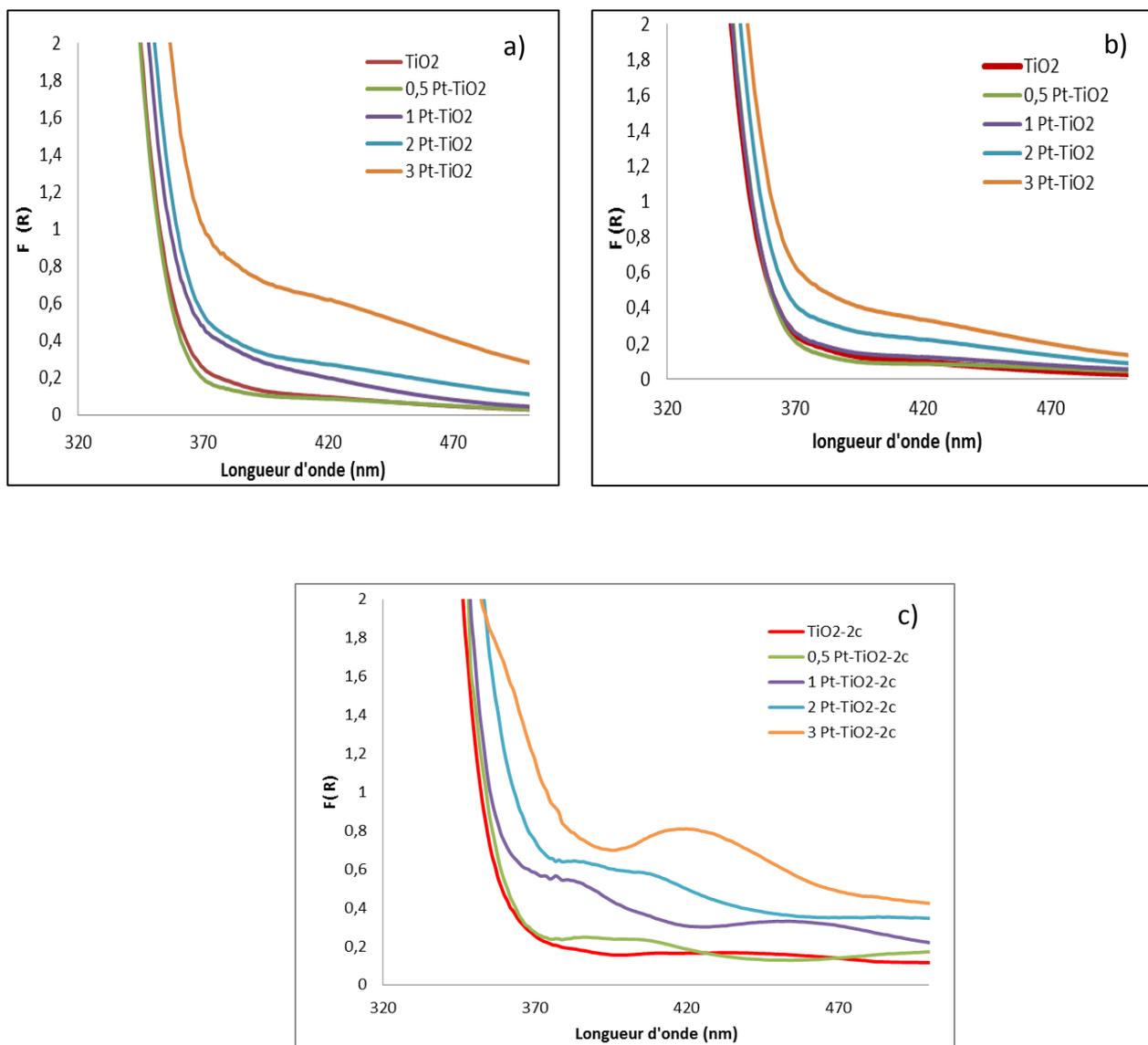


Figure 69 : Spectres d'absorption UV-visible en réflectance diffuse des films monocouche de a) Pt-TiO₂ (1), de b) Pt-TiO₂ (2) et c) bicouches de Pt-TiO₂ (1)

La Figure 69 présente les spectres UV-Visible des films Pt-TiO₂ en fonction du taux de dopage. On constate un décalage bathochrome dû à l'addition du dopant, dans le cas des deux voies de dopage. Ce déplacement augmente avec le taux de dopage. A $\lambda = 420$ nm par exemple, on trouve que la fonction $F(R)$ augmente de 0,19 à 0,62 en allant du TiO₂ non dopé vers 3% Pt-TiO₂ (1) (Figure 69-a). Le même constat est valable pour les films dopés par voie 2 avec un décalage nettement plus faible pour le 3 Pt-TiO₂ (2) (fonction $F(R)$ 0,3) (Figure 69-b).

La différence des $F(R)$ à 420 nm devient plus importante lorsqu'on augmente le nombre de couches des films Pt-TiO₂ : on passe de 0,62 pour le film monocouche 3% Pt-TiO₂ (1) à 0,8 pour le film bicouche 3% Pt-TiO₂-2c. On peut également observer une allure globalement

Chapitre 3

différente des spectres des films bicouches dopés au platine par rapport aux films bicouches de TiO_2 pur, suggérant la présence de franges d'interférences (Figure 69-c).

La Figure 70 présente les courbes de T_{auc} en fonction de l'énergie absorbée par les films Pt- TiO_2 . On constate que les courbes se déplacent vers les faibles énergies lorsqu'on augmente le taux de dopage. La Figure 71, qui présente l'énergie de la bande interdite des films Pt- TiO_2 en fonction du taux de dopage montre que le band gap diminue avec le taux de dopage en Pt, que ce soit pour les films monocouche ou bicouches : l'énergie de la bande interdite passe de 3,48 eV pour le film monocouche de TiO_2 pur à 3,36 eV pour le film monocouche 3 Pt- TiO_2 . L'énergie de la bande interdite des films bicouches étant plus faible que celui des films monocouche, il évolue de 3,38 eV (pour le film bicouches TiO_2 pur) à 3,26 eV (pour le film bicouches 3 Pt- TiO_2).

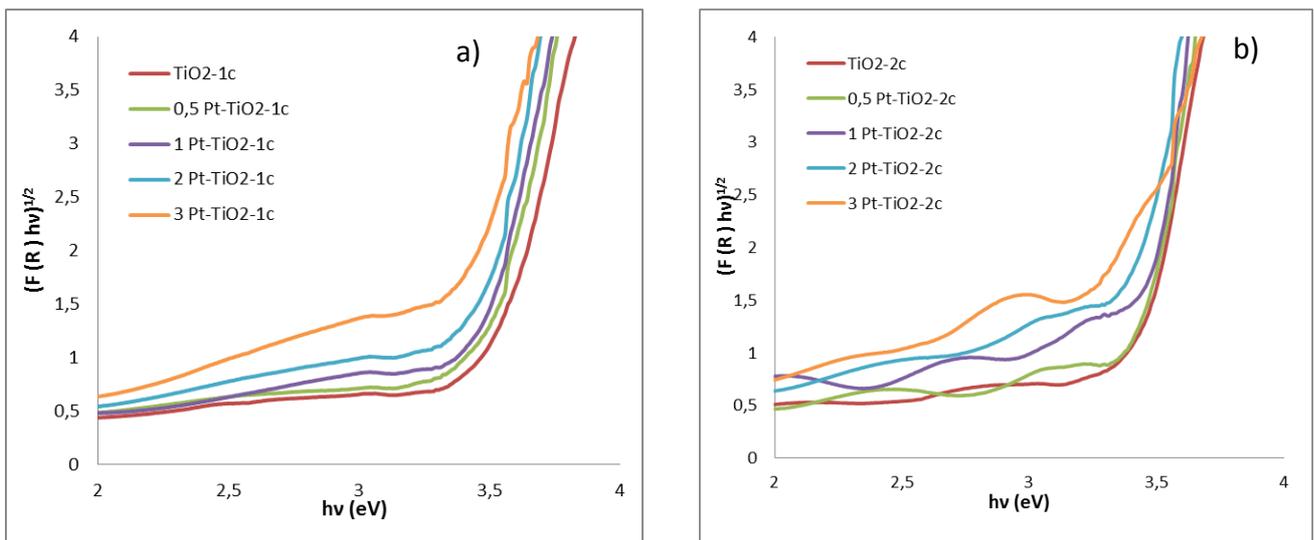


Figure 70 : Courbes de T_{auc} en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches de Pt- TiO_2

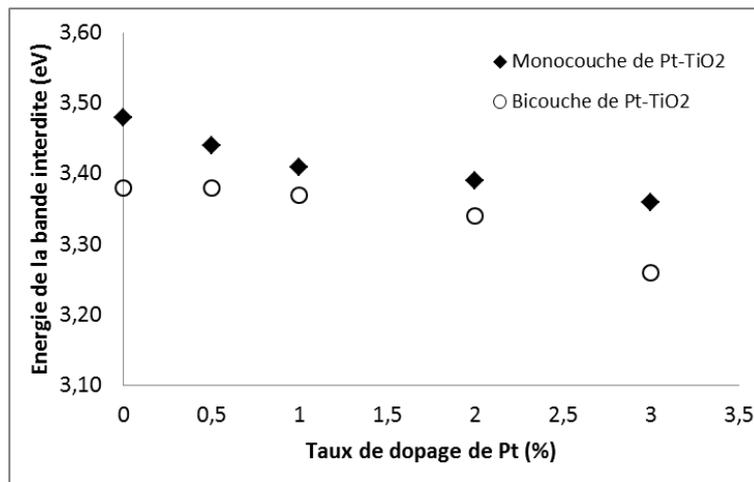


Figure 71 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂ en fonction du taux de dopage

L'absorbance des films Pt-TiO₂ dans le visible peut être dû à une combinaison de l'effet plasmonique lié à la présence des nanoparticules de Pt [113], ou à la présence d'oxyde de platine qui déplace l'absorption vers les grandes longueurs d'onde [101][225]. Cependant, la présence de Pt métallique doit être confirmée par des analyses XPS.

1.6 Analyse XPS des films Pt-TiO₂:

Tous les spectres enregistrés se caractérisent par la présence du carbone de contamination. Du chlore, de l'azote et du potassium ont également été détectés en très faible pourcentage atomique.

Il est important de noter que les spectres du pic Ti 2p de la surface des films de Pt-TiO₂ ne présentent aucune modification majeure des valeurs des énergies de liaison ($E_I(\text{Ti } 2p_{3/2}) = 458,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ et $E_I(\text{Ti } 2p_{1/2}) = 464,2 \pm 0,1 \text{ eV}$) et des largeurs à mi-hauteur (FWHM (Ti 2p_{3/2}) = $1,0 \pm 0,1 \text{ eV}$) après le dopage par Pt. Ce qui prouve que la platinisation des films de TiO₂ n'influence pas l'état d'oxydation et l'environnement chimique des atomes de titane à la surface de TiO₂. Les énergies de liaison associées sont respectivement de 458,9 eV et 464,2 eV et sont représentatives des ions Ti⁴⁺ dans un environnement d'oxygéné de type TiO₆.

Le pic de cœur Pt4f se trouve sous la forme d'un doublet en raison du couplage spin-orbite. Les deux composantes Pt 4f_{7/2} - Pt 4f_{5/2} sont séparées de 3 eV et le rapport d'intensité entre ces composantes est égal à 1,33. Nous identifions dans les spectre Pt4f 3 doublets (Figure 72) dont les énergies de liaisons des composantes Pt 4f_{7/2} sont localisés à $70,8 \pm 0,1 \text{ eV}$

Chapitre 3

(FWHM = $1,0 \pm 0,1$ eV), $71,8 \pm 0,1$ eV (FWHM = $1,7 \pm 0,1$ eV) et $73,6 \pm 0,1$ eV (FWHM = $2,0 \pm 0,1$ eV) correspondant, respectivement, à du Pt métallique, des cations Pt^{2+} en environnement PtO ou à du platine ayant adsorbé des hydroxydes $\text{Pt}(\text{OH})_2$ et à des cations Pt^{4+} en environnement PtO_2 . La présence simultanée de ces trois états d'oxydation a été souvent constatée dans la littérature, mais à notre connaissance, jamais la présence de Pt^0 n'a été détectée après dopage par voie sol-gel avec un précurseur PtCl_4 . En effet, selon les travaux de Zhang et al. [226], la présence de Pt^0 est due aux conditions extrêmement acides de la solution Pt-TiO₂ mais surtout à la présence des chlorures favorise la réduction du Pt^{4+} . Le pic Pt^{2+} quant à lui résulte d'une réduction partielle du PtCl_4 alors que le $\text{Pt}(\text{OH})_2$ peut résulter de la tendance du platine à adsorber des groupements hydroxyles, de l'oxygène ou même de l'eau à sa surface [112]. Enfin, la composante Pt^{4+} résulte des résidus de PtCl_4 , le précurseur du dopant, non réduit.

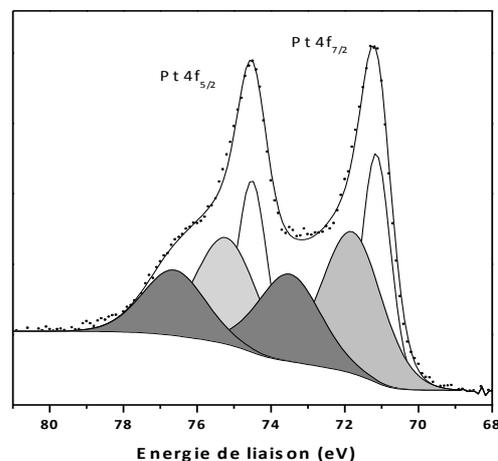


Figure 72 : Spectres XPS du pic Pt 4f des films 3 % Pt-TiO₂ (1). Les doublets blancs correspondent au Pt^0 , les gris clairs au Pt^{2+} et les gris foncés au Pt^{4+}

Les spectres XPS des pics de coeur Pt 4f des films Pt-TiO₂, à différents taux de dopage et pour les synthèses par voies 1 et 2, ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Néanmoins, nous ne notons pas d'évolution majeure entre les spectres Pt4f. Le taux de dopage et la voie de synthèse n'influencent pas la valeur des énergies de liaisons et la largeur à mi-hauteur des

Chapitre 3

pics. Afin de suivre, le plus précisément possible, l'évolution des proportions des différents degrés d'oxydation du platine dans les films de Pt-TiO₂ en fonction de leur taux de dopage et de leurs voies de synthèses, les pics de cœur Pt4f ont été traités de manière à ce que les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur ne diffèrent pas d'un spectre à l'autre.

Le tableau 8 présente l'évolution des rapports de pourcentage atomiques de O_I/Ti, O_{II}/Ti, Pt⁰/Pt, Pt²⁺/Pt et Pt⁴⁺/Pt en fonction du taux de dopage lors de la synthèse des films par voies 1 et 2. Tout d'abord, on note que les films dopés par Pt présentent une légère sous-stœchiométrie en oxygène due à la formation de lacunes d'oxygène. Cet écart à la stœchiométrie est légèrement plus important que celle reportée pour les films de TiO₂ non dopés. Ces lacunes d'oxygène créent des cations de titane trivalents qui ne sont pas détectés en XPS en raison de leur faible concentration. Le rapport O_I/Ti diminue quand la teneur en Pt augmente dans le cadre de la synthèse par voie 1. Ensuite, on constate que pour tous les films Pt-TiO₂, la teneur en groupements hydroxyles est inférieure à celle des films de TiO₂ non dopés (sauf pour le 3% Pt-TiO₂ (1)).

Afin de vérifier l'homogénéité en composition des films, des analyses à plusieurs points du même film ont été réalisées. Il s'avère que les rapports Pt^x/Pt (avec x = 0 ; 2+ et 4+) présentent une déviation à la concentration nominale de 10 %.

D'après le tableau 8, étant donné le faible pourcentage de Pt présent à la surface des films (entre 0,02 et 0,07 % molaire), on constate que les rapports de Pt⁰/Pt, Pt²⁺/Pt et Pt⁴⁺/Pt ne présentent pas de variations significatives quel que soit le taux de dopage et la voie de dopage. Toutefois, nous remarquons que le platine est présent majoritairement sous la forme métallique. Pour la voie 1, la proportion du Pt⁰ augmente très légèrement avec le taux de dopage (de 40 à 50 %), tandis que la proportion en Pt⁴⁺ diminue.

Chapitre 3

		TiO ₂	0,5 % Pt	1 % Pt	2 % Pt	3 % Pt
Voie 1	O _I /Ti	1,91	1,86	1,83	1,78	1,78
	O _{II} /Ti	0,51	0,25	0,48	0,43	0,90
	Pt/Ti	-	0,02	0,02	0,04	0,07
	Pt ⁰ /Pt	-	0,40	0,44	0,48	0,52
	Pt ²⁺ /Pt	-	0,30	0,31	0,31	0,30
	Pt ⁴⁺ /Pt	-	0,30	0,25	0,21	0,19
Voie 2	O _I /Ti	1,91	1,82	1,90	1,90	1,81
	O _{II} /Ti	0,51	0,46	0,41	0,30	0,33
	Pt/Ti	-	0,03	0,05	0,06	0,04
	Pt ⁰ /Pt	-	0,51	0,40	0,47	0,48
	Pt ²⁺ /Pt	-	0,27	0,36	0,36	0,31
	Pt ⁴⁺ /Pt	-	0,22	0,44	0,36	0,21

Tableau 8: Rapport de pourcentage atomique de différents constituants de la surface des films monocouche Pt-TiO₂ (1) et Pt-TiO₂ (2)

Dans le cas des films bicouches Pt-TiO₂, on note une évolution de la teneur en Pt²⁺ lorsqu'on augmente le taux de dopage : hormis le 0,5 Pt-TiO₂, on constate que l'espèce prépondérante en surface est Pt²⁺ et que sa proportion augmente sensiblement avec le taux de dopage (tableau 9).

	TiO ₂	0,5% Pt	1% Pt	2% Pt	3% Pt
O _I /Ti	1,60	1,78	1,77	1,89	1,74
O _{II} /Ti	0,66	0,37	0,60	0,41	0,48
Pt/Ti		0,01	0,06	0,06	0,06
Pt ⁰ /Pt		0,38	0,39	0,42	0,38
Pt ²⁺ /Pt		0,29	0,41	0,46	0,47
Pt ⁴⁺ /Pt		0,33	0,20	0,22	0,15

Tableau 9: Rapport de pourcentage atomique de différents constituants de la surface des films bicouches Pt-TiO₂ (1)

2 Propriétés photocatalytiques :

Nous étudierons dans cette partie les propriétés photocatalytiques des films mésoporeux Pt-TiO₂, monocouche et bicouches, aux interfaces solide-solide (avec le test de dégradation de l'AS), solide-liquide (avec le test de décoloration du MB) et solide-gaz avec l'étude de la dégradation de l'acétone en phase gazeuse. Il est à noter que malgré les nombreux travaux sur le Pt-TiO₂, le test de dégradation de l'AS n'a jamais été étudié à notre connaissance. Les protocoles expérimentaux des différents tests sont détaillés en annexe 2,3 et 4.

2.1 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – solide :

2.1.1 Evaluation de la dégradation de l'AS sous irradiation UV:

2.1.1.1 Effet de la méthode de synthèse et du taux de dopage :

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la dégradation de l'AS des films mésoporeux de TiO₂ suit une cinétique apparente d'ordre un, caractérisée par une constante de vitesse K déterminé par la relation $\ln(C_0/C) = K \cdot t$. La Figure 73 présente les courbes $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation UV pour les différents films mésoporeux dopés au Pt (Figure 73-a voie 1, Figure 73-b voie 2).

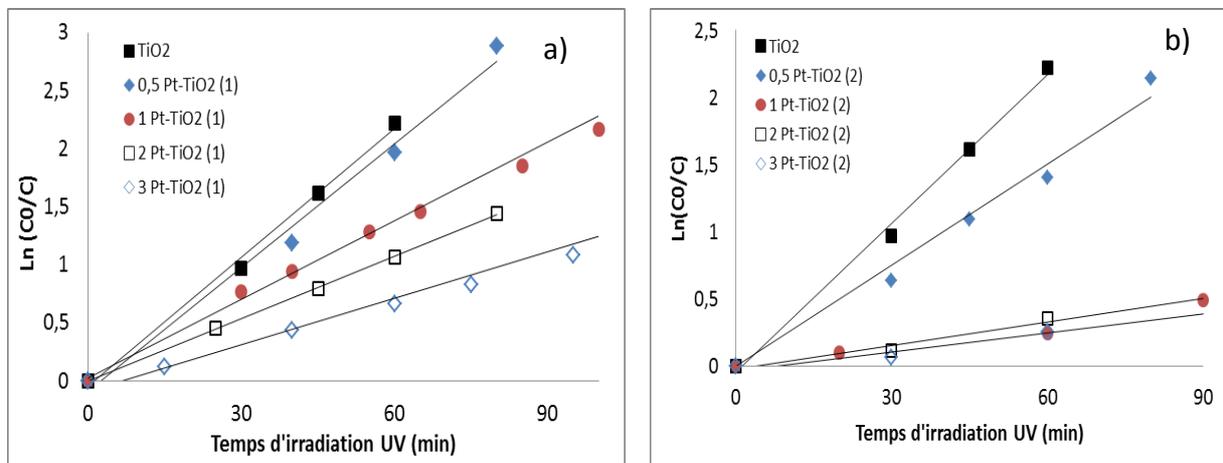


Figure 73 : Cinétique de dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV déposé sur les films mésoporeux monocouche de a) Pt-TiO₂(1) et b) Pt-TiO₂ (2)

La Figure 74 représente les différentes constantes de vitesse de dégradation de l'AS des films monocouche testés. Plusieurs points méritent d'être soulignés :

- On constate une perte d'activité photocatalytique sous irradiation UV lorsqu'un film contient du platine et ce quel que soit la voie de préparation du film. Les constantes de vitesses évoluent de $0,040 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$ pour le TiO₂ pur à $0,012 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$ pour le 3 Pt-TiO₂ (1) et $0,007 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$ pour le 3 Pt-TiO₂ (2).
- On note que pour une composition donnée, la constante obtenue pour Pt-TiO₂ (1) est systématiquement supérieure à celle obtenue pour Pt-TiO₂ (2).

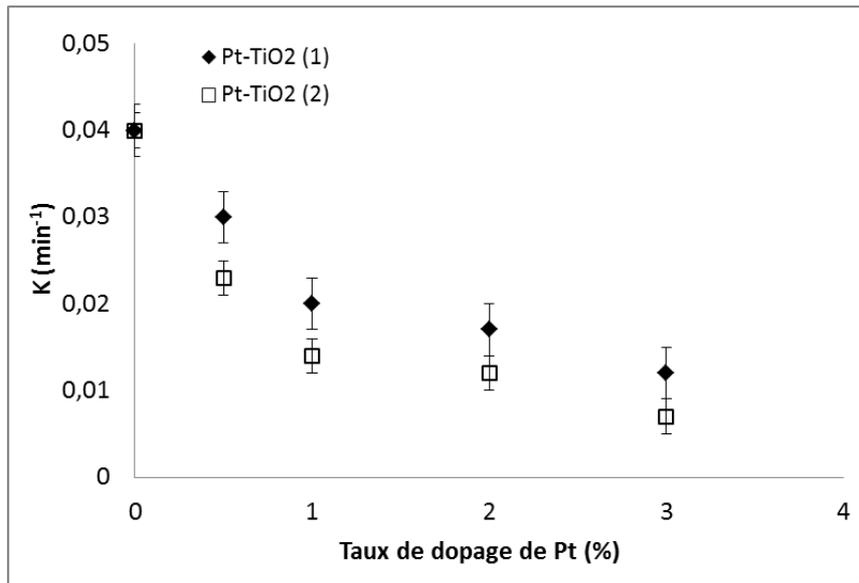


Figure 74: Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation UV en fonction du taux de dopage des films monocouche de Pt-TiO₂

L'effet négatif du platine a aussi été démontré lorsque la dégradation de l'AS est suivie in-situ par ellipsométrie sous irradiation à 365 nm. Il est à noter que dans ces conditions on ne peut modéliser les courbes de décroissance de l'AS par une cinétique de premier ordre (Figure 75). Ceci est peut être lié à l'utilisation d'une source lumineuse puissante (intensité de 40 mW/cm²), ce qui peut modifier le déroulement de la réaction [50].

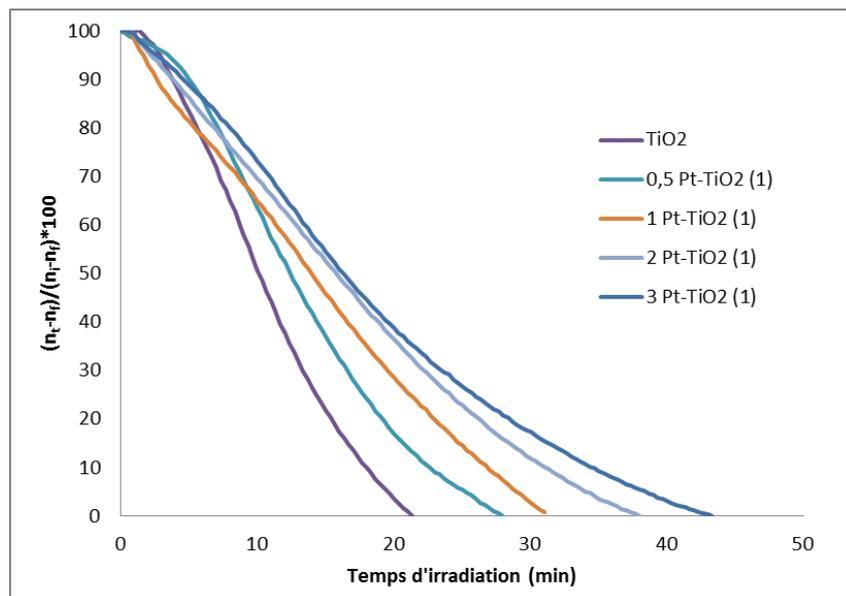


Figure 75: Suivi de la dégradation de l'AS déposés sur les films TiO₂ et Pt-TiO₂ (1) sous irradiation UV

2.1.1.2 Effet de l'épaisseur:

Les propriétés photocatalytiques des films bicouches Pt-TiO₂ (1) ont été étudiées et comparées aux films monocouche Pt-TiO₂ (1) sous irradiation UV. Là encore une cinétique du premier ordre a été observée comme le montre l'insert de la Figure 76-b. La Figure 76-a montre clairement l'effet négatif du platine sur l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'acide stéarique. Cependant on note une amélioration de l'activité lorsqu'on passe des films monocouche aux bicouches jusqu'à un taux de dopage de 1% de Pt. Au-delà de cette concentration, l'activité reste constante et indépendante du nombre de couches.

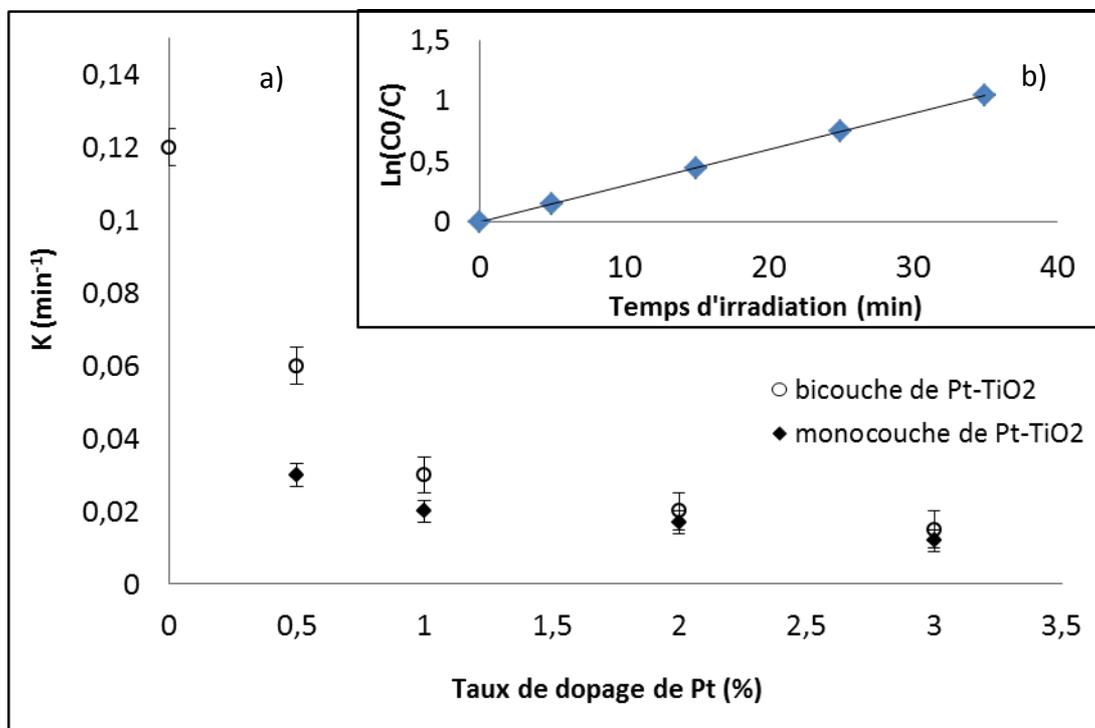


Figure 76: a) Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation UV en fonction du taux de dopage des films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂ (1). b) Diagramme inséré correspond au film bicouches 1 Pt-TiO₂

2.1.2 Dégradation de l'AS sous irradiation visible :

2.1.2.1 Effet de la méthode de synthèse et du taux de dopage :

Il est important de noter une valeur non nulle de la constante de vitesse pour TiO₂ pur dans le visible. Ce résultat peut paraître surprenant mais vraisemblablement dû à la faible quantité de lumière UV reçue par le film malgré le filtre UV (7,72 μW/cm² d'UV-A). Cette

Chapitre 3

faible quantité de lumière est suffisante pour activer le TiO_2 . Ceci a déjà été montré par d'autres auteurs [225].

La

Figure 77-a montre l'évolution $\ln(C_0/C)$ des films 3 Pt- TiO_2 (1) et 3 Pt- TiO_2 (2) en fonction du temps d'irradiation visible et indique là encore un ordre un apparent.

La

Figure 77-b présente les constantes de vitesse de dégradation de l'AS par des films monocouche Pt- TiO_2 (1) et Pt- TiO_2 (2) sous irradiation visible à 420 nm.

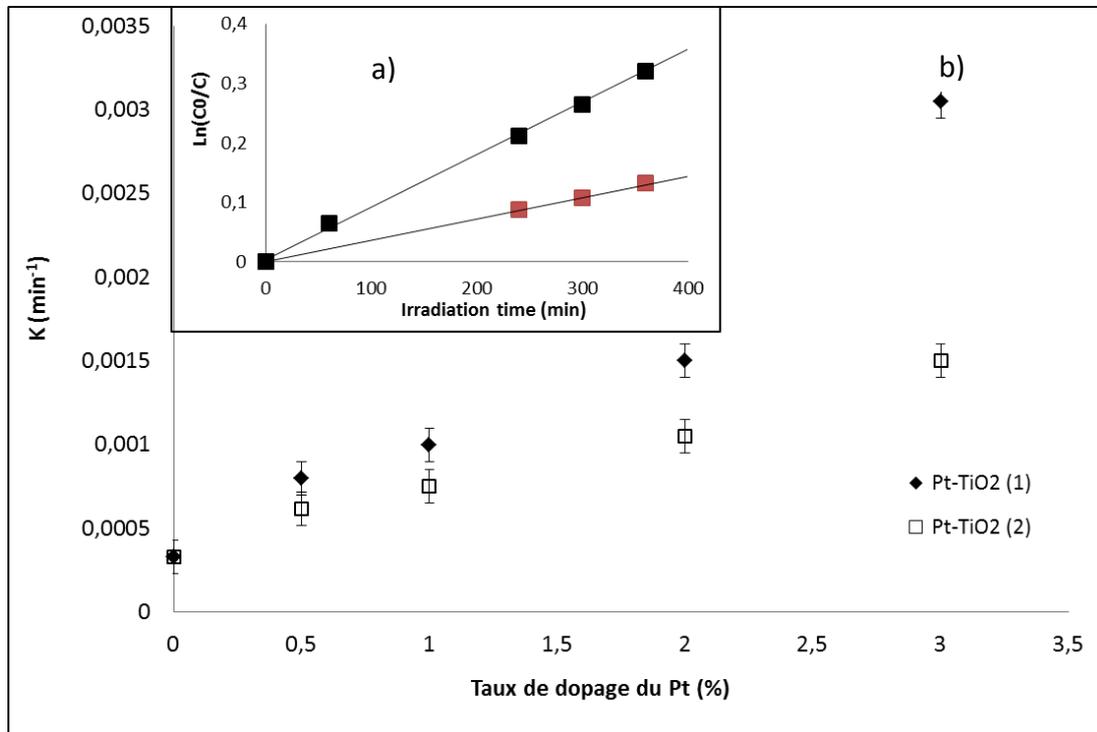


Figure 77: a) la figure insérée correspond aux cinétiques de dégradation de l'AS sous irradiation visible pour les films 3 Pt- TiO_2 (1) et 3 Pt- TiO_2 (2) b) constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible en fonction du taux de dopage pour les films monocouche Pt- TiO_2

A la différence de ce qui a été observé sous irradiation UV, on constate que le dopage par le Pt augmente l'activité photocatalytique sous irradiation visible. Cette amélioration de l'activité est d'autant plus grande que le taux de dopage augmente. La meilleure activité photocatalytique a été obtenue avec un taux de dopage de 3%. Ceci est valable pour les deux voies de synthèse. Pour une composition donnée, les films préparés par la voie 1

Chapitre 3

apparaissent systématiquement plus actifs que ceux préparés par la voie 2. On remarque également que les constantes de vitesse apparaissent beaucoup plus faibles dans le visible que dans l'UV : par exemple pour le film le plus actif dans le visible 3 Pt-TiO₂ (1) le rapport $K_{\text{visible}}/K_{\text{UV}} = 0,25$ pour des puissances lumineuses relativement comparables.

2.1.2.2 Effet de l'épaisseur :

La Figure 78 présente les constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation visible sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂ en fonction du taux de dopage.

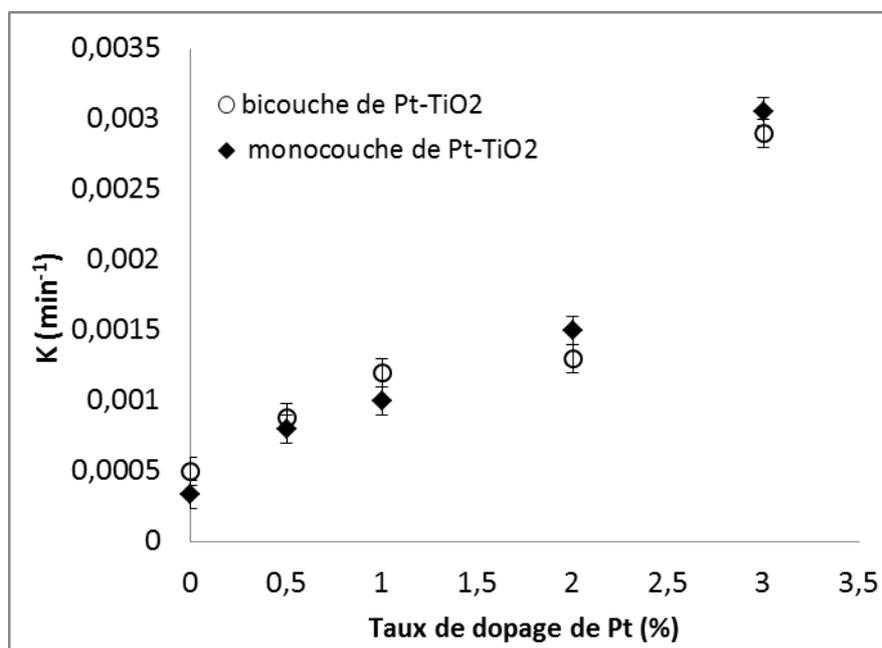


Figure 78 : Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible en fonction du taux de dopage des films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂ (1)

Comme pour les films monocouche, l'activité des films bicouches augmente avec le taux de dopage. Cependant, on n'observe pas d'augmentation significative de l'activité même pour les faibles taux de dopage entre films monocouche et bicouches et seuls les films dopés à 3 % montrent une différence notable d'activité photocatalytique.

2.2 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-liquide:

2.2.1 Dégradation du MB sous irradiation UV:

Chapitre 3

L'activité photocatalytique des films dopés au platine a également été étudiée à l'interface solide-liquide avec le test de décoloration du MB. Avant le début de chaque expérience, nous avons réalisé un test d'adsorption du MB à la surface des films TiO_2 . L'étape d'adsorption a été présentée précédemment au chapitre 2. A titre d'exemple, le rapport d'adsorption $A_0/A_{\text{équilibre}}$ du film de TiO_2 pur est de 1,22 tandis que celui du 1 Pt- TiO_2 est de 1,04. Ceci nous montre que le MB présente une adsorption plus faible à la surface du 3 Pt- TiO_2 comparativement au TiO_2 pur.

La Figure 79 présente les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre du photoblanchiment du bleu de méthylène sous irradiation UV en fonction du taux de dopage. On note une légère diminution de la constante de vitesse pour un dopage de 0,5% de Pt tandis qu'un dopage à 1% du Pt semble améliorer très légèrement l'activité photocatalytique. Au-delà de ce taux de dopage, l'activité diminue quelle que soit la voie de synthèse.

Comme pour la dégradation de l'acide stéarique, l'activité photocatalytique des films monocouche Pt- TiO_2 (2) apparaît moins bonne que celle des films monocouche Pt- TiO_2 (1). Par contre dans le cas de l'AS, l'activité diminuait fortement avec le taux de platine, ce qui n'est pas observé avec ce test sous irradiation UV.

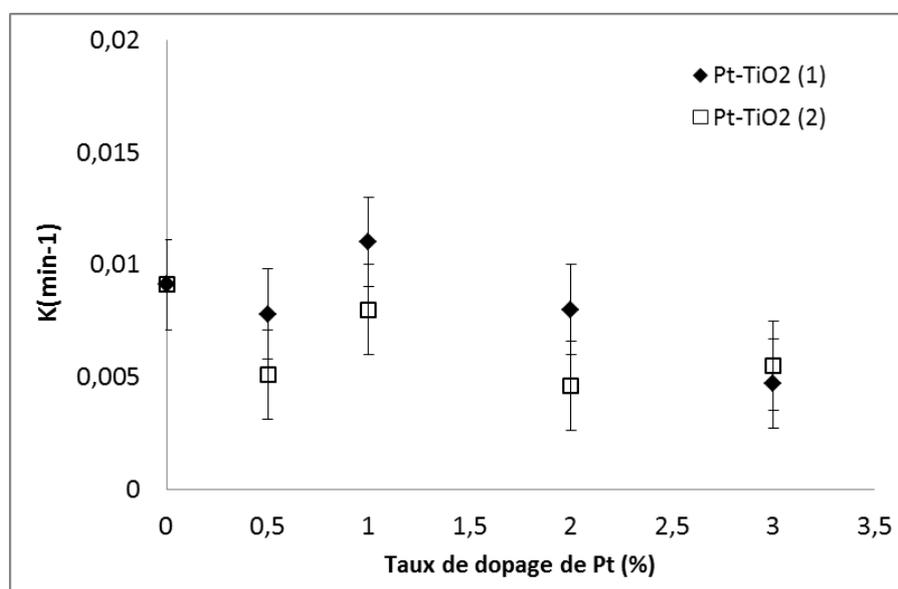


Figure 79 : Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche Pt- TiO_2 (1) et (2) sous irradiation UV

Chapitre 3

La Figure 80 présente les constantes de vitesse de dégradation du MB sur des films monocouche et bicouches en fonction du taux de dopage. On ne note pas d'amélioration notable de l'activité photocatalytique des films bicouches Pt-TiO₂ par rapport au TiO₂ pur.

L'activité photocatalytique des films bicouches Pt-TiO₂ est légèrement supérieure à celles des films monocouche et ce jusqu'à un dopage en platine de 2 %.

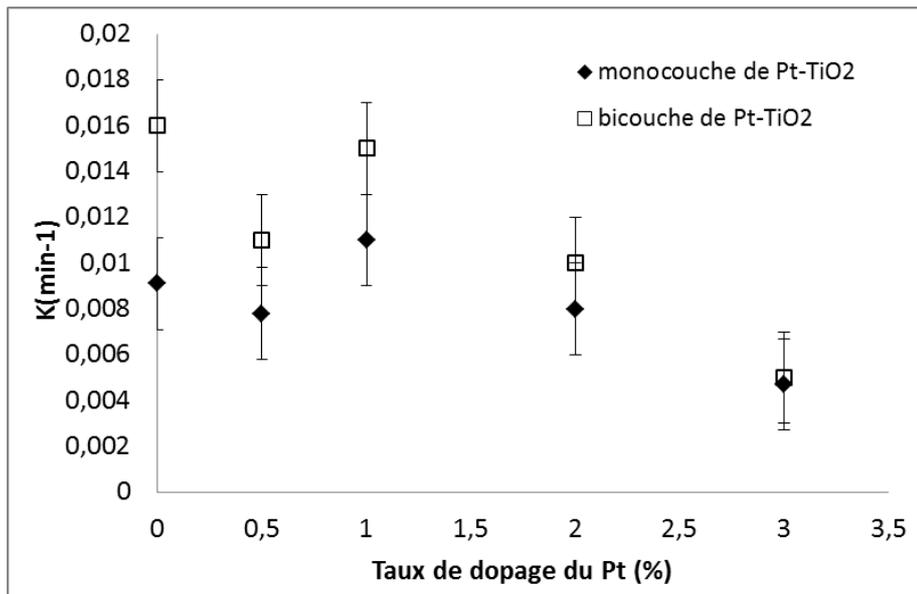


Figure 80 : Constantes de vitesses de dégradation du MB sous irradiation UV des monocouche et bicouches Pt-TiO₂ (1) en fonction du taux de dopage

2.2.2 Dégradation du MB sous irradiation visible:

Des tests photocatalytiques de décomposition du bleu de méthylène ont été également réalisés sous irradiation visible à 420 nm. Tout comme ce qui a été observé avec l'AS, nous avons pu mettre en évidence une faible activité avec les films de TiO₂ pur ($K = 0,0006 \text{ min}^{-1}$) sous irradiation visible. Celle-ci peut être attribuée à la faible quantité de lumière UV émise par la source utilisée ($17 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) (LEDs à 420 nm voir annexe 3).

La Figure 81 présente les constantes de vitesse de décoloration du MB en fonction de la quantité de platine du film. On constate qu'en augmentant le taux de dopage du Pt, les constantes de vitesse augmentent sensiblement jusqu'à un taux de dopage de l'ordre de 1%. Ensuite, on observe un pallier quel que soit le mode de synthèse. Là encore, l'activité des films Pt-TiO₂ (1) est légèrement supérieure à celle des films Pt-TiO₂ (2).

Chapitre 3

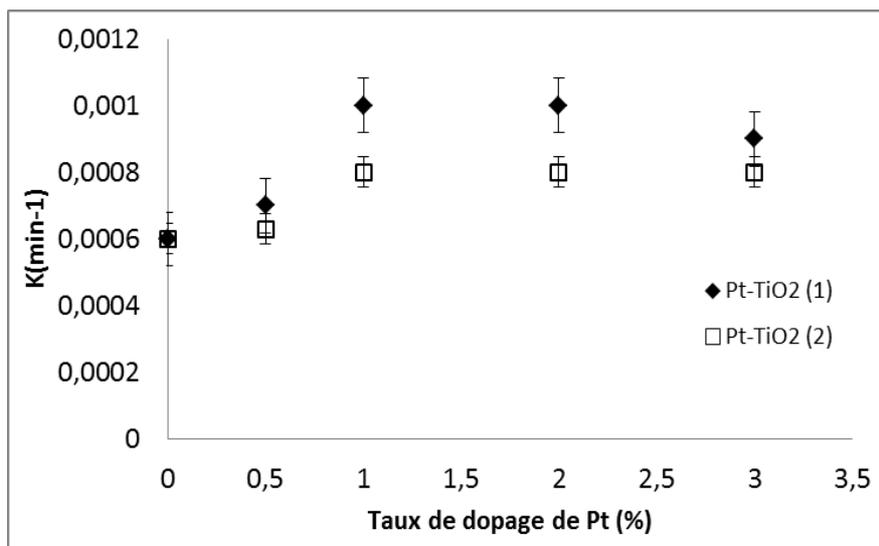


Figure 81: Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche Pt-TiO₂ (1) et (2) sous irradiation visible

Pour un taux de dopage donné, on observe des constantes de vitesse quasiment identiques pour des films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂. On ne constate donc pas d'amélioration d'activité photocatalytique des films Pt-TiO₂, lors du dépôt de la deuxième couche de TiO₂, sous irradiation visible (Figure 82).

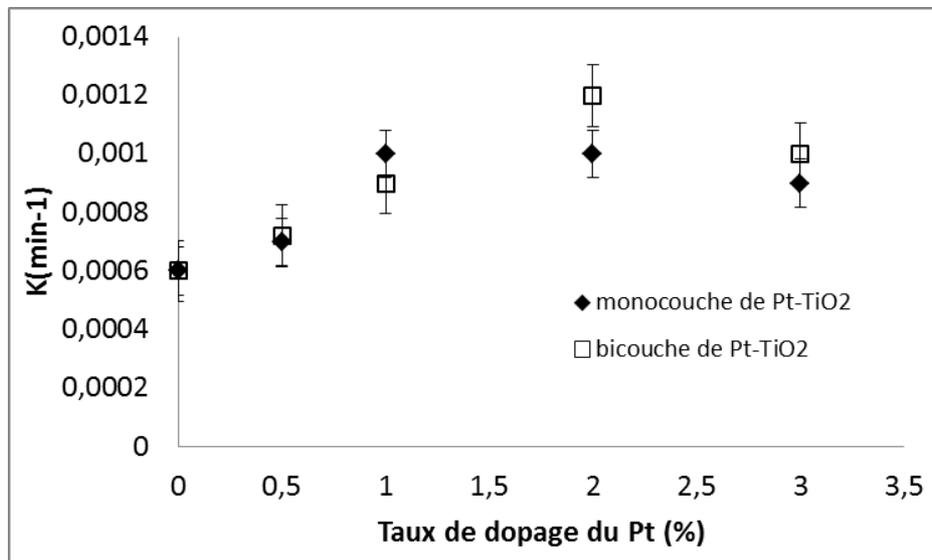


Figure 82 : Constantes de vitesses de dégradation du MB des monocouche et bicouches Pt-TiO₂ (1) sous irradiation visible

2.3 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide-gaz :

Compte tenu de la configuration du réacteur utilisé pour les tests à l'interface solide-gaz (difficulté à limiter les échanges avec l'atmosphère extérieure), seuls les résultats obtenus sous irradiation UV avec les films bicouches 2 Pt-TiO₂ seront présentés.

Nous avons pu détecter la production du CO₂, de plus le manque d'étanchéité n'a pas permis de déterminer la quantité réelle de CO₂ formée lors de la dégradation de l'acétone.

La Figure 83 présente les courbes de dégradation de l'acétone en présence du film bicouche Pt-TiO₂ sous irradiation UV. La courbe de dégradation de l'acétone décroît sous irradiation UV. La formation du CO₂ témoigne de la minéralisation de l'acétone, la formation d'aucun produit intermédiaire n'a été mise en évidence.

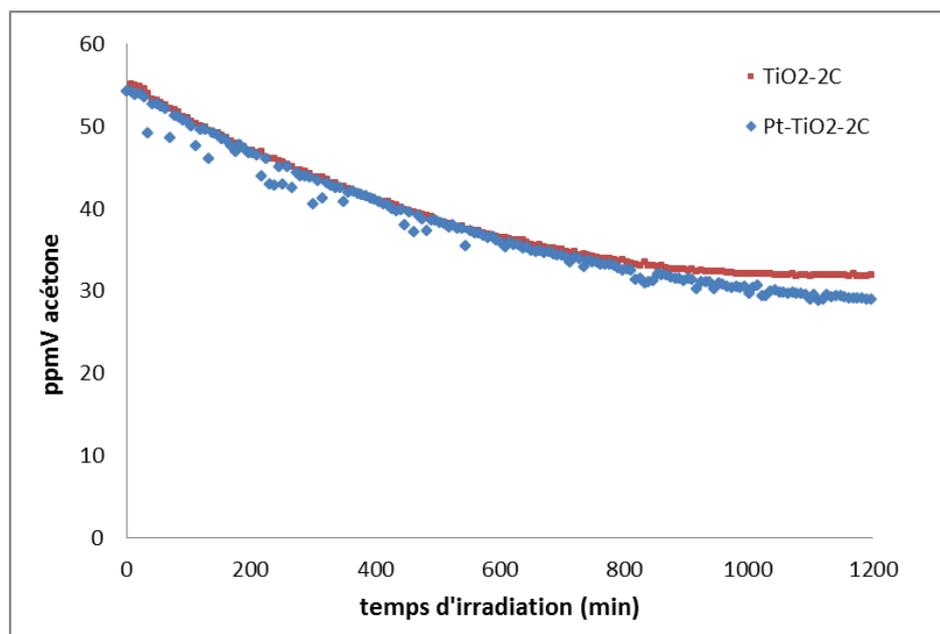


Figure 83 : Courbes de dégradation de l'acétone en présence des films bicouches de TiO₂ et 1 Pt-TiO₂-2c sous lumière UV

La vitesse initiale de dégradation de l'acétone en présence du film bicouche de TiO₂ ou du 1 Pt-TiO₂-2c (1) est de 0,07 mg m⁻³ min⁻¹. Tout comme les tests précédemment étudiés, le dopage par Pt n'a pas d'effet sur l'activité photocatalytique du film bicouche de TiO₂ vis-à-vis de la dégradation de l'acétone.

Chapitre 3

Pour ce test photocatalytique, l'efficacité photonique de dégradation de l'acétone en présence des films bicouches de TiO_2 et Pt-TiO_2 a été estimée à $5,34 \cdot 10^{-7}$ molécules dégradées par photons.

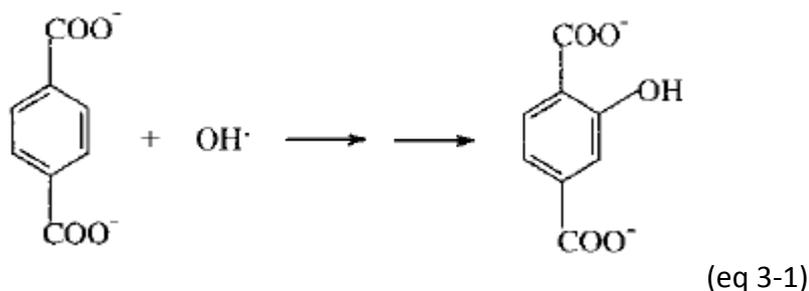
Des essais ont aussi été menés sous irradiation visible. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'activité photocatalytique des films pour ce test. Ce résultat était prévisible compte tenu de la faible valeur de l'efficacité photonique déterminée sous irradiation UV et de la configuration peu favorable du réacteur utilisé.

3 Caractérisation des espèces réactives de l'oxygène à la surface des films :

Dans cette partie, nous allons présenter les essais réalisés pour mettre en évidence deux espèces réactives de l'oxygène (ROS) à la surface des films : les radicaux hydroxyles et l'oxygène singulet. Ces ROS peuvent être piégés chimiquement par des sondes spécifiques : l'acide téréphtalique pour le radical OH^\bullet [227] et le 9,10-diméthylantracène pour l'oxygène singulet [228].

3.1 Caractérisation des radicaux hydroxyles :

La dégradation des molécules organiques à la surface du TiO_2 est dans la plupart des cas gouvernée par la production des radicaux OH^\bullet . Pour mettre en évidence la présence de ces radicaux, nous avons utilisé l'acide téréphtalique qui réagit préférentiellement avec les radicaux OH^\bullet pour former HTA, une molécule fluorescente, selon l'équation (eq 3-1):



Chapitre 3

Mode opératoire :

2 mg d'acide téréphtalique sont dissouts dans une solution NaOH $2 \cdot 10^{-3}$ M (concentration d'acide téréphtalique $5 \cdot 10^{-4}$ M). La solution est agitée pendant 10 min dans un bain à ultrasons dans le noir. Un spectre UV de cette solution est ensuite enregistré pour vérifier qu'il n'y a pas d'absorption du produit dans la gamme spectrale de l'absorption du TiO_2 (350-400 nm) (Figure 84). On place ensuite le film contre la face interne d'une cuve contenant la solution d'acide téréphtalique (TA) et on commence l'irradiation avec une LED 365 nm. L'intensité de fluorescence du produit formé (HTA) est ensuite mesurée en fonction du temps d'irradiation ($\lambda_{\text{excitation}} = 315$ nm et $\lambda_{\text{émission max}} = 420$ nm).

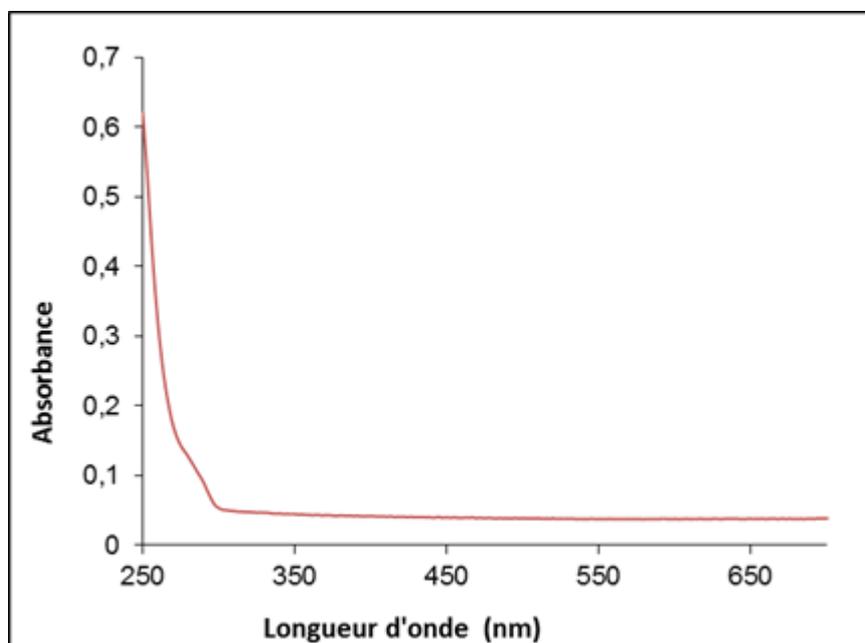


Figure 84 : Spectre UV-visible d'une solution d'acide téréphtalique (TA) dans NaOH

La Figure 85 représente l'évolution des spectres d'émission de fluorescence de la solution d'acide téréphtalique en présence du film bicouche de TiO_2 en fonction du temps d'irradiation UV. En augmentant le temps d'irradiation, on observe une augmentation progressive du signal de fluorescence centré à 420 nm. La bande à 420 nm est caractéristique de la présence de l'hydroxy-téréphtalate (HTA) et par conséquent des radicaux hydroxyles.

Chapitre 3

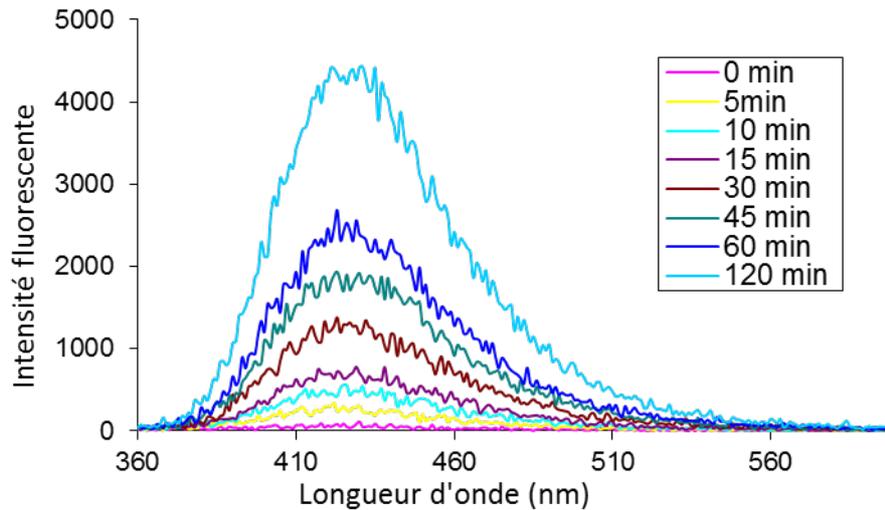


Figure 85: Spectre d'émission de la solution d'acide téréphtalique en présence du film bicouches TiO_2 .

Dans la mesure où l'intensité fluorescente est proportionnelle à la concentration en HTA et donc à la quantité des radicaux OH^\bullet formés [29][229], nous allons pouvoir convertir l'intensité de fluorescence en concentration en HTA pour déterminer le taux de production des OH^\bullet . La courbe d'étalonnage de la solution d'HTA est présentée en annexe 5.

La Figure 86 représente la concentration HTA en fonction du temps d'irradiation. On constate que la production des OH^\bullet suit une cinétique apparente d'ordre zéro.

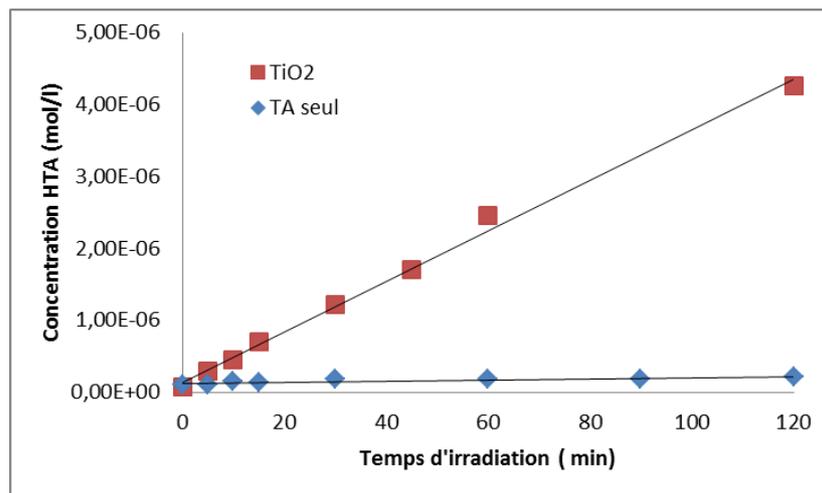


Figure 86 : Concentrations en HTA calculées en présence et en absence du film TiO_2 , et en fonction du temps.

Chapitre 3

De la même manière, on constate d'après la Figure 87, qui présente les concentrations en HTA calculées en fonction du temps d'irradiation UV et en présence des films monocouche et bicouches de TiO_2 et Pt-TiO_2 , que la cinétique apparente de production des OH^\bullet est d'ordre zéro pour les films dopés au Pt. On constate que pour une épaisseur donnée, la production de radicaux OH^\bullet est systématiquement inférieure pour les films Pt-TiO_2 par rapport au TiO_2 pur.

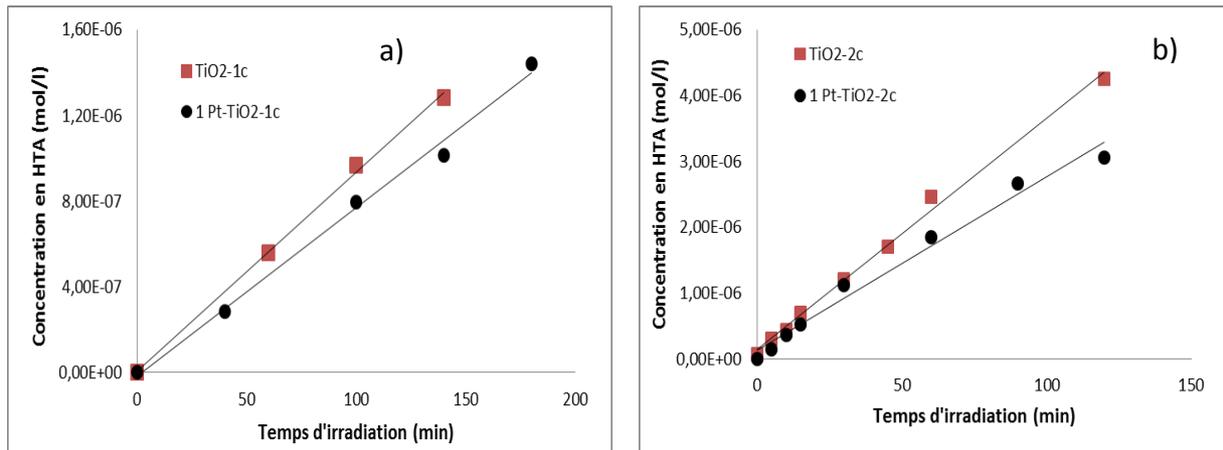


Figure 87 : Concentrations en HTA calculées en fonction du temps d'irradiation UV en présence des films a) monocouche et b) bicouches de TiO_2 et 1 Pt-TiO_2

La Figure 88 représente les vitesses de production des radicaux hydroxyles en présence des films monocouche et bicouches de TiO_2 et Pt-TiO_2 . On constate que pour les films monocouche, les constantes de vitesse de production des OH^\bullet passent de $K = 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ à $K = 8 \cdot 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$ lorsqu'on ajoute 1% de Pt au TiO_2 .

L'augmentation de l'épaisseur des films conduit à augmenter les constantes de vitesse de $K = 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ à $K = 4 \cdot 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ pour les films de TiO_2 pur tandis que pour les films Pt-TiO_2 , les constantes de vitesse passent de $K = 8 \cdot 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$ à $K = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ et restent légèrement inférieures à celles calculées en présence du TiO_2 pur. Ces résultats peuvent être corrélés aux données XPS qui ont montré que les films platinisés se caractérisent par une faible teneur en groupements OH comparativement aux films de TiO_2 pur.

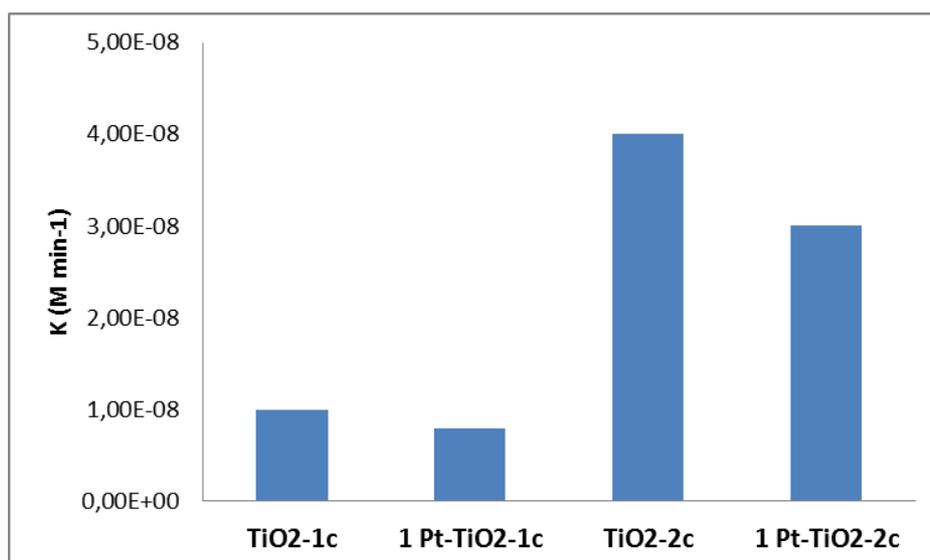
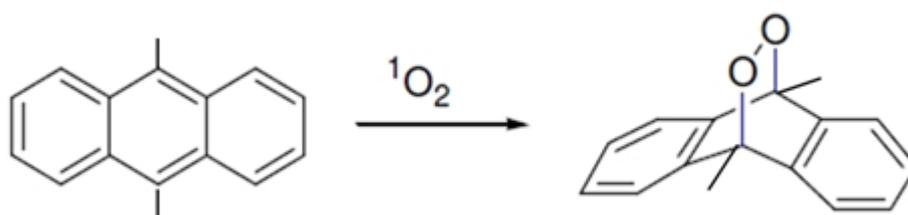


Figure 88 : Constantes de vitesse de production des radicaux hydroxyles en présence de différents films à base de TiO₂

3.2 Tentative de caractérisation de l'oxygène singlet :

Des résultats antérieurs obtenus au laboratoire et issus de la littérature [230] semblaient indiquer que le dopage pouvait favoriser la formation de l'oxygène singlet à la surface de TiO₂ sous irradiation visible. Nous avons voulu confirmer cette hypothèse en essayant de caractériser la formation de l'oxygène singlet sous irradiation visible ($\lambda = 420$ nm).

La détection de l'oxygène singlet a été étudiée en suivant la photoxydation du 9,10-diméthylantracène par ¹O₂, selon l'équation 3-2 :



(eq. 3-2)

Mode opératoire:

Une solution mère de DMA (59mg) est d'abord préparée dans de l'acétonitrile (100mL) « spectro grade ». La solution est ensuite mise sous agitation pendant 12 heures puis conservée à l'obscurité. En présence de l'échantillon, un volume de 60μL de la solution mère de DMA est ajouté dans une cuve spectroscopique puis complété par un volume d'acétonitrile

Chapitre 3

pour avoir un volume total de 3 mL. La LED 420 nm est placée de façon à obtenir 4mW cm^{-2} (mesuré avec radiomètre ORIEL). La dégradation du DMA est suivie par spectrophotométrie.

Le spectre du DMA est présenté dans la Figure 89. Il présente une bande structurée entre 350 et 420 nm avec un maximum à 378 nm ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$).

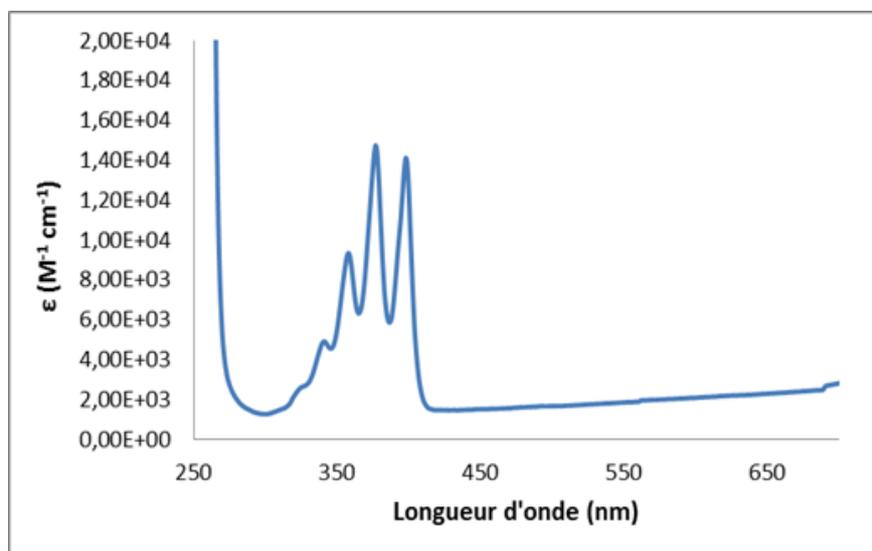


Figure 89 : Spectre UV-vis d'une solution de DMA

Il est nécessaire de réaliser un test d'autooxydation du DMA en absence du photocatalyseur (Figure 90). Comme nous pouvons le constater, il y a une légère photoxydation directe du DMA sous irradiation visible.

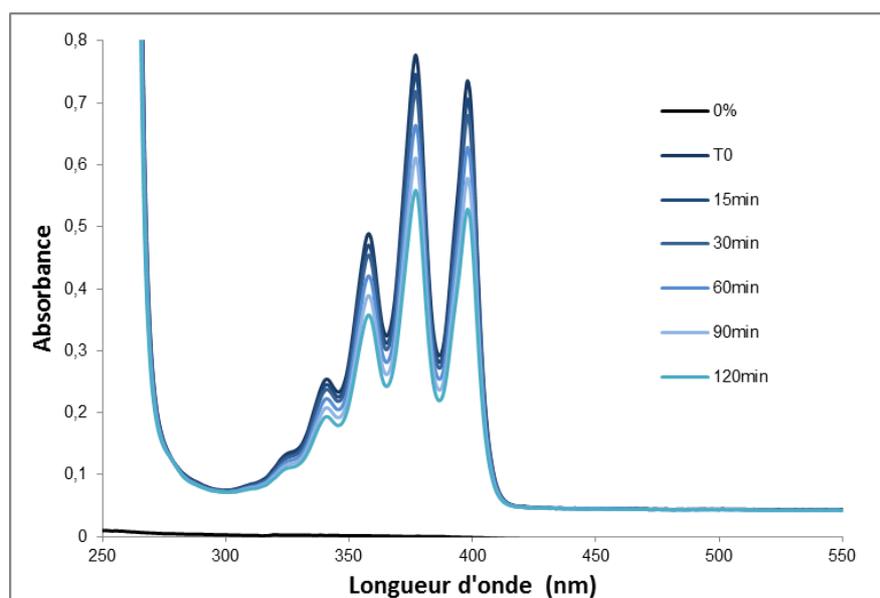


Figure 90 : Spectres UV-visible du DMA seul enregistrés sous l'irradiation visible

Chapitre 3

La Figure 91 représente la concentration en DMA en absence et en présence du photocatalyseur TiO_2 en fonction du temps. On note que la photooxydation du DMA suit une cinétique d'ordre apparent zéro. On note aussi qu'en présence des photocatalyseurs TiO_2 -2c et Pt- TiO_2 -2c les courbes de photooxydation du DMA sont confondues avec la courbe de photooxydation du DMA seul ($0,14 \mu\text{M min}^{-1}$). On peut ainsi conclure que l'endoperoxyde ainsi formé provient uniquement de l'auto-oxydation du DMA.

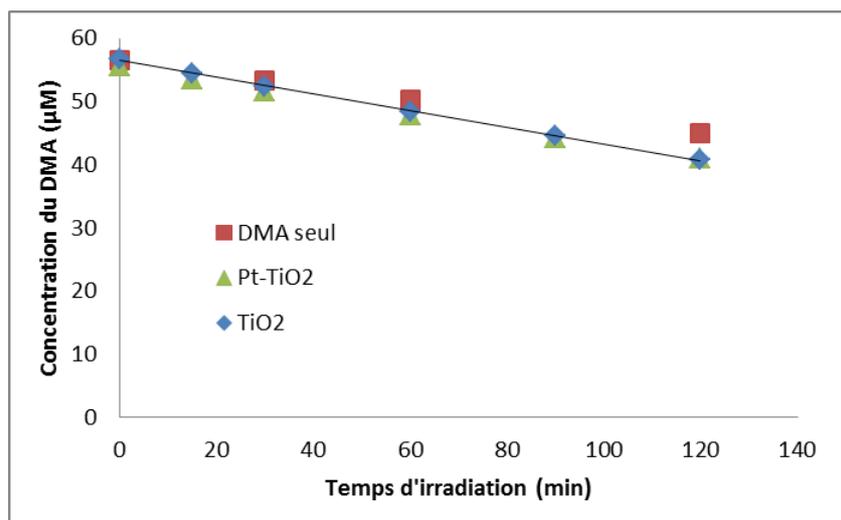


Figure 91 : Concentrations du DMA en absence et en présence des films bicouches de TiO_2 et Pt- TiO_2 en fonction du temps d'irradiation visible

Cependant, il convient de rappeler qu'une faible quantité de TiO_2 (0,4 mg) est présente sur le film testé. Or, toutes les études montrent que la production de l'oxygène singulet reste relativement faible à la surface de TiO_2 [230]. Il est donc possible que la production de $^1\text{O}_2$ due au TiO_2 soit faible par rapport à celle due à la photosensibilisation du DMA. Sur la base de ce seul test, on ne peut conclure sur la production de $^1\text{O}_2$ à la surface de ces films. Il conviendra de mener des tests complémentaires plus sensibles (microscopie de fluorescence par exemple) pour trancher la question.

4 Conclusions et discussions :

Les caractérisations morphologiques et ellipsométriques des films ont montré que le dopage par le platine n'avait que peu d'influence sur la cristallinité et la mésostructure des films Pt- TiO_2 (sauf peut-être sur le volume poreux et la taille des pores des films Pt- TiO_2 , qui sont légèrement différents par rapport à ceux du TiO_2 pur). Cependant, l'effet du dopage est loin

Chapitre 3

d'être négligeable sur l'étude de la photoréactivité de ces films. Alors que l'effet est décrit comme étant positif dans la plupart des cas dans la littérature, nous observons une désactivation photocatalytique en présence du Pt. Rappelons sommairement les principaux résultats relevés dans la littérature et concernant le TiO₂ dopé au platine.

- Il est admis que les particules de Pt présentes à la surface de TiO₂ jouent le rôle de piège à électrons et permettent ainsi une bonne séparation des porteurs de charges limitant la recombinaison et améliorant de l'activité photocatalytique sous irradiation UV. Cependant, cet effet peut être contrebalancé par d'autres paramètres qui peuvent devenir prépondérants.
- Plusieurs travaux ont attribué l'effet négatif du platine au fait qu'il joue au contraire le rôle de centre de recombinaison sans pour autant donner des explications détaillées sur ce phénomène. Ainsi, Emilio *et al.* ont montré par TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity) que des particules de platine déposées sur du P25 ont un effet globalement désactivant pour la dégradation du phénol [231]. Les auteurs corrélaient ce résultat à une recombinaison plus rapide des porteurs de charge sur le TiO₂ platinisé. La recombinaison est mise en évidence par mesure de leurs durées de vie par TRMC. Linsebigler *et al.* ont également rapporté que le dépôt de platine métallique à la surface de monocristaux de TiO₂ (110) n'avait aucun effet sur la photo-oxydation du CO en CO₂ [107], contrairement à ce qui a été constaté par Einaga *et al.* [112]. Linsebigler *et al.* ont attribué ce résultat au fait que la présence du platine **bloque les sites actifs du TiO₂**. En accord avec les travaux de Linsebigler, Chen *et al.* ont montré que l'adsorption du méthanol à la surface de TiO₂ diminue en augmentant le taux de dopage du platine [232]. Parmi les raisons attribués à l'effet néfaste du platine, d'autres équipes évoquent la formation d'intermédiaires, qui peuvent inhiber l'activité photocatalytique [106][109].

Dans ce travail, les performances photocatalytiques des films Pt-TiO₂ ont été étudiées à différents interfaces en utilisant trois polluants (AS, MB et acétone). La dégradation de ces polluants n'a révélé la présence d'aucun intermédiaire.

Les films mésostructurés de TiO₂ pur sont actifs vis-à-vis de la dégradation de ces trois polluants sous irradiation UV et on constate un ralentissement de l'activité photocatalytique

Chapitre 3

lors de l'ajout du platine par les deux voies de synthèse utilisées. Par contre, l'activité photocatalytique montre une nette augmentation sous irradiation visible à la fois pour le test avec l'AS et avec le MB. D'autre part, nous avons constaté que lorsque le dopant est introduit durant la synthèse (voie 1), l'activité photocatalytique est légèrement supérieure que lorsque le dopant est introduit après vieillissement du sol de TiO₂ (surtout si le taux de dopage est $\geq 1\%$), que ce soit sous irradiation UV ou visible. Cela pourrait être attribué au fait que la porosité des films est mieux conservée à des concentrations supérieures à 1% dans le cas de la voie (1), mais aussi au fait que l'absorption à 420 nm des films Pt-TiO₂ (1) est plus élevée que celle des films Pt-TiO₂ (2). La porosité et l'absorption des films Pt-TiO₂ dans le visible semblent donc avoir un effet non négligeable sur l'activité photocatalytique. Cependant, l'absorption est une condition nécessaire mais pas suffisante. Par exemple, Choi *et al* ont montré que Ru-TiO₂ présentait une absorption importante dans le visible, mais sans aucune activité vis-à-vis de la dégradation du chloroforme [86].

A la vue de nos résultats, l'hypothèse de blocage de sites actifs par des intermédiaires ne semble pas devoir être retenue, par contre le blocage des sites actifs du TiO₂ par le platine pourrait être une explication plausible.

L'analyse XPS a révélé plusieurs points qui ont peut-être un impact sur la réactivité des films : la synthèse sol-gel réalisée dans des conditions très acides ($\text{pH} < 1$) permet d'obtenir les trois degrés d'oxydation du platine (Pt⁰, Pt²⁺ et Pt⁴⁺), avec Pt⁰ prépondérant (40-50 %) au moins sur la profondeur analysée. Sachant que les rayons ioniques de cations Ti⁴⁺, Pt⁴⁺ et Pt²⁺ sont respectivement 0,61, 0,62 et 0,8 Å (coordination VI), on peut supposer que les cations Pt⁴⁺ pourraient substituer Ti⁴⁺ et ainsi former une liaison Ti-O-Pt tandis que les cations Pt²⁺ se localiseraient dans les sites interstitiels. Le Pt⁰ semble quant à lui être localisé à la surface des films et/ou dans les pores. La présence de ces différents états d'oxydation pourrait induire des effets subtils et contradictoires à la surface : Pt⁰ favoriserait la séparation des charges et le Pt oxydé favoriserait au contraire la recombinaison.

L'étude fine de la surface des films Pt-TiO₂ a permis de mettre en évidence que les films dopés présentaient sensiblement moins de groupements hydroxyles à la surface. Ceci peut également contribuer à modifier les propriétés d'adsorption à leur surface ainsi que la production de radicaux OH[•].

Chapitre 4 : Etude des propriétés structurales et photocatalytiques des films V-TiO₂ et W-TiO₂

Chapitre 4

Après avoir étudié l'influence du platine sur la structure et l'activité photocatalytique de films mésoporeux Pt-TiO₂, nous allons maintenant nous intéresser au dopage des films TiO₂ par des cations V⁴⁺ et W⁶⁺. Ces cations peuvent être à l'origine de la formation d'oxydes de vanadium (VO₂ ou V₂O₅) et d'oxydes de tungstène (WO₃) ayant une faible énergie de la bande interdite (2 eV pour V₂O₅ et 2,8 eV pour WO₃) ce qui permet une absorption importante en lumière visible.

L'approche la plus utilisée pour doper le TiO₂ par le vanadium est la voie sol-gel. Cette approche permet d'introduire le vanadium dans la structure du TiO₂ et donne accès à des matériaux actifs à la fois après irradiation UV ou visible. Dans le cas du tungstène, on trouve le plus souvent dans la littérature des matériaux composites WO₃-TiO₂.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode sol-gel et le procédé EISA pour synthétiser des films de TiO₂ dopés au vanadium et au tungstène. Dans un premier temps, nous allons décrire la synthèse et la caractérisation des films. Ensuite nous allons nous intéresser à l'étude de la réactivité de ces films à l'interface solide-solide, liquide-solide et solide-air. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la détection des radicaux hydroxyles et de l'oxygène singulet respectivement par fluorescence et par spectroscopie UV-visible.

1 Synthèse et caractérisations:

1.1 Synthèse des films :

Les résultats relatifs à Pt-TiO₂ décrit dans le chapitre 3 ont clairement montré que la synthèse par voie 1 (introduction du dopant en début de synthèse) conduisait à des films possédant une meilleure activité photocatalytique. Les films de W-TiO₂ et V-TiO₂ ont donc été synthétisés uniquement par cette voie de synthèse. Le dépôt des films s'est effectué à partir de solutions contenant des précurseurs de tungstène (WCl₆) ou de vanadium (VCl₄). Ces sels sont mélangés avec la solution TiCl₄/éthanol et sont ensuite hydrolysés et texturés par le F127. Les sols de V-TiO₂ sont bleu verdâtre, couleur caractéristique d'un sol contenant du V⁴⁺ alors que les solutions de W-TiO₂ sont incolores.

Les mesures ellipsométriques montrent que des films monocouche V-TiO₂ présentent une épaisseur uniforme comprise entre 190 et 200 nm ± 20 nm. L'indice de réfraction des films à

Chapitre 4

700 nm V-TiO₂ est estimé à $1,70 \pm 0,05$. On constate ainsi une légère densification des films dopés par rapport aux films de TiO₂ pur ($1,65 \pm 0,05$). En revanche, aucune variation de l'indice n'est observée en augmentant le taux de dopage de 0,5 à 3 %.

Les films W-TiO₂ présentent une épaisseur uniforme un peu plus faible que les films V-TiO₂ estimée entre 170 et 180 nm \pm 20 nm. Tout comme les films V-TiO₂, on note une augmentation de l'indice de réfraction lors de l'ajout du tungstène de 1,65 à 1,70 à 700 nm.

Les films bicouches V-TiO₂ et W-TiO₂ ont été synthétisés en utilisant le protocole décrit dans le chapitre 2. Les films bicouches ont une épaisseur variant entre 350 et 360 nm \pm 20 nm pour les films de V-TiO₂, et entre 320 et 340 nm \pm 20 nm pour les films de W-TiO₂. Ces films présentent un indice de réfraction compris entre 1,70 et 1,75 à 700 nm.

Les films monocouche et bicouches de M-TiO₂, avec M = V ou W, seront respectivement appelés M-TiO₂-1c et M-TiO₂-2c.

1.2 Microstructure des films:

Les Figure 92 et Figure 93 représentent les diffractogrammes des films monocouche et bicouches V-TiO₂ à différents taux de dopage. On constate la présence du la raie (101) à 25,4° caractéristique de la phase anatase. Aucun autre pic relatif à la phase d'oxyde de vanadium (V₂O₅ ou VO₂) n'a été détecté. De la même manière, seul le pic anatase est observé d'après les diffractogrammes des films monocouche et bicouches des films W-TiO₂ (Figure 94 et Figure 95). Les pics relatifs à l'oxyde de WO₃ n'ont pas été détectés. D'après Rampaul *et al.*, les pics relatifs à la structure orthorhombique de WO₃ apparaissent à $2\theta = 27,8^\circ$ et $2\theta = 32,6^\circ$ [128].

Le fait de ne pas observer de pics associés aux phases VO_x ou WO_y peut signifier que:

- soit le vanadium ou le tungstène sont insérés ou substituent le Ti⁴⁺ sans engendrer de modification de structure ni des valeurs des paramètres de mailles. En effet, les rayons ioniques du V⁴⁺ (0,58 Å) et W⁶⁺ (0,6 Å) en coordinence VI, sont très proches de celui du Ti⁴⁺ (0,61 Å).

Chapitre 4

- soit les phases VO_x ou WO_y sont présentes mais indétectables en DRX du fait de leur faible pourcentage de phase.

Par ailleurs, la taille des cristallites de tous les films dopés au vanadium et au tungstène est comprise entre 7,5 et 8 nm et ne varie ni avec la nature ni avec la quantité du dopant.

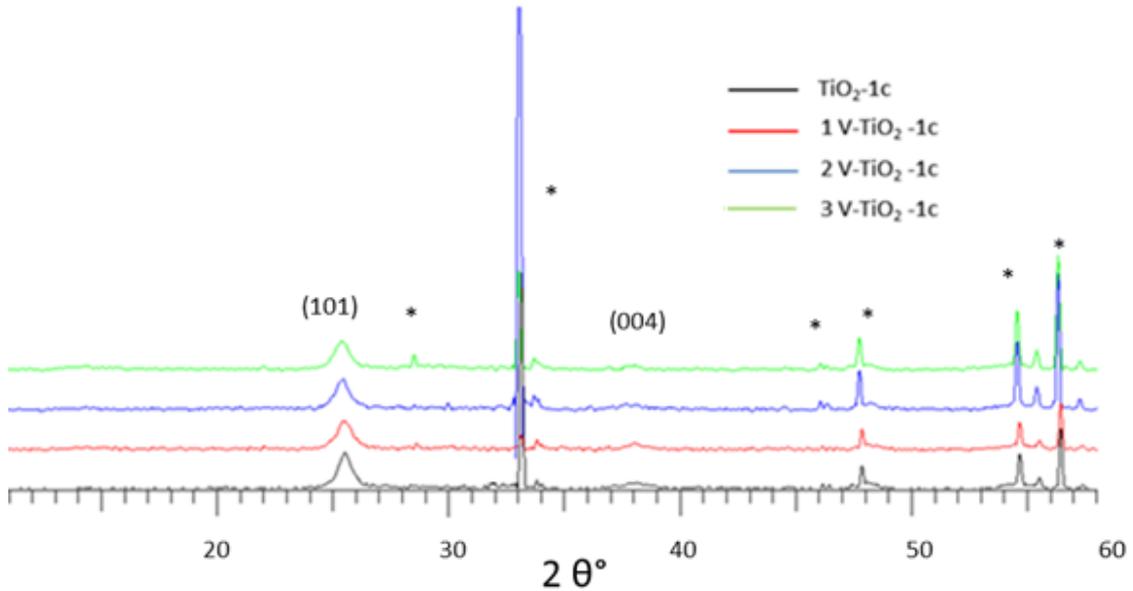


Figure 92 : Diffractogrammes des films monocouche de V-TiO_2 . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)

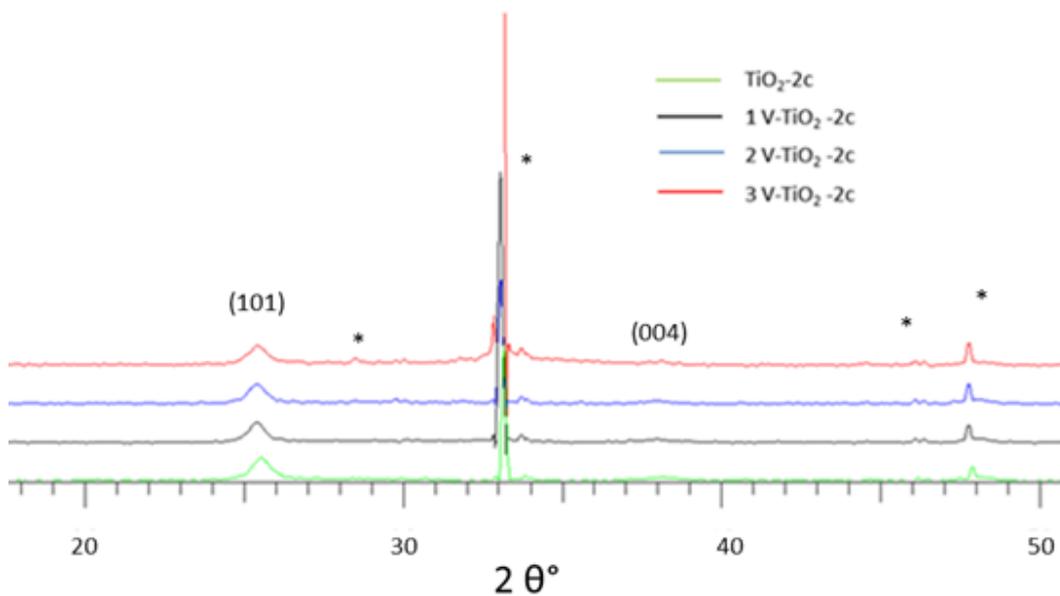


Figure 93 : Diffractogrammes des films bicouches V-TiO_2 . Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)

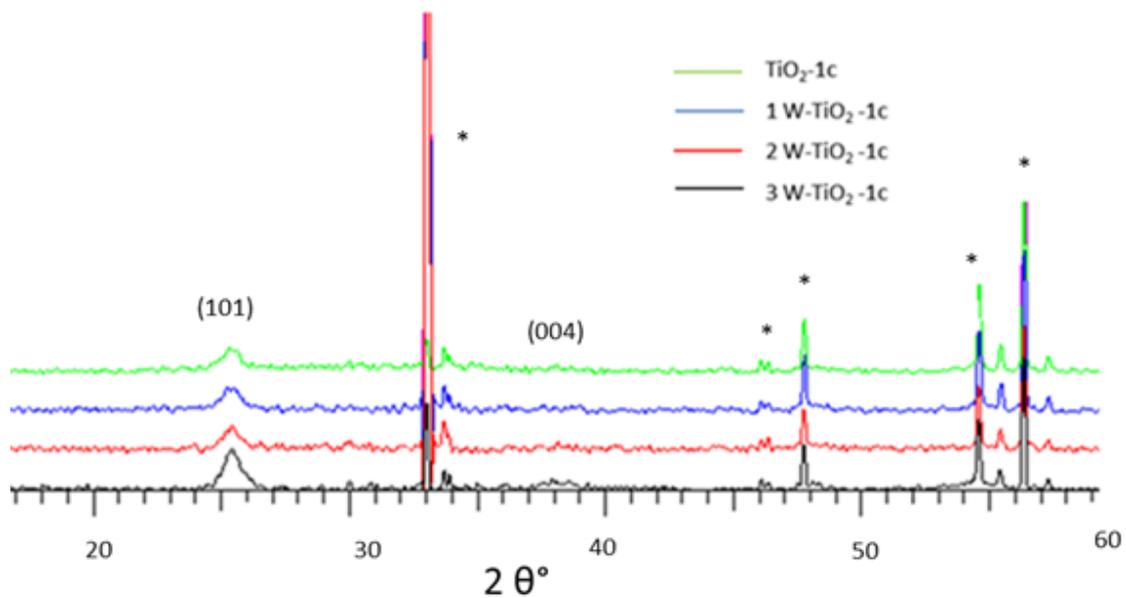


Figure 94 : Diffractogrammes des films monocouche W-TiO₂. Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)

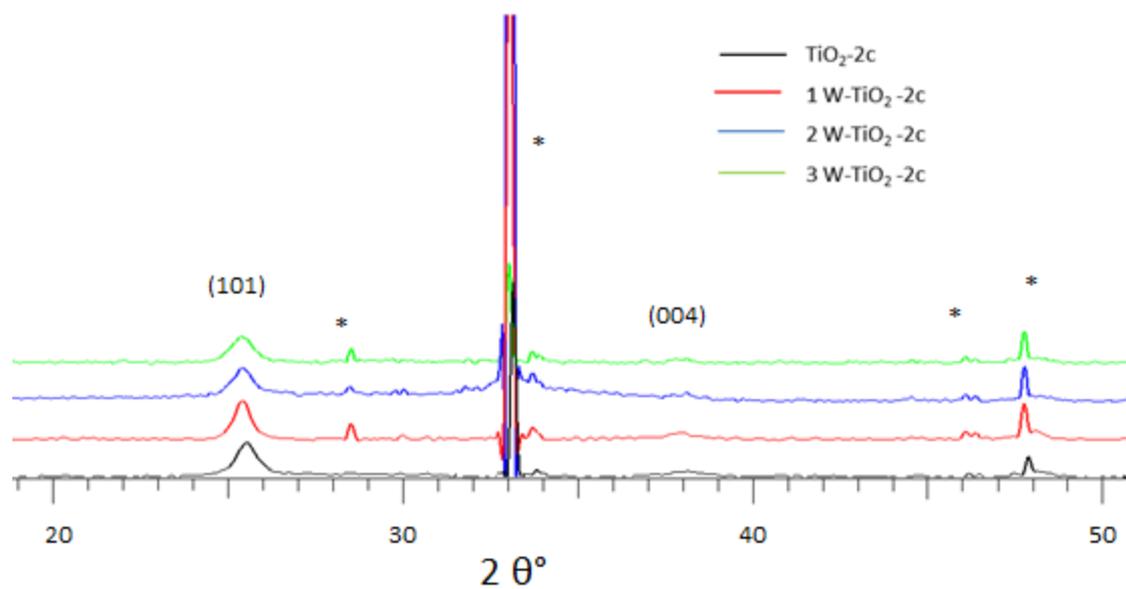


Figure 95 : Diffractogrammes des films bicouches de W-TiO₂. Les pics de diffraction du substrat Si sont indiqués par (*)

1.3 Mésostructure des films :

1.3.1 Ellipso-porosimétrie :

1.3.1.1 Les films V-TiO₂:

Afin de mieux caractériser la porosité des films V-TiO₂, nous avons utilisé l'ellipso-porosimétrie. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'eau des films monocouche et une sélection des films bicouches V-TiO₂ sont représentées dans la Figure 96 et sont, là encore, caractéristiques de matériaux mésoporeux (type IV).

La Figure 97 présente les volumes poreux des films monocouche et bicouches V-TiO₂ en fonction du taux de dopage en vanadium. On observe une diminution du volume poreux lors du dopage par le vanadium ; cette diminution s'accroît en augmentant le taux de dopage : ainsi le film 3 V-TiO₂ est 1,5 fois moins poreux que le film de TiO₂ non dopé. Dans le cas des systèmes multicouches, les mêmes tendances que celles obtenues avec le TiO₂ pur et dopés avec le Pt sont observées (augmentation du volume poreux avec le nombre de couches). Cependant, tout comme les films monocouche, l'augmentation du taux de dopage en vanadium diminue le volume poreux des films V-TiO₂-2c (volume poreux du 3 V-TiO₂-2c = 36 %). Contrairement au dopage avec le Pt qui induit la présence de nanoparticules au sein de la matrice, le dopage avec le vanadium (ou le tungstène) implique des espèces réactives au sens du sol-gel pouvant participer au réseau ou induire des séparations de phase. Dans la littérature, des films mésostructurés à base de V₂O₅ ou WO₃ ont déjà été reportés [141] [233] [234]. Il ressort de ces études que les conditions de stabilisation de telles mésophases ne sont que peu compatibles avec celles concernant les phases pur TiO₂ (elle nécessite des vieillissements à faibles humidité relative). Cependant d'après Pan *et al.* Il est possible de conserver la mésostructure et induire la cristallisation avec de faibles taux dopages (dans le cas de WO₃) [235]. D'après ces informations et d'après l'évolution des isothermes avec le taux de dopage (spécialement le cas du 3%), on peut se demander si la baisse du volume poreux ne serait pas due à une désorganisation de la mésophase (peut-être pendant la phase de vieillissement) engendrant, du moins, partiellement l'existence d'une mésophase moins ordonnée ne pouvant générer la mésophase hautement poreuse comme le "grid-like" comme le fait la phase cubique centrée *Im3m*.(cf introduction du chapitre 2).

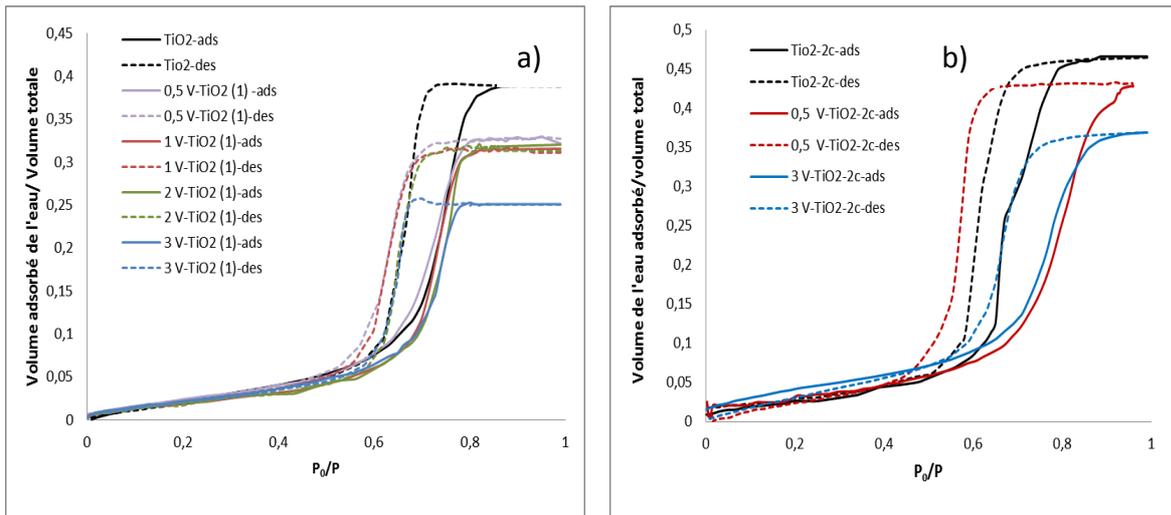


Figure 96 : Isotherme de sorption des films a) monocouche et b) bicouche de V-TiO₂

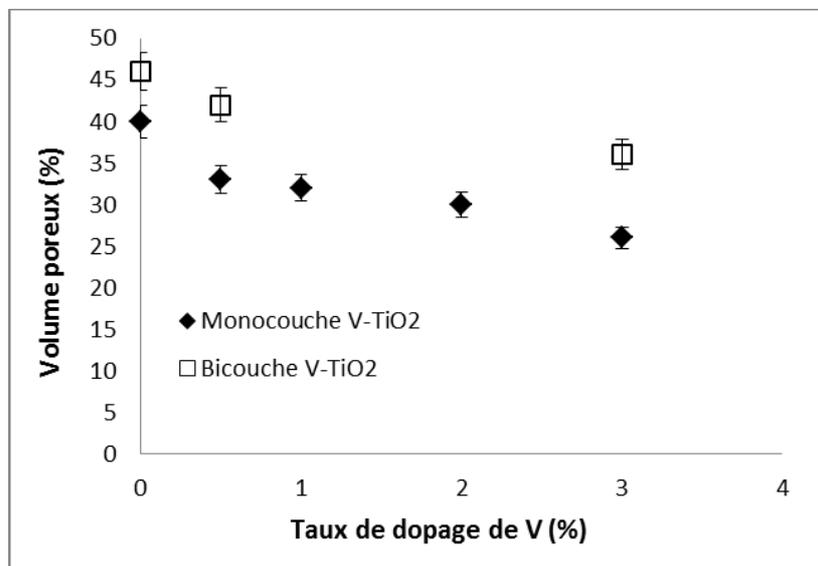


Figure 97 : Volume poreux des films monocouche et bicouches de V-TiO₂ en fonction du taux de dopage du vanadium

1.3.1.2 Les films W-TiO₂:

La Figure 98 présente les isothermes a) des films monocouche et b) une sélection de films bicouches W-TiO₂. La Figure 99 représente les volumes poreux des différents films en fonction du taux de dopage en tungstène. Les observations faites dans le cas des films dopés avec le Vanadium se retrouvent également dans le cas du dopage au tungstène avec une baisse du volume poreux quand le taux de dopage augmente. Notons que les films bicouches ont un volume poreux nettement supérieur aux films monocouche.

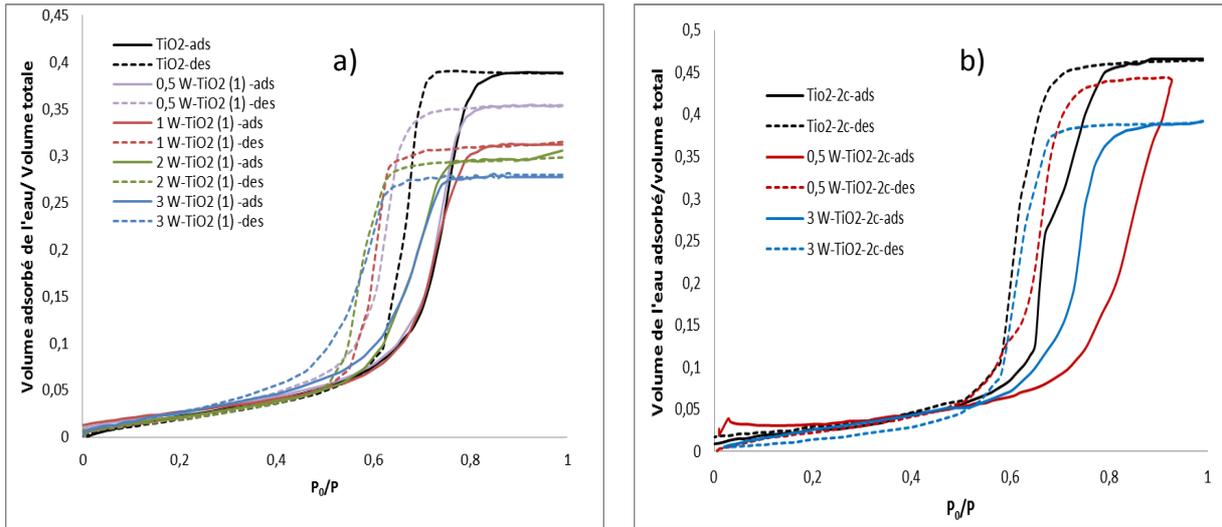


Figure 98 : Isothermes de sorption des films a) monocouche et b) bicouche de W-TiO₂

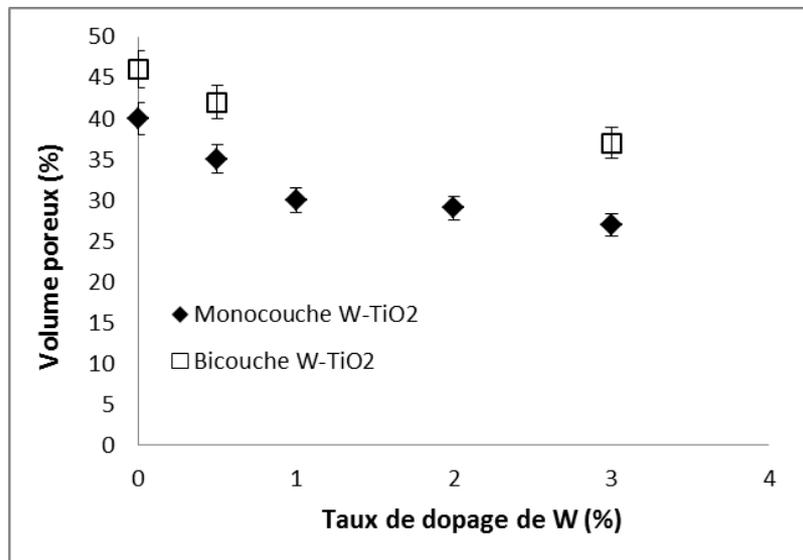


Figure 99 : Volume poreux des films monocouche et bicouches de W-TiO₂ en fonction du taux de dopage du tungstène

1.3.2 Microscopie électronique en transmission :

Les clichés TEM du film 0,5 V-TiO₂ représentés dans la Figure 100, montrent une bonne organisation des pores sur une partie du film (Figure 100-a) et une dégradation partielle de la structure « grid-like » (Figure 100-b). L'effondrement observé de la mésostructure pourrait être lié à la présence d'oxyde de vanadium (VO_x). En effet, ce dernier a tendance à former une structure hexagonale qui, une fois traité thermiquement au-delà de 523 K, se détériore de façon irréversible [233].

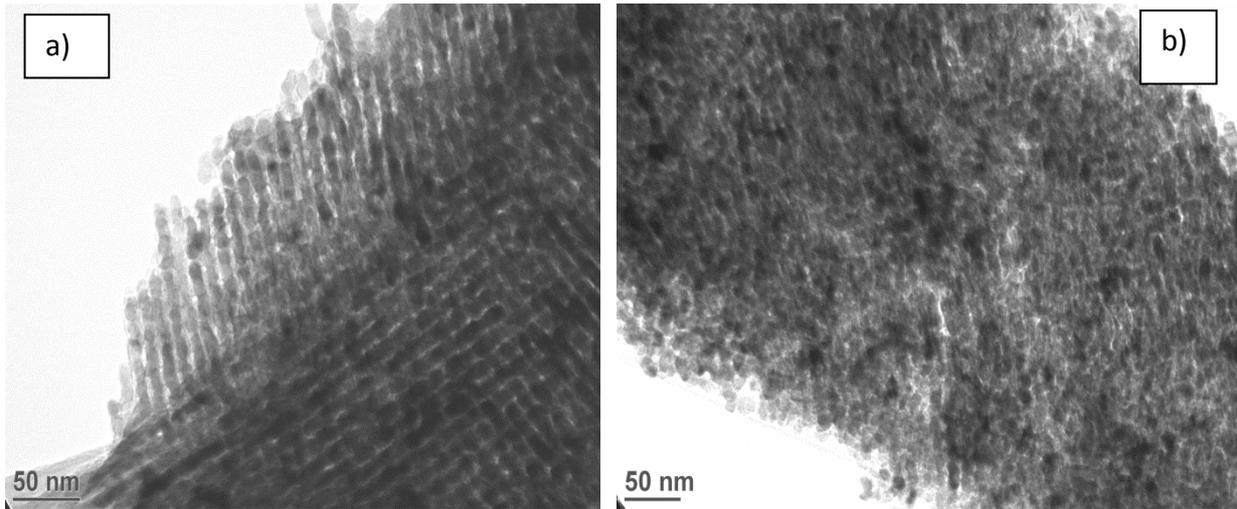


Figure 100 : Clichés TEM du film monocouche 0,5 V-TiO₂ a) zone bien structurée b) zone désorganisée

En ce qui concerne les films W-TiO₂, une perte de la structure grid-like caractéristique des films de TiO₂ pur est notée dès l'ajout du tungstène (Figure 101). Les films W-TiO₂ présentent une désorganisation nette qui pourrait être attribuée à la présence de l'oxyde de tungstène dans la matrice du TiO₂. Les hypothèses faites précédemment pour expliquer la baisse du volume poreux pour les deux dopages sont corroborées par ces clichés TEM qui présentent des zones où la structure grid-like est bien visible et des zones mal-définies correspondant à une structure vermiculaire (bien visible dans le cas du dopage au tungstène).

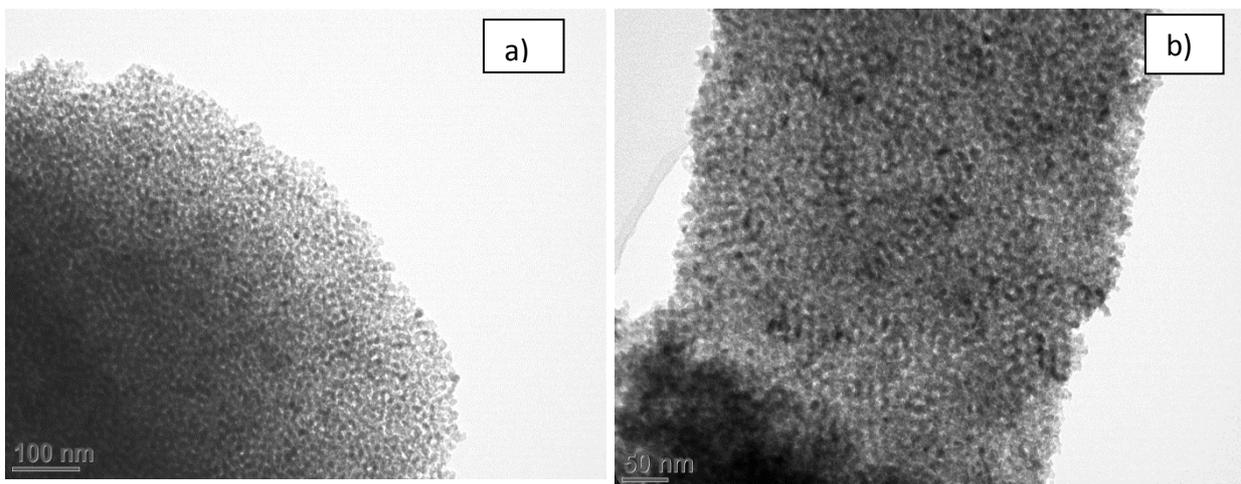


Figure 101 : Clichés TEM du film monocouche 3 W-TiO₂ à différents grossissements (a-b)

1.4 Propriétés optiques des films:

Les spectres UV-visible en réflectance diffuse des films monocouche et bicouches V-TiO₂ sont représentés dans la Figure 102. A la différence des films dopés au platine, on ne constate pas de déplacement du spectre d'absorption vers le visible, sauf pour le film dopé à 3% en V qui présente une bande d'absorption à 400 nm. Cette bande augmente légèrement lorsqu'on augmente le taux de dopage en vanadium.

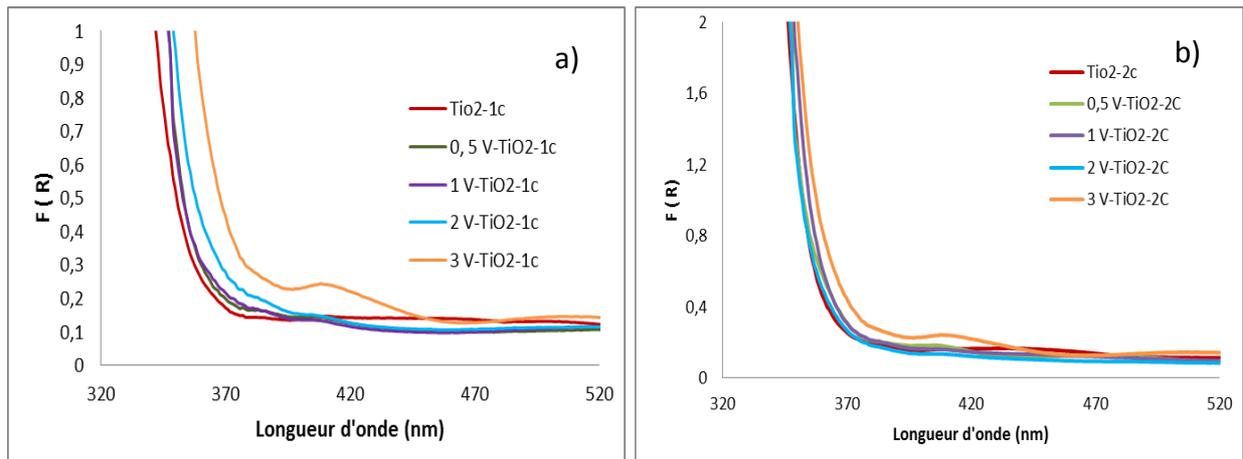


Figure 102 : Spectres UV-visible des films a) monocouche et b) bicouches V-TiO₂

La Figure 103 présente les courbes de T_{auc} en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches V-TiO₂. Pour les films monocouche, on constate un déplacement vers les faibles énergies lorsqu'on ajoute du vanadium. Cependant, le taux de dopage semble avoir un effet négligeable sur les valeurs du band gap : ce dernier varie entre 3,48 et 3,40 eV. Le band gap des bicouches est nettement plus faible que celui des monocouche : il évolue de 3,38 eV (pour la bicouche TiO₂ pur) à 3,34 eV (pour la bicouche 3 V-TiO₂). Ce déplacement n'est pas significatif (Figure 104).

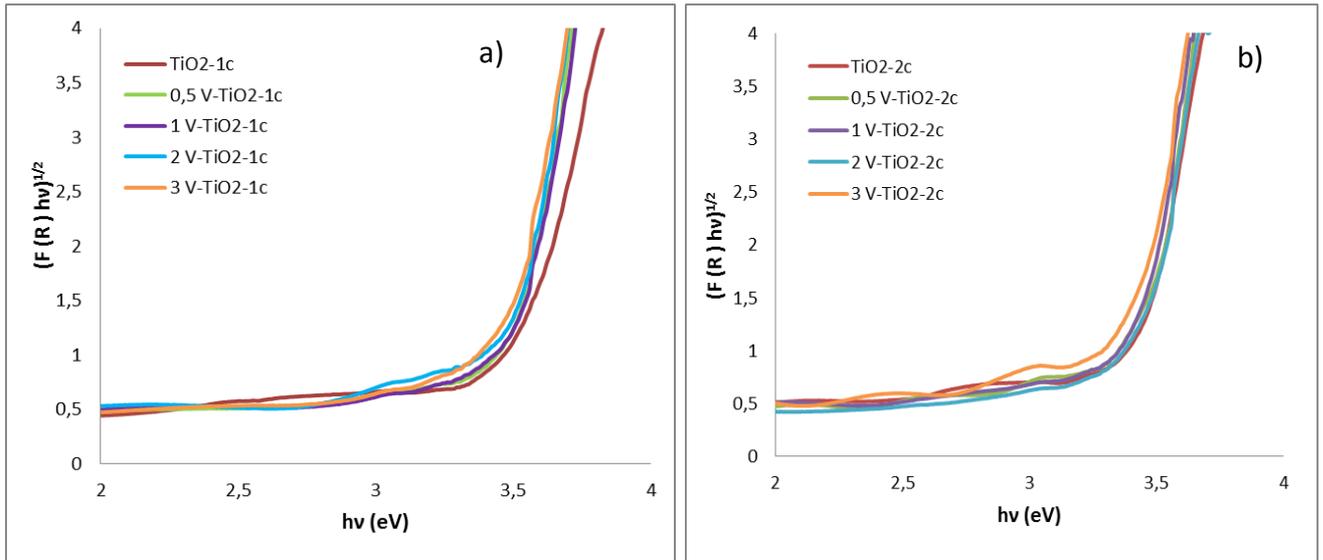


Figure 103 : Courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches de V-TiO₂

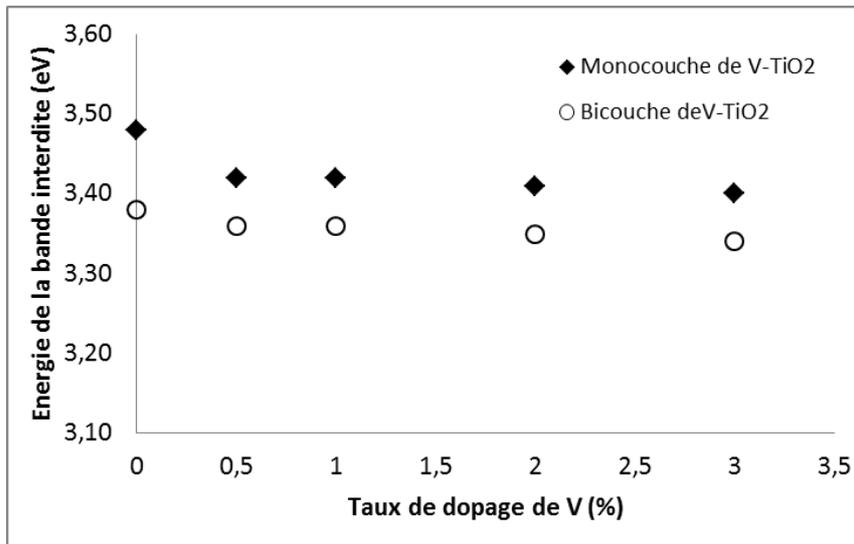


Figure 104 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de V-TiO₂ en fonction du taux de dopage

La Figure 105 présente les spectres UV-visible des films monocouche et bicouche W-TiO₂. Dans le cas des films W-TiO₂ on observe un très léger déplacement bathochrome pour les spectres de W-TiO₂-1c (en particulier pour 2 et 3 % de tungstène). Par contre aucun déplacement spectral n'est noté pour les films W-TiO₂-2c. Ces observations sont en accord avec ce qui a été publié dans la littérature [236] [237].

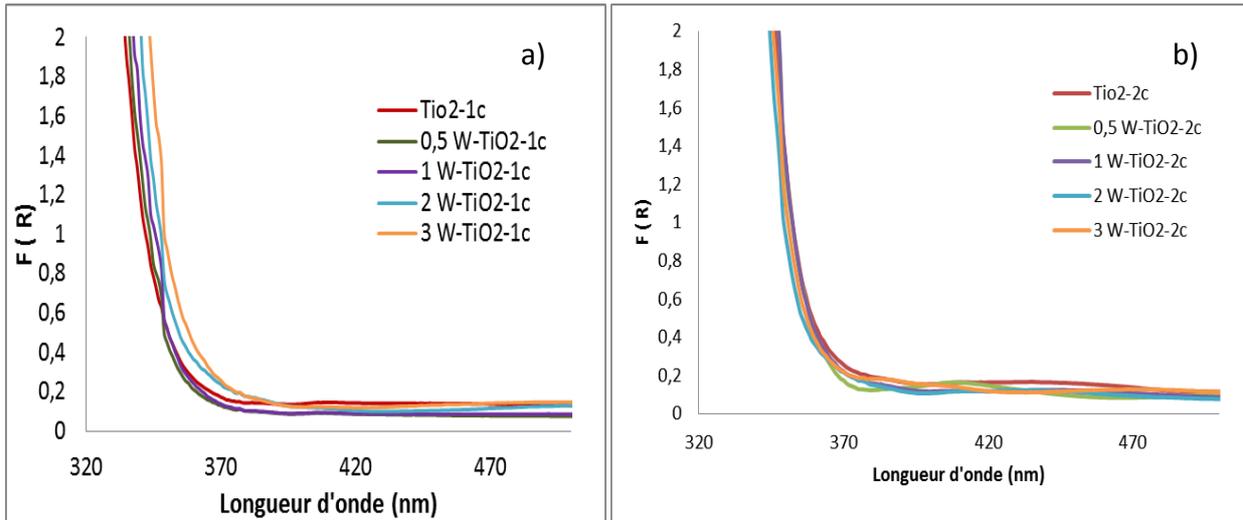


Figure 105 : Spectres UV-visible des films a) monocouche et b) bicouche W-TiO₂

La Figure 106 présente les courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches de W-TiO₂. La Figure 107 présente le band gap des films W-TiO₂ en fonction du taux de dopage. Les valeurs de l'énergie de la bande interdite diminuent très peu lorsqu'on augmente le taux de dopage du tungstène pour les films monocouche (3,48-3,40 eV), tandis que celui des films bicouches ne varie pas avec le taux de dopage (3,38-3,36 eV).

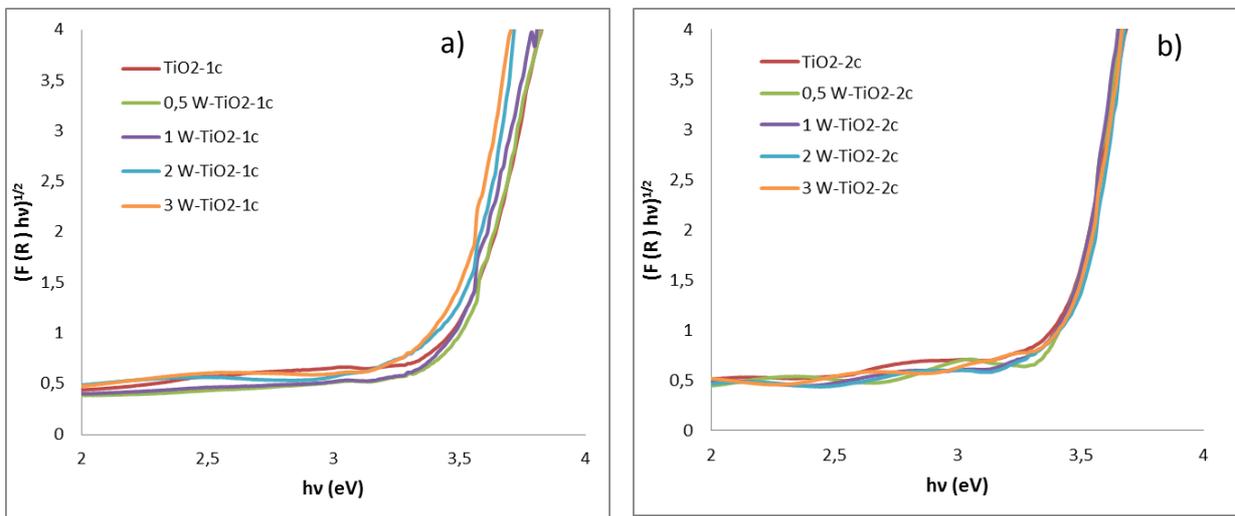


Figure 106 : Courbes de Tauc en fonction de l'énergie absorbée par les films monocouche et bicouches W-TiO₂

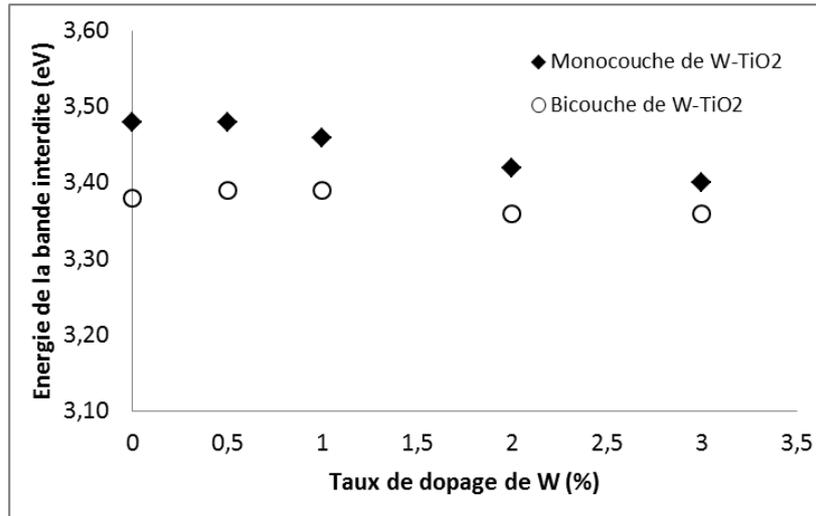


Figure 107 : Energie de la bande interdite des films monocouche et bicouches de W-TiO₂ en fonction du taux de dopage

1.5 Analyse XPS :

Les spectres XPS des pics de cœur V 2p et W 4d des films monocouche et bicouches de V-TiO₂ et W-TiO₂ sont présentés sur les Figure 108 et Figure 109.

Les pics de cœur Ti 2p et O 1s présentent les mêmes profils que ceux des films TiO₂ dopés par le platine et ne sont pas représentés ici. Les spectres des pics de cœur Ti2p des films V-TiO₂ et W-TiO₂ mono et bicouche atteste de la présence de titane tétravalent en environnement oxygéné. Le pic O 1s est constitué de deux composantes : l'une correspond à l'oxygène de l'oxyde ($E_I=530,1$ eV) tandis que l'autre est dû à la présence des groupements OH présents à la surface des films ($E_I=531,6$ eV).

Les pics de cœur V 2p présentent un doublet V 2p_{3/2} - V 2p_{1/2} dû au couplage spin-orbite. Seul le spectre V 2p_{3/2} des films bicouches V-TiO₂ est présenté dans la Figure 108. L'énergie de liaison de la composante V2p_{3/2} est située à $515,9 \pm 0,1$ eV, avec une largeur à mi-hauteur de $2,2 \pm 0,1$ eV, ce qui d'après la littérature, fait référence à la présence de V⁴⁺ dans un environnement oxygéné de type VO₂ [238].

Chapitre 4

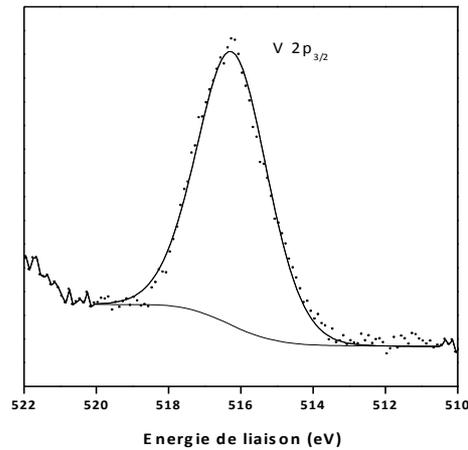


Figure 108 : Pic V $2p_{3/2}$ des films bicouches V-TiO₂ à 3 % de vanadium

L'évolution des rapports des pourcentages atomiques des composantes O_I/Ti en fonction du taux de dopage en vanadium montre que les films V-TiO₂ se caractérisent par un écart à la stœchiométrie peut être dû à la formation de lacunes d'oxygène (tableau 10). Par ailleurs pour les films bicouches, on constate que les rapports O_{II}/Ti diminuent lorsque le taux de dopage augmente, ce qui témoigne d'une plus faible teneur en groupements hydroxyles en surface. D'autre part, le rapport V/Ti évolue dans le même sens que le taux de vanadium nominal.

		TiO ₂	0,5 % V	1 % V	2 % V	3 % V
Mono-couche	O _I /Ti	1,91	1,77	1,88	1,76	1,85
	O _{II} /Ti	0,51	0,45	0,39	0,60	0,56
	V/Ti	-	0,01	0,01	0,03	0,05
Bicouches	O _I /Ti	1,66	1,79	1,84	1,81	1,90
	O _{II} /Ti	0,60	0,48	0,34	0,37	0,35
	V/Ti	-	0,01	0,01	0,02	0,03

Tableau 10: Rapport des pourcentages atomiques des composantes O 1s et V 2p des films monocouche et bicouches V-TiO₂

Chapitre 4

L'ensemble de ces données est compatible avec l'insertion des ions V^{4+} dans la structure de TiO_2 sous la forme de VO_2 . La diffraction des rayons X n'a pas révélé la présence d'une phase VO_2 , cela peut être dû soit à la structure tétragonale de VO_2 similaire à celle de TiO_2 , soit au faible taux de dopage utilisé dans la synthèse, qui ne permet pas d'être détectée en diffraction des rayons X [124].

La présence du tungstène dans les films monocouche et bicouches de $W-TiO_2$ est mise en évidence par le doublet $W 4d_{5/2}$ et $W 4d_{3/2}$, situé respectivement à 247,5 et 259,9 eV (Figure 109). L'énergie de liaison des pics $W 4d$ peut être attribuée à la présence de W^{6+} dans un environnement oxygéné de WO_3 [129]

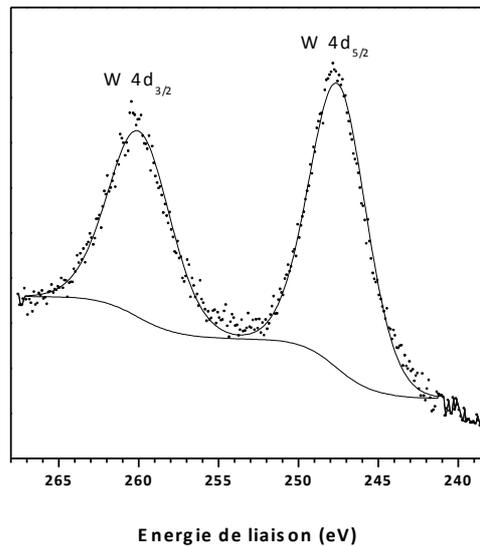


Figure 109 : Pic de W 4f des films bicouches $W-TiO_2$ à 3 % de tungstène

Pour les films monocouche, le rapport O_I/Ti est proche de 2 tandis qu'il est plus faible pour les films bicouches, ce qui témoignerait pour ces derniers de la présence importante de lacunes d'oxygène. On note un ratio O_{II}/Ti relativement élevé pour les films bicouches et sensiblement plus grand que pour TiO_2 non-dopé (sauf pour le 3% $W-TiO_2-2c$) (tableau 11).

		TiO₂	0,5 % W	1 % W	2 % W	3 % W
Mono-couche	O _I /Ti	1,91	1,81	1,92	1,90	1,92
	O _{II} /Ti	0,51	0,48	0,43	0,31	0,48
	W/Ti	-	0,01	0,01	0,03	0,04
Bicouches	O _I /Ti	1,66	1,52	1,61	1,63	1,66
	O _{II} /Ti	0,60	0,77	0,74	0,74	0,62
	W/Ti	-	0,01	0,01	0,02	0,03

Tableau 11: Rapport des pourcentages atomiques des composantes O 1s et W 4d des films monocouche et bicouches W-TiO₂

2 Propriétés photocatalytiques :

L'activité photocatalytique des films V-TiO₂ et W-TiO₂ sera étudiée grâce aux tests décrits précédemment : dégradation de l'AS (solide-solide), décoloration du MB (solide-liquide) et dégradation de l'acétone en phase gazeuse (solide-gaz). Les protocoles expérimentaux des différents tests ont été détaillés dans les annexes 2, 3 et 4.

2.1 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – solide :

2.1.1 Dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV :

Pour tous les films dopés au vanadium et au tungstène, la dégradation de l'acide stéarique suit une cinétique apparente du premier ordre, caractérisée par une constante de vitesse K. Dans ce qui suit, seules les constantes de vitesse seront représentées en fonction du temps pour les films V-TiO₂ et W-TiO₂.

- Les films V-TiO₂ :

La Figure 110 présente les constantes de vitesse des films monocouche et bicouches V-TiO₂, à différents taux de dopage en fonction du temps d'irradiation UV. On constate que les films monocouche V-TiO₂ sont beaucoup moins actifs que le TiO₂ non dopé. Le taux de dopage ne semble pas avoir un effet marquant sur l'activité photocatalytique. L'augmentation de l'épaisseur des films n'a que très peu amélioré l'activité. Cependant, on observe une légère augmentation à partir d'un dopage en vanadium de 2 %. Toutefois, l'activité photocatalytique des films bicouches V-TiO₂ est trois fois moins élevée que celle du film

Chapitre 4

bicouche de TiO_2 pur. La faible activité des films V-TiO_2 est due probablement à la faible teneur en OH à la surface.

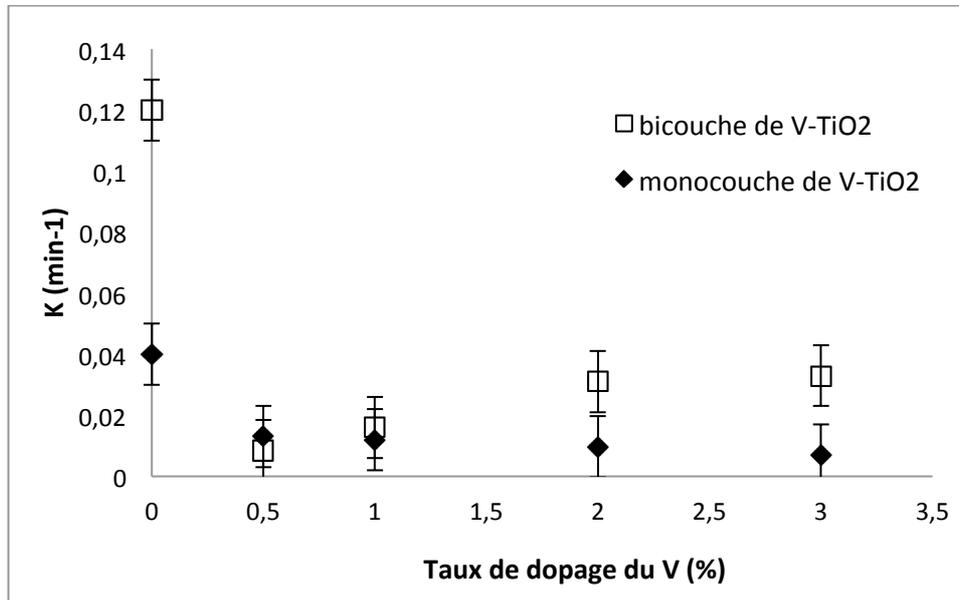


Figure 110 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation UV avec films monocouche et bicouches V-TiO_2

○ Les films W-TiO_2 :

La Figure 111 présente les constantes de vitesse de dégradation de l'acide stéarique avec des films W-TiO_2 . On constate que l'activité s'améliore après l'introduction du tungstène dans la structure du TiO_2 et qu'elle augmente de façon continue avec le dopage pour les films monocouche ou bicouches.

Les constantes de vitesse sont deux fois plus élevées lorsqu'on augmente l'épaisseur. En conséquence le film le plus actif est le film bicouche 3 W-TiO_2 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Rampaul et al. qui ont montré que des films denses de TiO_2 contenant jusqu'à 6 % de WO_3 étaient plus actifs que des films de TiO_2 pur [128].

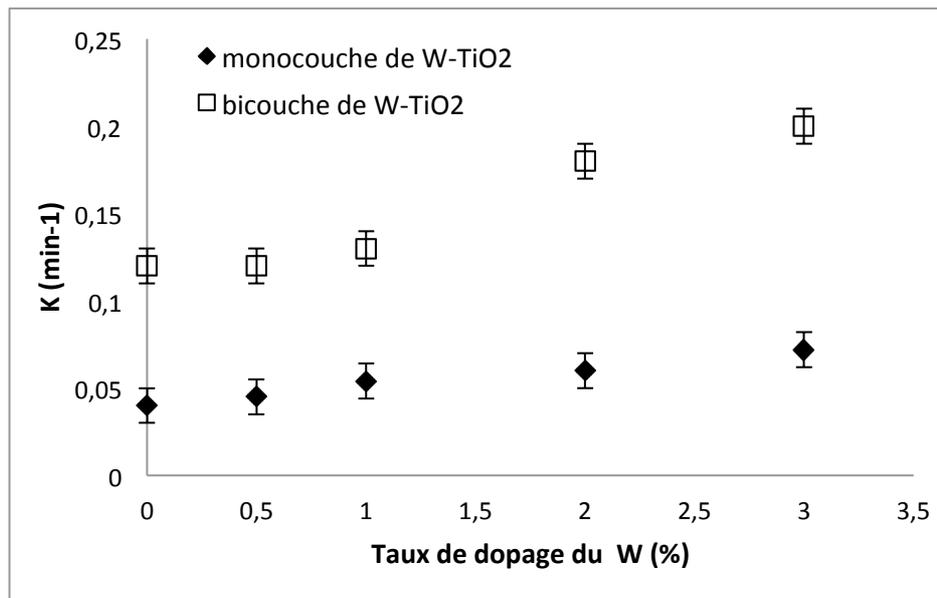


Figure 111 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation UV avec des films monocouche et bicouches W-TiO₂

2.1.2 Dégradation de l'acide stéarique sous irradiation visible:

○ Les films V-TiO₂ :

La Figure 112 présente les constantes de vitesse de dégradation de l'acide stéarique sous irradiation visible des films monocouche et bicouches V-TiO₂ en fonction du taux de dopage.

Sous irradiation visible, on constate que l'introduction du vanadium semble augmenter légèrement l'activité photocatalytique à 420 nm. Toutefois, l'activité ne dépend ni du taux de dopage du vanadium ni de l'épaisseur des films.

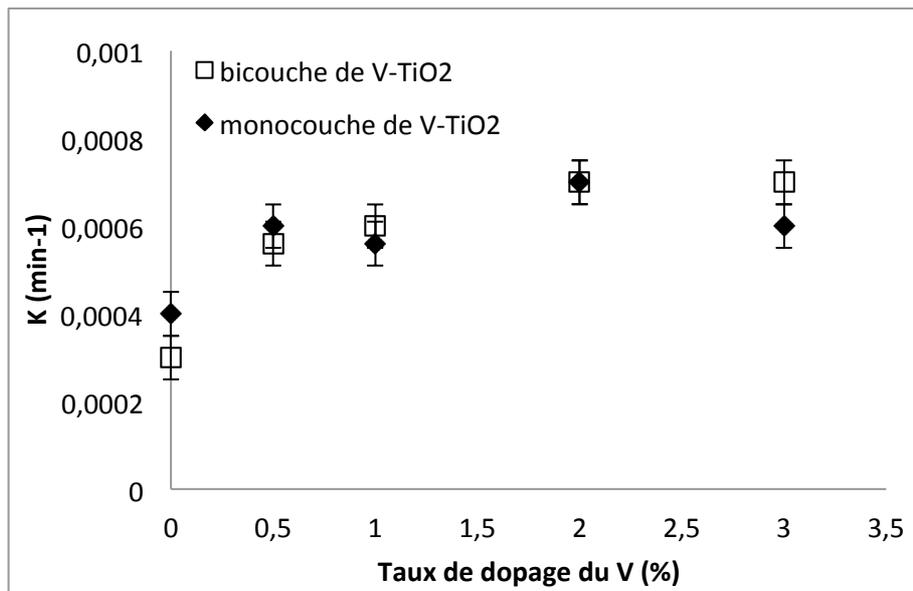


Figure 112 : Constantes de vitesse de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films monocouche et bicouches V-TiO₂

○ Les films W-TiO₂ :

La Figure 113 présente les constantes de vitesse de dégradation de l'acide stéarique sous irradiation visible des films monocouche et bicouches W-TiO₂ en fonction du taux de dopage.

Contrairement à ce qu'on a observé sous irradiation UV, on ne constate aucune amélioration de l'activité sous irradiation visible pour les films monocouche tandis qu'une très légère amélioration est apportée quand on augmente l'épaisseur des films. Cela est peut-être dû à la faible absorption du W-TiO₂ dans le visible qui est insuffisante pour activer le W-TiO₂. On peut voir la même évolution pour les films monocouche et bicouches : légère diminution jusqu'à 1 % puis légère augmentation au-delà de 2 % de tungstène.

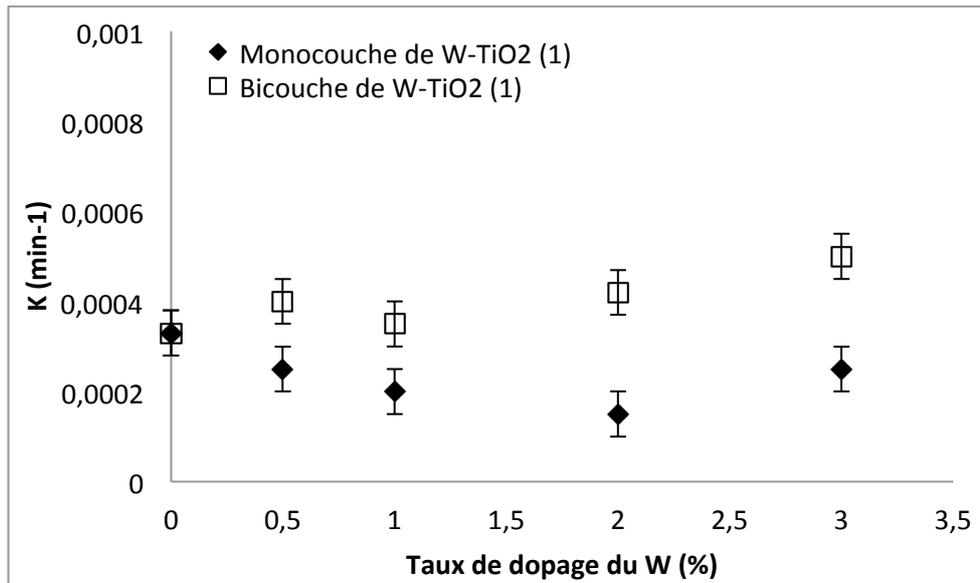


Figure 113 : Constantes de vitesse de dégradation d'AS sous irradiation visible des films monocouche et bicouches W-TiO₂

2.2 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – liquide :

2.2.1 Test d'adsorption à l'obscurité des films TiO₂ :

La Figure 114 présente le test d'adsorption du MB sur les films de TiO₂ dopés au vanadium et au tungstène. On constate que le bleu de méthylène s'adsorbe fortement sur les films V-TiO₂ alors que son adsorption est plus faible pour les films W-TiO₂.

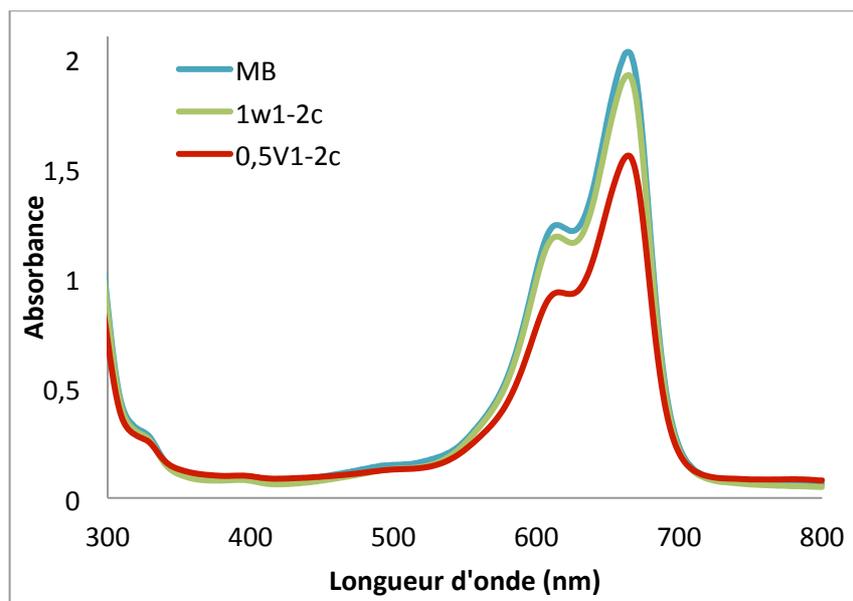


Figure 114 : Test d'adsorption entre le MB et la surface des films V-TiO₂ et W-TiO₂

2.2.2 Dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV :

Seule l'activité photocatalytique des films bicouches de V-TiO₂ et W-TiO₂ a été étudiée à l'interface solide-liquide.

La Figure 115 présente les constantes de vitesses en fonction du taux de dopage. On constate que jusqu'à un taux de dopage de 2 % en vanadium, les constantes de vitesse augmentent avec le taux de dopage. A 3% de vanadium, on constate une activité similaire au TiO₂ non dopé. La concentration optimale en vanadium se situe autour de 0,5 %. A cette concentration la constante de vitesse mesurée est deux fois plus élevée que celle du TiO₂ non dopé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zhou et al. et Zhang et al sur des poudres de TiO₂ dopé au vanadium. Ces auteurs ont montré que la dégradation du bleu de méthylène était optimale pour 1 % de vanadium.

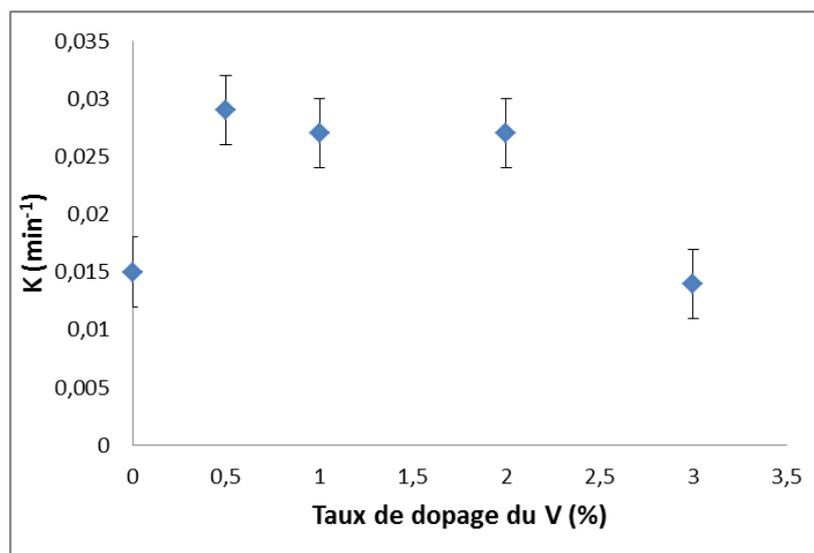


Figure 115 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation UV des films bicouches V-TiO₂.

D'après Figure 116, on constate que l'ajout du tungstène dans la structure de TiO₂ n'a pas d'effet marquant sur la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV jusqu'à une concentration de 2 %. L'activité photocatalytique n'augmente qu'à partir de 3%. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu pour la dégradation de l'AS (meilleure activité pour le 3 % de tungstène) et ceux publiés récemment par Riboni *et al.* [239] et par Li *et al.* [132].

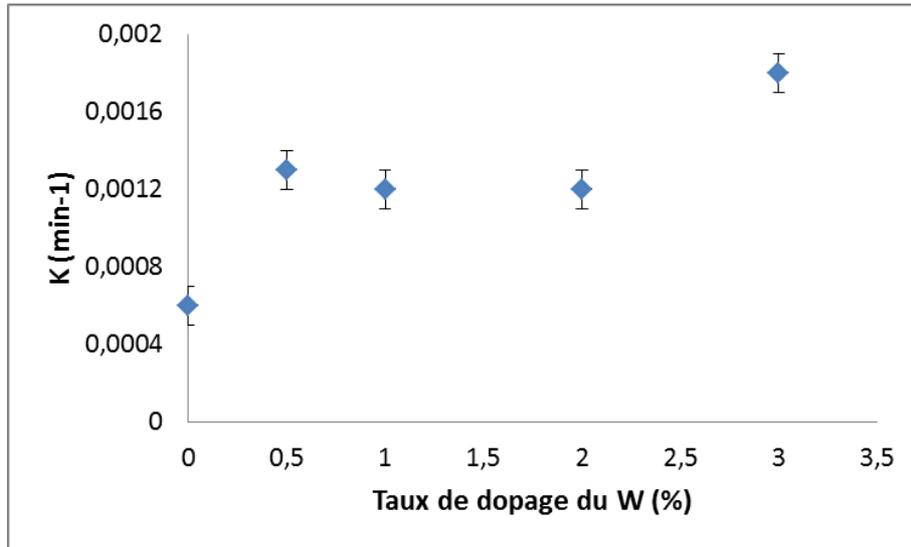


Figure 116 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation UV des bicouches W-TiO₂.

2.2.3 Dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible:

La Figure 117 représente les constantes de vitesse de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible en présence des films de V-TiO₂ à différent taux de dopage.

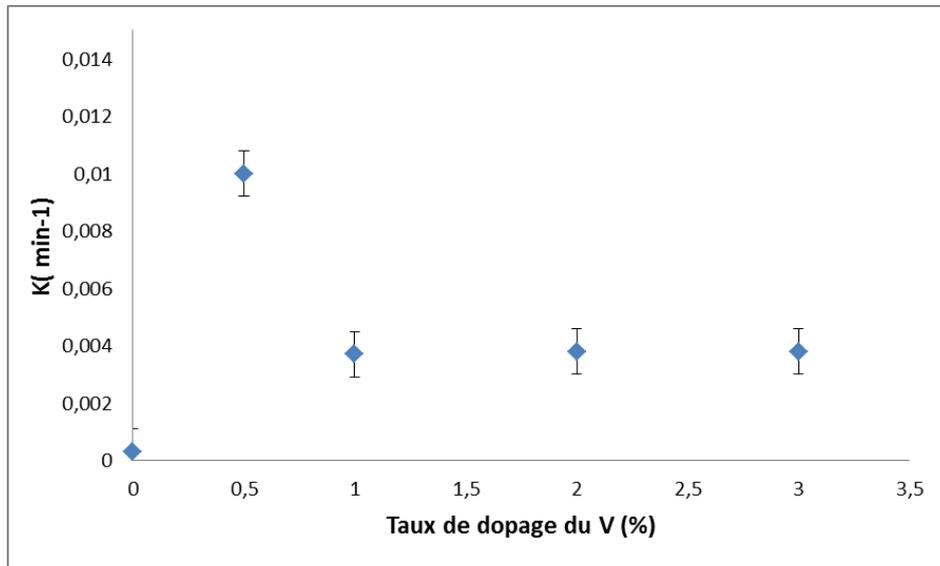


Figure 117 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation visible des bicouches V-TiO₂

Etant donné que la constante de vitesse mesurée pour le film non dopé est très faible ($K = 0,0006 \text{ min}^{-1}$), on constate une amélioration spectaculaire de l'activité photocatalytique lors du dopage par le vanadium sous irradiation visible. La constante de vitesse atteint $0,01 \text{ min}^{-1}$

pour 0,5 V-TiO₂. Au-delà de 0,5 % en vanadium les constantes de vitesse stagnent à une valeur moyenne de 0,004 min⁻¹. Nos résultats semblent cohérents avec ceux de Choi et al. [87] qui attribue l'augmentation de l'activité dans le visible à la création de niveau d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction du TiO₂ après l'introduction des cations V⁴⁺ dans la structure du TiO₂.

La Figure 118 représente les constantes de vitesse de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible en présence des films de W-TiO₂ à différent taux de dopage. Le dopage du TiO₂ par le tungstène n'améliore que très peu l'activité des films jusqu'à 2 % en W, tandis que l'activité semble s'améliorer pour le film dopé avec 3 % en tungstène.

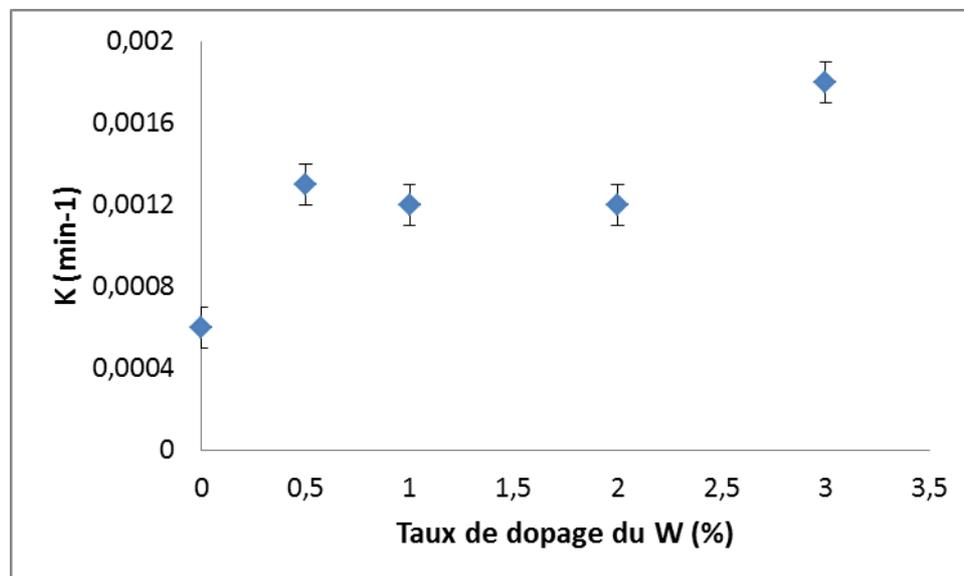


Figure 118 : Constantes de vitesse de décomposition du bleu de méthylène sous irradiation visible des films bicouches W-TiO₂

2.3 Étude des propriétés photocatalytiques à l'interface solide – gaz :

La minéralisation de l'acétone a été testée sur certains films dopés au vanadium et au tungstène. Compte tenu de la configuration du réacteur utilisé et des problèmes de fuites rencontrés, seuls les films qui présentent la meilleure activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'acide stéarique et du bleu de méthylène (0,5 V-TiO₂-2c et 3 W-TiO₂-2c) ont été testés.

Chapitre 4

La Figure 119 présente la vitesse initiale de dégradation de l'acétone sur les films de TiO_2 pur, 0,5 V- TiO_2 et 3 W- TiO_2 . On constate que les vitesses mesurées pour 0,5 W- TiO_2 et 3 V- TiO_2 sont beaucoup plus faibles que celle obtenue avec le film bicouche TiO_2 pur.

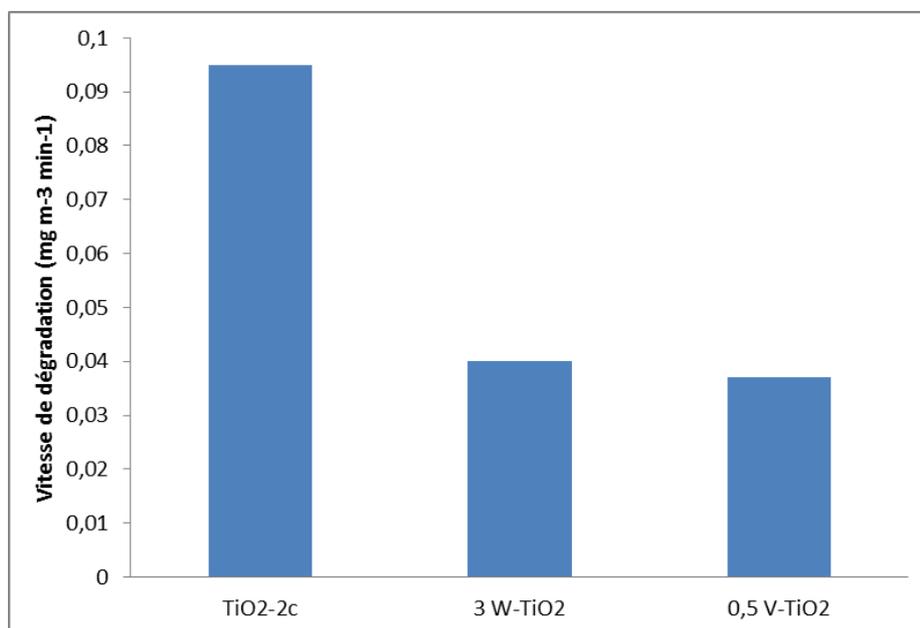


Figure 119 : Influence du dopage de TiO_2 par vanadium et tungstène sur la dégradation de l'acétone sous irradiation UV

3 Etude de la génération de radicaux hydroxyles à la surface des films dopés:

La formation de radicaux OH^\bullet a été étudiée par piégeage sur l'acide téréphtalique (TA) en milieu basique. Le suivi de la formation d'hydroxytéréphtalate (HTA) se fait par mesure de l'émission de la fluorescence de HTA à ($\lambda_{\text{émission}} = 420 \text{ nm}$).

La Figure 120 présente les concentrations en HTA mesurées en fonction du temps d'irradiation UV en présence des films TiO_2 . Pour tous les échantillons, la réaction de formation du composé HTA suit une cinétique d'ordre apparent égal à zéro.

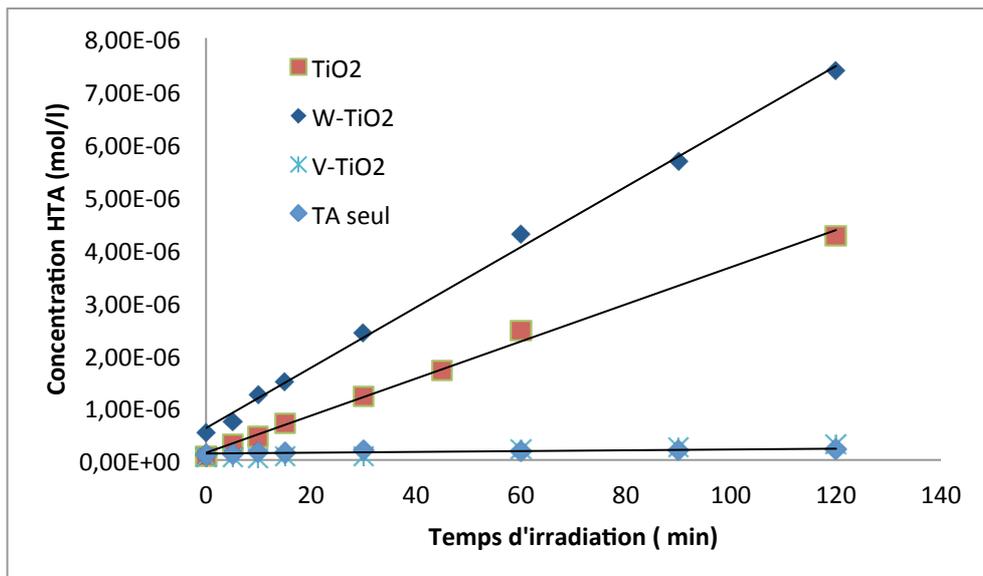


Figure 120 : Concentrations HTA calculées en fonction du temps d'irradiation UV en présence des films TiO₂, W-TiO₂ et V-TiO₂

On constate un comportement très différent entre les films dopés au vanadium et au tungstène et les films non dopés

En présence du film 3 W-TiO₂, les concentrations en HTA mesurées en fonction du temps sont nettement supérieures à celle mesurées en présence du TiO₂ pur.

En présence du film 0,5 V-TiO₂, on ne constate pas de changement dans la concentration d'HTA en fonction du temps, indiquant qu'à priori peu de radicaux OH[•] sont générés à la surface du film. Si ce résultat semble en accord avec les résultats de dégradation de l'AS ($K_{0,5 \text{ V-TiO}_2}/K_{\text{TiO}_2} = 0,21$), il paraît en contradiction avec la photoactivité observée vis-à-vis du MB ($K_{0,5 \text{ V-TiO}_2}/K_{\text{TiO}_2} = 1,8$). On peut cependant noter une meilleure adsorption du MB sur les films dopés au vanadium par rapport aux autres films (cf Figure 114).

L'efficacité photonique de la production des radicaux OH[•] en présence des films bicouches de TiO₂ et V-TiO₂ et W-TiO₂ a été estimée respectivement à $1,15 \cdot 10^{-4}$, $2,29 \cdot 10^{-6}$ et $1,17 \cdot 10^{-4}$ molécules de HTA formées par photon UV émis.

4 Conclusion :

Les films V-TiO₂ et W-TiO₂ synthétisés par méthode sol-gel combinée au procédé EISA, en monocouche ou en bicouches, présentent exclusivement une phase anatase. L'Analyse DRX n'a pas révélé la présence de d'oxyde métallique vraisemblablement en raison du faible taux de dopage (oxyde de vanadium dans le cas des films V-TiO₂, oxyde de tungstène dans le cas des films W-TiO₂). Cependant, les caractérisations par TEM ont mis en évidence une dégradation partielle de la structure grid-like pour les films V-TiO₂ et une dégradation complète pour les films W-TiO₂. Ceci pourrait être dû à la présence de nouvelles phases VO₂ et WO₃ respectivement dans le cas des films V-TiO₂ et W-TiO₂. L'analyse XPS est compatible avec la seule présence de V⁴⁺ et W⁶⁺ pour les films dopés respectivement au vanadium et au tungstène.

Les performances photocatalytiques des films monocouche et bicouches ont été évalués par des tests de dégradation de l'AS, du MB et de l'acétone.

Sous irradiation UV, il a été ainsi montré que les films V-TiO₂ présentent une diminution de la vitesse de dégradation de l'AS et de l'acétone par rapport au film de TiO₂ pur alors qu'ils sont très actifs vis-à-vis de la dégradation du MB. Sous irradiation visible, une amélioration très nette de l'activité des films V-TiO₂ a également été montrée vis-à-vis de la dégradation du MB tandis qu'une activité moins importante est observée vis-à-vis de la dégradation de l'AS.

Les films W-TiO₂ ont un comportement totalement différent : ils sont actifs pour la dégradation de l'AS et du MB sous irradiation UV mais très peu actifs face à la dégradation de l'acétone comparativement au TiO₂ pur. Sous irradiation visible, l'activité du W-TiO₂ est quasi-nulle pour la dégradation de l'AS alors qu'elle est légèrement améliorée pour la dégradation du MB.

La présence des radicaux OH[•] n'a pas été détectée en utilisant l'acide téréphtalique comme sonde dans le cas des films bicouches V-TiO₂ alors qu'une amélioration nette de production des radicaux OH[•] a été montrée dans le cas des films bicouches W-TiO₂.

Chapitre 5 : Analyse comparée des films TiO_2 , Pt-TiO_2 , V-TiO_2 et W-TiO_2

Chapitre 5

Les résultats décrits dans les chapitres précédents font apparaître une diversité de comportement importante quant à la photoactivité des différents films préparés. L'objectif de ce chapitre est donc d'essayer de mettre en évidence des grandes tendances visant à étudier l'influence des différents paramètres mis en jeu lors de la préparation et de l'étude des propriétés photocatalytiques des films préparés lors de ce travail, à savoir :

- l'épaisseur des films (lié au nombre de couches déposées)
- la nature et la quantité de dopant introduit
- la production des radicaux OH^\bullet
- la nature du test utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique
- la nature du rayonnement utilisé (UV ou visible)

Nous avons choisi de présenter une comparaison des « performances » des différents films en prenant comme paramètre l'efficacité photonique qui est, rappelons-le, le rapport entre le nombre de molécules détruites et le nombre de photons émis par la lampe. Compte tenu des différences importantes de conditions de réalisation des tests (dégradation de l'acide stéarique pur à la surface du film, photoblanchiment du bleu de méthylène en solution aqueuse, minéralisation de l'acétone à l'interface gaz-solide), et des valeurs très différentes d'efficacité photonique observées en conséquence, nous avons choisi de présenter la discussion en donnant les résultats pour chaque test (As, MB et acétone) en fonction du type d'irradiation utilisée (UV et visible).

1 Test avec l'acide stéarique :

1.1 Sous irradiation UV :

1.1.1 Influence de l'épaisseur :

La Figure 121 présente les efficacités photoniques pour la dégradation de l'acide stéarique (ϕ_{AS}) sous irradiation UV en présence d'une sélection de films TiO_2 en fonction du nombre de couches déposés. Les films retenus étaient ceux qui présentaient la meilleure efficacité photonique (0,5 % pour Pt- TiO_2 , 3 % pour V- TiO_2 et 3 % pour W- TiO_2).

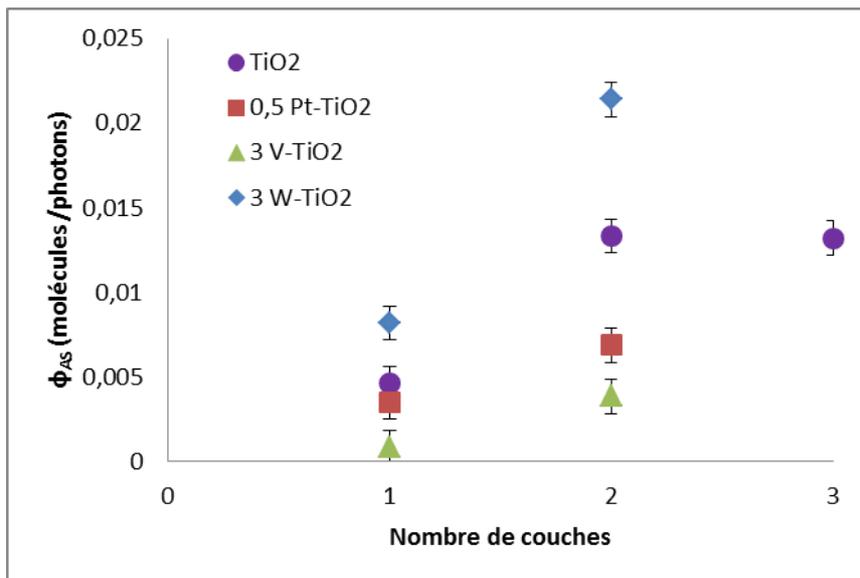


Figure 121 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV des films à base de TiO₂ en fonction du nombre de couches

Dans l'ensemble, on peut constater que les efficacités augmentent lorsqu'on passe d'une couche (épaisseur 200 ± 20 nm) à deux couches (épaisseur 350 ± 30 nm) et ce quel que soit le dopant utilisé. Ainsi, l'efficacité photonique augmente d'un facteur 3 pour les films TiO₂ pur, 2 fois pour les films Pt-TiO₂, 5 fois pour les films V-TiO₂, 3 fois pour les films W-TiO₂. Le dépôt d'une troisième couche (épaisseur 550 ± 20 nm) de TiO₂ n'augmente nullement son efficacité photonique. Ce qui nous montre que le dépôt de couches supplémentaires n'avait plus d'intérêt pour les films dopés. Ces résultats sont assez similaires à ceux obtenus par Ismail *et al.* [223]. Ces auteurs ont montré que l'efficacité photonique de dégradation de l'acétaldéhyde en phase gazeuse d'un film bicouches mésoporeux de TiO₂ augmentait significativement lorsqu'on passait d'une couche (épaisseur 228 nm) à 2 couches (épaisseur 447 nm). Par contre, cette augmentation est beaucoup plus faible au-delà. Cet effet n'est toutefois pas généralisable: Parkin *et al.* ont rapporté qu'il n'y a pas de corrélation entre la production d'oxygène lors de l'électrolyse de l'eau et l'épaisseur des films de TiO₂ [240]. Toutefois, la production d'oxygène augmente d'un facteur de 1,6 en passant de 200 à 1000 nm.

1.1.2 Influence de la quantité et nature de dopant :

La Figure 122 présente les efficacités photoniques de dégradation de l'AS des différents films monocouche a) et bicouches b) à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage.

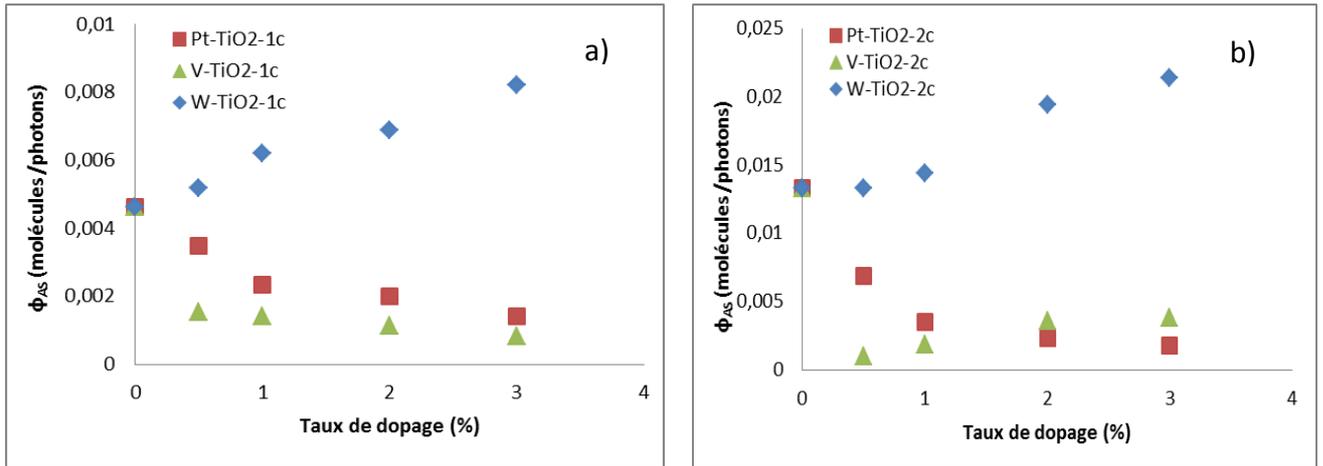


Figure 122 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV des films a) monocouche et b) bicouches à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage

Cette figure illustre le comportement différent des films en fonction de la nature du dopant vis-à-vis de la dégradation de l'acide stéarique. On voit clairement que le W-TiO₂ est plus efficace que Pt-TiO₂ et V-TiO₂ vis-à-vis de la dégradation de l'AS, que ce soit dans le cas des films monocouches ou bicouches. Notons aussi que l'efficacité du W-TiO₂ est renforcée pour le plus fort taux de dopage ($\phi_{W-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 1,6$ à un taux de dopage de 3 %). La performance photocatalytique des films W-TiO₂ a déjà été rapportée dans les travaux de Rampaul *et al.* [128]. A l'inverse, le dopage par le platine et le vanadium ($\phi_{Pt-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,1$ et $\phi_{V-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,3$ à un taux de dopage de 3 %) semble nuire à la dégradation de l'AS sous irradiation UV. De plus, l'effet désactivant du platine s'intensifie lorsque le taux de dopage augmente alors que le taux de dopage ne semble pas avoir d'effet marquant sur l'activité des films V-TiO₂.

1.1.3 Production de radicaux OH•:

La Figure 123 présente une comparaison de l'efficacité photonique de dégradation de l'AS et de celle de production des radicaux pour les différents films TiO₂.

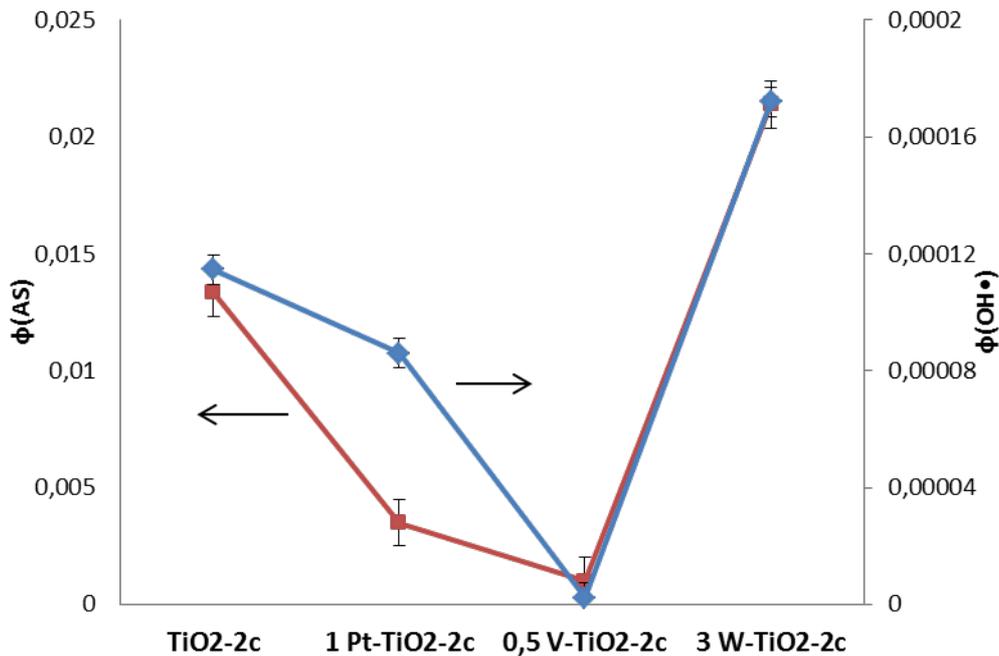


Figure 123 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation de l'AS et de production des radicaux OH[•] pour les films TiO₂

On note que les deux courbes des efficacités photoniques ont la même tendance : les efficacités décroissent en passant de TiO₂-2c à 0,5 V-TiO₂ en passant par 1 Pt-TiO₂ alors qu'elles augmentent pour W-TiO₂. Il faut également remarquer que les deux types d'efficacité n'ont pas le même ordre de grandeur. En effet, comme souvent rapporté dans la littérature [241], l'efficacité photonique de production des radicaux OH[•] est beaucoup plus faible que l'efficacité photonique de dégradation de l'AS.

Nous pouvons ainsi établir qu'il existe une bonne corrélation entre la photoréactivité des films vis-à-vis de la dégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV et la production de radicaux OH[•].

1.2 Irradiation visible :

1.2.1 Influence de l'épaisseur:

La Figure 124 présente les efficacités photoniques de dégradation de l'acide stéarique sous irradiation visible en présence d'une sélection de films TiO₂ en fonction du nombre de couches déposés.

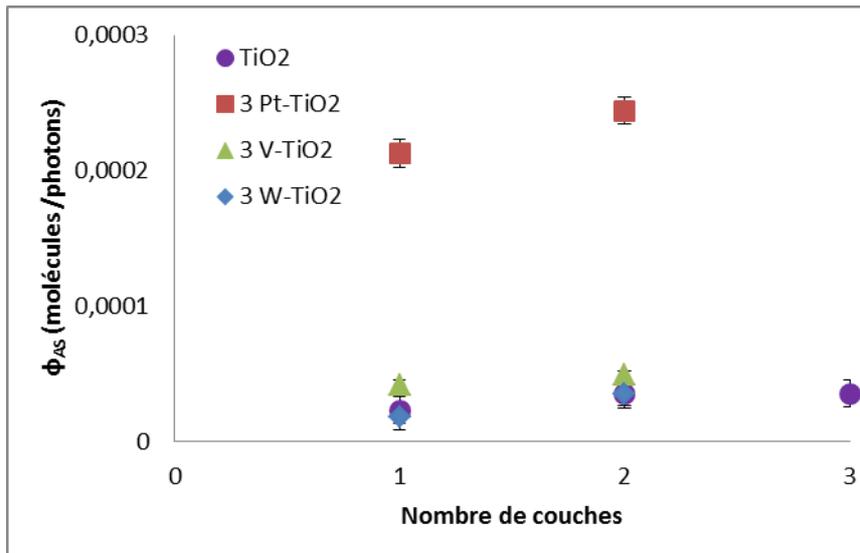


Figure 124 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films à base de TiO₂ en fonction du nombre de couches

Pour tous les films, les efficacités photoniques augmentent légèrement lorsqu'on passe d'un film monocouche (200 ± 20 nm) à un film bicouches (350 ± 30 nm) : le rapport $\phi_{\text{bicouche}} / \phi_{\text{monocouche}}$ est de 1,5, 1,1, 1,1 et 2 respectivement pour les films TiO₂, 3 Pt-TiO₂, 3 V-TiO₂ et 3 W-TiO₂. Le film tri-couches (550 ± 20 nm) a une efficacité photonique similaire à la bicouche de TiO₂. Ceci confirme donc les résultats obtenus sous irradiation UV : l'efficacité du film n'augmente plus au-delà de 2 couches.

1.2.2 Influence de la quantité et nature de dopant :

La Figure 125 présente les efficacités photoniques de dégradation de l'AS sous irradiation visible des différents films monocouche a) et bicouches b) à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage.

On peut constater que l'amélioration est particulièrement marquée lorsque le taux de Pt augmente. De fait, quel que soit le taux de dopage, le Pt-TiO₂ présente la meilleure efficacité photonique sous irradiation visible ($\phi_{\text{3Pt-TiO}_2\text{-2c}} / \phi_{\text{TiO}_2\text{-2c}} = 7$ par exemple) par rapport aux films V-TiO₂ ($\phi_{\text{3V-TiO}_2\text{-2c}} / \phi_{\text{TiO}_2\text{-2c}} = 1,4$) et W-TiO₂. Ce dernier ne présente par ailleurs aucune amélioration de l'activité photocatalytique dans le visible ($\phi_{\text{3W-TiO}_2\text{-2c}} / \phi_{\text{TiO}_2\text{-2c}} = 1$). L'activité des métaux nobles vis-à-vis de la dégradation de l'AS stéarique sous irradiation visible a déjà été rapportée mais seulement dans le cas de l'argent. En effet, contrairement aux résultats

obtenus en UV sur Ag-TiO₂, Dunnill *et al.* ont montré qu'une activité photocatalytique importante était obtenue sous irradiation visible ($\phi_{\text{Ag-TiO}_2} / \phi_{\text{TiO}_2} = 3$) [242].

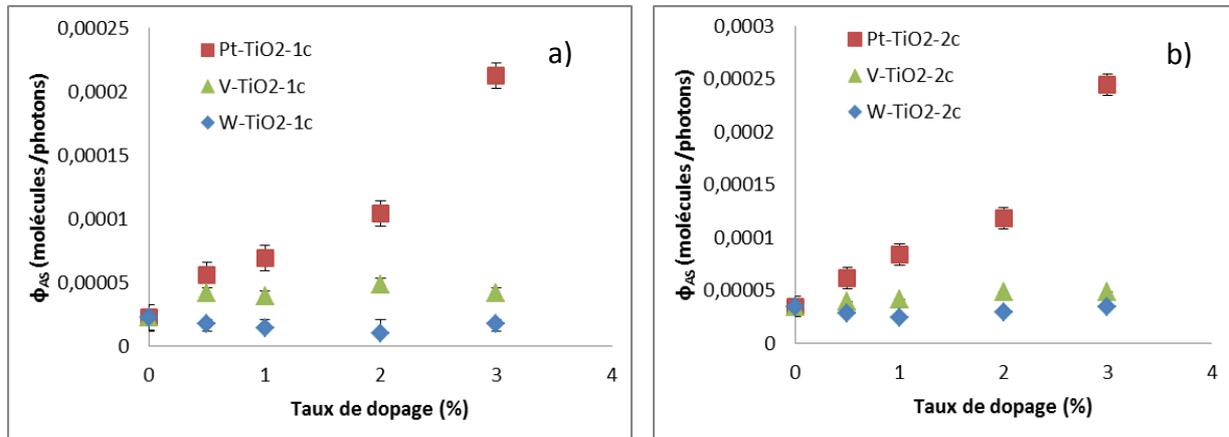


Figure 125 : Efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible des films a) monocouches et b) bicouches à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage

2 Test avec le bleu de méthylène :

2.1 Sous irradiation UV :

2.1.1 Influence de la quantité et nature de dopant :

La Figure 126 présente l'efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV des films bicouches TiO₂ en fonction du taux de dopage.

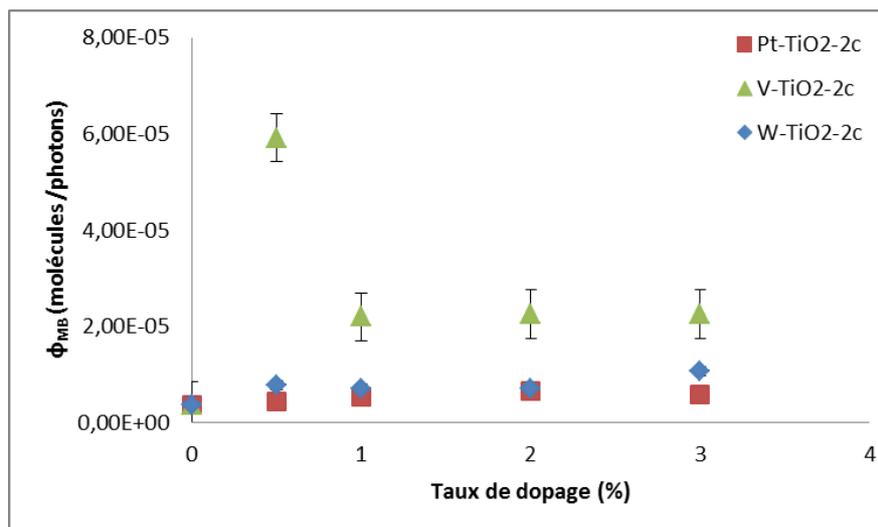


Figure 126 : Efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV des films bicouche à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage

Chapitre 5

Dans l'ensemble, on constate que la meilleure efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV est obtenue selon l'ordre suivant : V-TiO₂ > W-TiO₂ > Pt-TiO₂. Cependant, ce constat est à moduler en fonction du taux de dopage.

- A un taux de dopage de 0,5 % : l'efficacité photonique du film V-TiO₂ est la plus élevée ($\phi_{V-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 1,8$) suivi des films W-TiO₂ ($\phi_{W-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,8$) et enfin des films Pt-TiO₂ ($\phi_{Pt-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,7$).
- A un taux de dopage de 3 % : c'est le W-TiO₂ qui devient le plus efficace ($\phi_{W-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 1,1$) alors que le V-TiO₂ voit son efficacité diminuer pour la dégradation du MB ($\phi_{V-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,9$). L'efficacité des films Pt-TiO₂ continue à diminuer lorsque le taux de dopage augmente ($\phi_{Pt-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,3$).

Ainsi, pour ce test, la photoréactivité des films V-TiO₂ et W-TiO₂ varie de façon très différente en fonction du taux de dopage. Une meilleure efficacité photonique est ainsi obtenue pour un faible taux de dopage en vanadium alors qu'un fort taux de dopage en tungstène est nécessaire pour améliorer l'activité du W-TiO₂.

Nos résultats sont en accord avec les travaux d'Iketani *et al.* [124]. Ces auteurs ont observé qu'avec un taux de dopage de 1 % en vanadium, le taux de dégradation du MB augmentait d'un facteur de 1,5 alors qu'une augmentation de taux de dopage à 5% ne montrait aucun effet sur le taux de dégradation.

La comparaison rigoureuse de nos résultats avec ceux de la littérature pour les films Pt-TiO₂ est délicate du fait de la coexistence des trois états d'oxydation du Pt (Pt⁰, Pt²⁺ et Pt⁴⁺) au sein des films préparés dans ce travail. Il a été rapporté toutefois par Choi *et al.* et Wang *et al.* que des poudres de Pt⁴⁺-TiO₂ et Pt²⁺-TiO₂ pouvaient augmenter l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du MB d'un facteur 4 [225] [116].

2.1.2 Production de radicaux OH•:

La Figure 127 présente une comparaison de l'efficacité photonique de dégradation du MB et de celle de production des radicaux OH• pour différents films TiO₂.

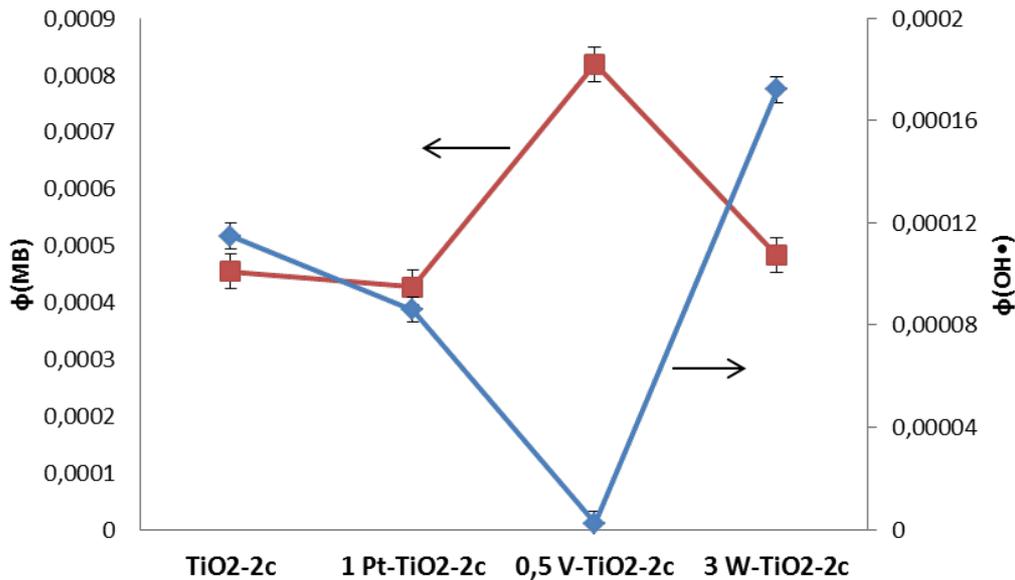


Figure 127 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation du MB et de production des radicaux OH^\bullet pour les films TiO_2

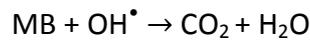
Les deux courbes des efficacités photoniques suivent la même tendance pour les films de TiO_2 , Pt-TiO_2 et W-TiO_2 . Un cas particulier a été observé pour les films V-TiO_2 . En effet, le rapport $\phi_{\text{V-TiO}_2} / \phi_{\text{TiO}_2}$ est de 0,02 pour dégradation du MB alors que elle est de 1,8 pour la production des OH^\bullet . De fait, le test de piégeage des radicaux OH^\bullet avec TA s'est révélé négatif dans le cas des films 0,5 V-TiO_2 . Ce résultat peut paraître surprenant au vu par exemple des résultats XPS obtenus pour les films V-TiO_2 . En effet le rapport $\text{O}_{1\text{I}}/\text{Ti}$ est relativement élevé, ce qui tendrait à prouver la présence importante d'hydroxyles de surface.

Cependant, il a été également mis en évidence pour ces films une adsorption beaucoup plus élevée du MB (cf spectre du MB après adsorption dans le paragraphe 2.2.1 chapitre 4). Or le MB est une molécule chargée positivement.

Ces deux arguments expérimentaux tendraient donc à montrer que la surface des films V-TiO_2 serait plutôt chargée négativement. Ceci défavoriserait donc l'adsorption de TA (le milieu étant basique, TA est donc sous la forme d'un anion). L'importance de l'adsorption a déjà été relevée dans la littérature. A titre d'exemple, Wang *et al.* ont montré que la fluoration du TiO_2 entraîne un changement important au niveau du mode d'adsorption de la rhodamine B à la surface du TiO_2 modifiant ainsi l'activité photocatalytique du F-TiO_2 .

Chapitre 5

Cependant, il a été proposé par Wang *et al.* et Zhang *et al.* que le mécanisme de dégradation du MB par Pt-TiO₂ et V-TiO₂ faisait intervenir les radicaux hydroxyles selon [116] [122]:



Ainsi, l'hypothèse la plus plausible permettant d'expliquer pourquoi la dégradation du MB n'est pas corrélée à la production des radicaux OH[•] (ou plutôt au piégeage de ces derniers par TA) est la mauvaise adsorption du téréphtalate à la surface des films et donc à l'impossibilité pour TA de jouer le rôle de sonde à radicaux hydroxyles.

2.2 Sous irradiation visible :

La Figure 128 présente l'efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible des films bicouches en fonction du taux de dopage.

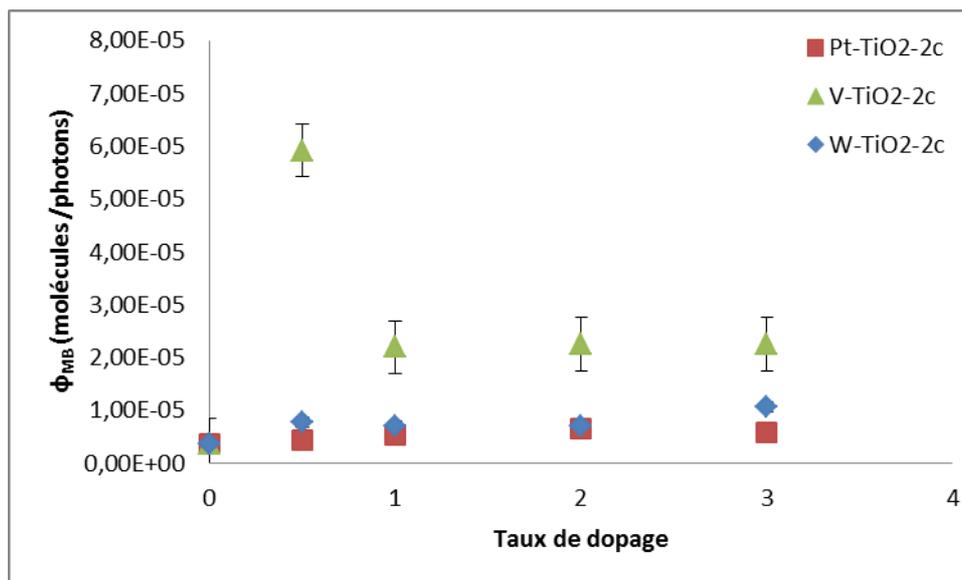


Figure 128 : Efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible des films bicouche à base de TiO₂ en fonction du taux de dopage

Comme cela a été montré sous irradiation UV, les films V-TiO₂ présentent une activité photocatalytique élevée alors que pour les films Pt-TiO₂ et W-TiO₂, le dopage ne semble avoir aucune influence sur l'activité.

Quel que soit le taux de dopage, nous pouvons classer l'efficacité photonique sous irradiation visible selon : V-TiO₂ > W-TiO₂ > Pt-TiO₂. L'efficacité photonique maximale est obtenue pour un taux de dopage de 0,5 % en vanadium ($\phi_{\text{V-TiO}_2-2c} / \phi_{\text{TiO}_2-2c} = 16$), tandis qu'un

Chapitre 5

taux de dopage en vanadium élevé diminue l'efficacité de dégradation du MB. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Zhou *et al.*. Ces auteurs ont montré que l'efficacité de dégradation du MB sous irradiation visible est améliorée d'un facteur 30 lors du dopage à 0,9 % en vanadium alors que l'efficacité est quasi-inexistante lors du dopage à 3,7 %. D'autres équipes ont également montré que le taux de dégradation du MB pouvait être amélioré jusqu'à un facteur de 2 à un faible taux de dopage [119] [122].

A un taux de dopage de 3 % en tungstène, l'efficacité photonique est optimale ($\phi_{W-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 3$) ce qui est nettement plus élevé que ce qu'ont obtenu Li *et al.* : le 3 % WO_3-TiO_2 est le plus efficace avec un facteur 2.

L'activité du Pt- TiO_2 vis-à-vis de la dégradation du MB sous irradiation visible ($\phi_{Pt-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 1,7$) est assez comparable à celle rapportée par Choi *et al.* ($K_{Pt-TiO_2} / K_{TiO_2} = 2,6$), avec K la constante de vitesse (min^{-1}).

3 Test avec l'acétone sous irradiation UV:

3.1 Influence de la nature du dopant :

La Figure 129 présente l'efficacité photonique de dégradation de l'acétone sous irradiation UV pour différents films bicouches TiO_2 (dopés ou pas).

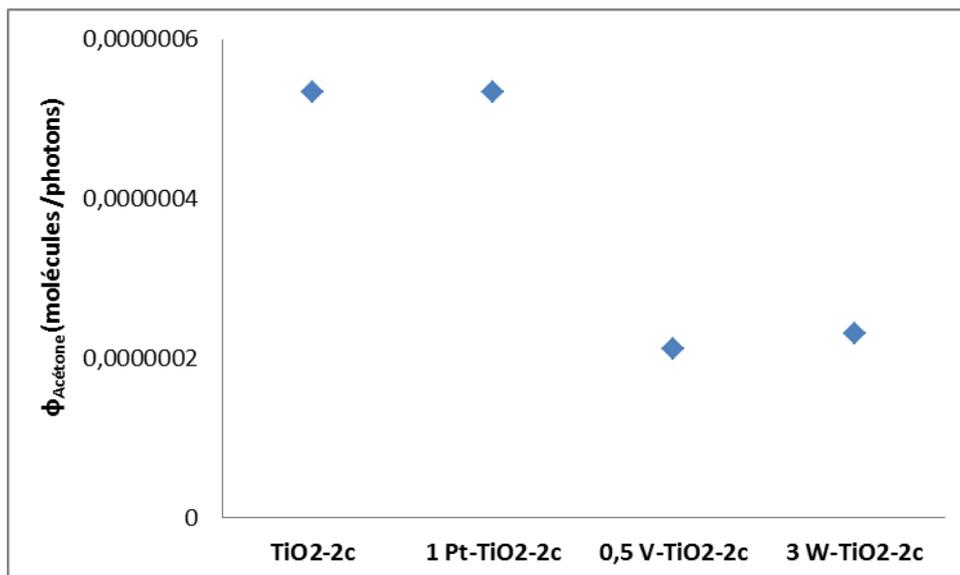


Figure 129 : Efficacités photoniques de dégradation de l'acétone sous irradiation UV avec les différents films TiO_2 bicouches

Chapitre 5

La comparaison de l'efficacité photonique des différents films TiO₂ nous permet d'admettre que le platine n'a que peu d'effet sur la dégradation de l'acétone alors que le vanadium et le tungstène ont clairement un effet désactivant ($\phi_{V-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,40$ et $\phi_{W-TiO_2-2c} / \phi_{TiO_2-2c} = 0,45$).

Nos résultats sont sensiblement différents de ceux obtenus dans la littérature lors de l'étude de la photo réactivité des matériaux tels V-TiO₂ ou W-TiO₂:

- le temps de demi-réaction de la dégradation de l'éthylène en phase gazeuse est réduit à moitié lors du dopage par le vanadium [243].
- Riboni et al. ont montré que l'activité photocatalytique augmente d'un facteur de 1,7 lors du dopage par du tungstène [239].
- Dans le cas du Pt-TiO₂ plusieurs contradictions existent face à la photo-oxydation du CO par exemple: Quand Linsebigler et al. trouve qu'aucune amélioration n'est observée après l'ajout du platine métallique [107], Hwang *et al.* montrent une nette amélioration de la photo-oxydation du CO [103].

Le test en phase gazeuse réalisé dans le cadre de ce travail ne permet pas de mettre en évidence un gain de réactivité avec des matériaux dopés. Il convient cependant de noter que le réacteur utilisé n'est pas bien adapté à un bon transfert de matière sur le film, ce qui peut fausser les résultats (vitesse de passage très élevée par rapport aux conditions de Bannheman).

3.2 Production de radicaux OH•:

La Figure 130 présente une comparaison de l'efficacité photonique de dégradation de l'acétone et de celle de production des radicaux pour les différents films TiO₂.

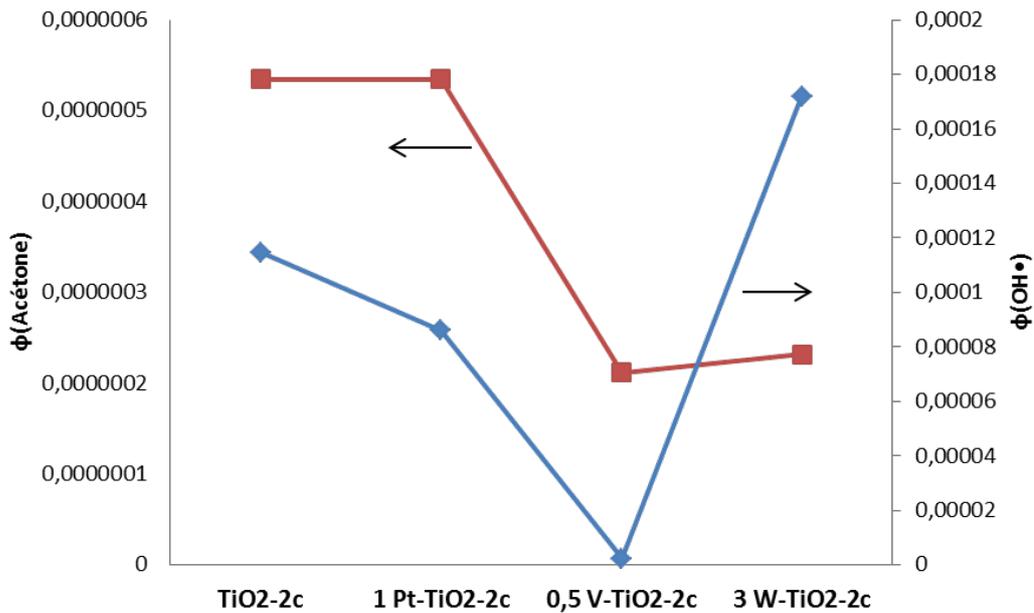


Figure 130 : Comparaison des Efficacités photoniques de dégradation de l'acétone et de production des radicaux OH[•] pour les films TiO₂

Le courbe des efficacités photoniques de dégradation de l'acétone a sensiblement la même allure que celle des efficacités photoniques de production des radicaux OH[•], sauf pour W-TiO₂. Pour la dégradation de l'acétone $\phi_{\text{W-TiO}_2\text{-}2\text{c}} / \phi_{\text{TiO}_2\text{-}2\text{c}} = 0,45$ alors que pour la production des radicaux OH[•] $\phi_{\text{W-TiO}_2\text{-}2\text{c}} / \phi_{\text{TiO}_2\text{-}2\text{c}} = 1,5$.

4 Conclusions :

Ce chapitre a permis de dégager des grandes tendances quant à l'influence des différents paramètres ayant varié au cours de cette étude sur l'activité photocatalytique.

Lorsqu'un film TiO₂ est actif, l'augmentation de son épaisseur permet d'améliorer son efficacité photonique. Cependant, pour ce type de films, le dépôt de deux couches est suffisant pour une efficacité optimale.

L'influence de la nature du métal dopant et de sa teneur dans le film est variable en fonction du test et de la longueur d'onde de l'irradiation.

Chapitre 5

- Platine :

Il améliore l'activité dans le visible pour la dégradation de l'AS (taux optimum 3 %) mais ne montre que peu d'effet sur la décoloration du MB. Par contre l'activité sous irradiation UV n'est pas améliorée par rapport au TiO₂ non-dopé.

- Vanadium :

Les films dopés au vanadium montrent une nette amélioration pour la décoloration du MB quelle que soit la nature de l'irradiation (taux optimum 0,5 %). Ceci pourrait être relié à une meilleure adsorption du MB sur ces films. Par contre, le vanadium a un effet désactivant pour la dégradation de l'AS et de l'acétone sous irradiation UV.

- Tungstène :

Les films dopés au tungstène montrent une nette amélioration de la photoactivité sous UV pour la dégradation de l'AS (taux optimum 3 %). Par contre, peu d'effet a été observé pour la dégradation du MB sous irradiation visible.

D'une façon générale, on peut corrélérer l'activité photocatalytique avec le piégeage des radicaux OH[•] par l'acide téréphtalique, même s'il y a une exception notable avec les films V-TiO₂ (pour le test MB).

La formation de l'oxygène singulet sous irradiation visible n'a pas pu être démontrée dans nos conditions de travail.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit s'est construit autour de deux axes principaux. Dans un premier temps, nous avons développé une méthode de synthèse de films multicouches mésoporeux de TiO_2 soit pur soit incluant différents métaux (Pt,W,V). Ces films se sont avérés d'une épaisseur homogène et ont été élaborés sur deux types de supports (silicium, verre). Une caractérisation complète de ces films a été ensuite réalisée grâce aux différentes techniques utilisées dans ce travail afin de préciser l'influence du dopage sur la mésostructure. En second lieu, la photoréactivité des films mésoporeux dopés ou non dopés a été étudiée à différents interfaces (solide-solide, solide-liquide et solide-gaz) en utilisant respectivement les tests avec l'acide stéarique (AS), le bleu de méthylène (MB) et l'acétone, avec comme objectif principal, l'évaluation de paramètres tels que l'épaisseur de la couche, la nature et la quantité de dopant sur l'activité photocatalytique sous irradiation UV et visible. Ces résultats ont été corrélés dans la mesure du possible avec la quantification d'Espèces Réactives de l'Oxygène (ROS) produits en solution grâce à l'utilisation de sondes spécifiques à l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ ou aux radicaux hydroxyles OH^\bullet .

La difficulté de ce travail réside dans la complexité des mécanismes photocatalytiques pour la dégradation des différents polluants qui dépend de nombreux paramètres (humidité relative, type d'irradiation, nature et quantité du dopant ...). D'autre part, le faible pourcentage du dopage par les différents métaux utilisés rend leur caractérisation par les techniques usuelles tels que la diffraction des rayons X et l'XPS assez difficile. Ces techniques ne nous ont pas permis de trancher sur la présence ou non d'oxyde de vanadium ou de tungstène. Une autre difficulté réside dans la faible quantité de matière contenue dans les films TiO_2 , qui limite l'efficacité de certains tests, notamment avec l'acétone en phase gazeuse.

Concernant la synthèse des films mésoporeux, nous avons optimisé les post-traitements pour obtenir des films mésoporeux d'épaisseur atteignant 550 nm dans le cas des films TiO_2 pur. Une attention particulière a été portée à l'étude du maintien de la mésostructure et de la cristallinité des films lors de l'ajout des dopants de type Pt, V ou W. Ces métaux sont introduits à l'état oxydé durant la synthèse. Après caractérisation par TEM

Conclusion générale

et XPS, nous avons montré la présence de trois états d'oxydation dans le cas du Pt (Pt^{4+} , Pt^{2+} et Pt métallique) alors que le V et le W restent uniquement sous leurs formes oxydées (V^{4+} et W^{6+}). L'analyse par réflectance diffuse des films a mis en évidence des propriétés optiques intéressantes : transparence de la couche, déplacements des spectres vers le visible traduisant une diminution du band gap avec l'épaisseur de la couche et avec l'ajout des dopants (surtout avec le Pt).

L'étude des propriétés photocatalytiques (via les constantes de vitesse ou l'efficacité photonique) à différents interfaces, nous a permis dans un premier temps de déterminer l'épaisseur maximale des films (à savoir deux couches) pour une efficacité photocatalytique optimale sur l'ensemble des tests. D'autre part, nous avons montré qu'il existe un effet contrasté des différents dopants en fonction du test et de la longueur d'onde d'irradiation. Le tableau 13 dresse un bilan des effets du dopage en Pt, V et W sur l'activité photocatalytique et sur la production des ROS par rapport au TiO_2 seul.

	UV			Visible		
	Pt	V	W	Pt	V	W
AS	-	-	+	+	=	=
MB	-	+	-	=	+	=
Acétone	=	-	-	ND	ND	ND
Production OH^\bullet	-	-	+	-		
Production 1O_2	ND			-		

Tableau 12 : Résumé des effets positifs ou négatifs du dopage par Pt, V et W sur l'activité photocatalytique (référence TiO_2 seul); (-) effet négatif; (+) effet positif; (=) aucun effet; (ND) effet non déterminé.

Dans tous les cas, quels que soient la nature du dopant ou le test, les cinétiques sont beaucoup plus lentes sous irradiation visible que sous irradiation UV.

Les études photocatalytiques ont montré que l'influence du platine peut-être bénéfique sous irradiation visible lors de la dégradation de l'AS, jamais étudiée jusqu'ici dans la littérature à notre connaissance, alors qu'aucun effet n'est observé sur la dégradation du MB, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. Ces résultats illustrent la diversité des données issues de la littérature. Les films Pt- TiO_2 , plus actifs dans le visible, pourraient ainsi trouver des applications en lumière solaire, à condition que leur coût reste compétitif (verres

Conclusion générale

et supports autonettoyants). Les films V-TiO₂ ont montré un effet positif pour la dégradation du MB que ce soit sous UV ou sous visible et pourraient être utilisés pour le traitement de l'eau si leur stabilité est démontrée.

Sous irradiation UV, l'activité photocatalytique peut être corrélée à la production des radicaux OH[•] dans le cas des films Pt-TiO₂ et W-TiO₂. Dans le cas des films V-TiO₂, nous avons observé une forte adsorption du MB (espèce cationique) à l'obscurité, qui implique probablement que la surface du V-TiO₂ a une surface plus chargée négativement que les autres films et n'est donc pas favorable à l'adsorption du téréphtalate en milieu basique. Dans ce cas, si l'activité photocatalytique des films V-TiO₂ vis-à-vis de la dégradation du MB n'est pas corrélée à la production des radicaux OH[•], l'incompatibilité de la sonde utilisée pour piéger les radicaux OH[•] peut vraisemblablement être évoquée.

Sous irradiation visible, nos résultats ne permettent pas de conclure de façon générale à une augmentation de la production d'oxygène singulet, et ce quel que soit la nature du dopant.

Au niveau fondamental, pour compléter la compréhension des phénomènes et mécanismes photocatalytiques, l'une des utilisations les plus prometteuses des films mésoporeux est la caractérisation des ROS en surface et l'analyse de leur diffusion dans le film ou dans l'interface gazeux ou liquide. Des travaux récents réalisés au LCMCP par ellipsométrie ont en effet démontré que l'efficacité de la réaction photocatalytique était directement liée à la diffusion du polluant vers les nanoparticules de surface du TiO₂ et que la distance à laquelle les radicaux produits étaient présents et actifs était inférieure à 10 nm [244]. Une autre possibilité pour étudier la diffusion des espèces réactives consisterait à la mise en évidence des ROS par microscopie de fluorescence en utilisant des sondes spécifiques dans une cellule contenant d'un côté le film photocatalytique et de l'autre, à distances contrôlées, le dispositif de piégeage des ROS [245]. La réception récente d'une cellule à atmosphère contrôlée (contrôle possible de l'humidité et de la composition de la phase gazeuse) devrait permettre à court terme de pouvoir disposer d'un montage expérimental complet pour l'étude par microscopie de fluorescence des ROS émis à la surface d'un film photocatalytique. La Figure 131 montre le dispositif expérimental utilisé par Majima pour des expériences de ce type.

Conclusion générale

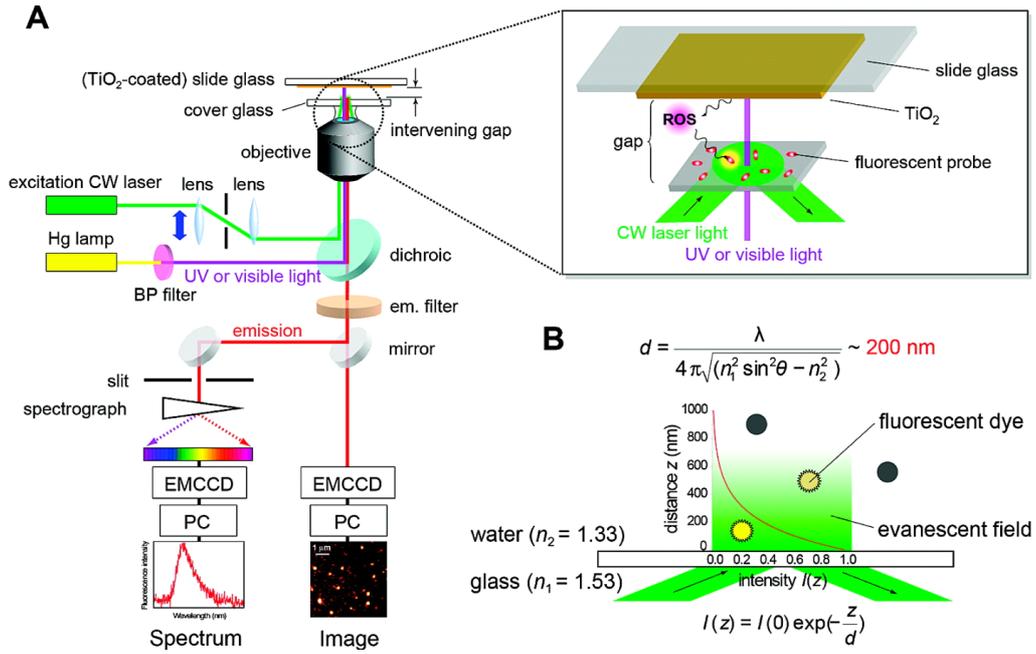


Figure 131: Dispositif expérimental utilisé par Majima *et al* pour la détection de ROS à l'interface gaz solide [246]

La mouillabilité de la surface de TiO_2 pourrait également être analysés par cette méthode à l'interface solide-liquide. Ces sujets font partie intégrante du projet ANR MEPHISTO avec une mise en œuvre au cours de l'année 2014.

Enfin, grâce à la synthèse de poudres mésoporeuses de TiO_2 dopé, l'analyse de la formation et de la durée de vie des porteurs de charges pourrait être réalisée par Time-Resolved Microwave Conductivity [231] et/ou par mesure de photocourant [247].

Avec l'élaboration de films photocatalytiques Pt- TiO_2 actifs sous lumière visible, on pourra envisager de nouvelles applications telles que les surfaces auto-nettoyantes ou une application en dépollution de l'eau à condition que la stabilité des films soit démontrée dans ces conditions et que leur coût reste abordable. Leurs applications dans le domaine de l'énergie (cellules photovoltaïques après greffage d'un colorant, réduction de l'eau ou du dioxyde de carbone pour les piles à combustibles) mériteraient d'être abordées.

Enfin le dépôt de poudres de titane mésoporeux sur différents supports (mousses SiC, papier, tissus, supports souples,..) peut également être envisagé et il sera alors très intéressant de comparer les performances photocatalytiques de ces TiO_2 supportés par

Conclusion générale

rapport aux TiO₂ commerciaux habituellement utilisés dans les photocatalyseurs supportés (P25 d'Evikon, UV100 d'Hombikat ,PC500 de Millenium,...).

Annexes

1 Synthèse des films TiO_2 :

1.1 Description du dip-coater :

Le dip-coater utilisé est celui mis au point au LCMCP (Figure 132). Il est constitué :

- d'une enceinte hermétique et transparente en plexiglas,
- d'un porte-substrat au-dessus de la solution,
- d'un moteur à vitesse contrôlée permettant de faire descendre et monter la solution,
- deux entrées d'air, l'une pour l'air sec et l'autre pour l'air humide permettant ainsi de moduler l'humidité relative dans le dip-coater,
- d'une entrée dédiée à une sonde hygrométrique pour mesurer l'humidité relative.

Le sol est versé dans un récipient avant d'être placé sur la partie mobile du dip-coater où le récipient se déplace verticalement. Le substrat est fixé sur un porte-échantillon se situant juste au-dessus du récipient.

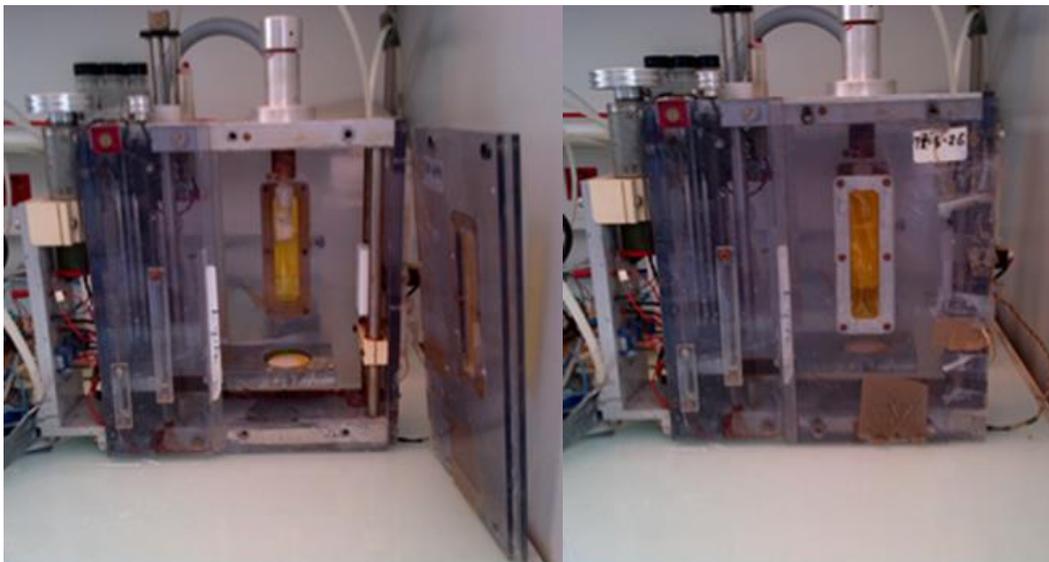


Figure 132 : Photo du dip-coater utilisé a) vue de l'intérieur b) vue de l'extérieur

1.2 Substrats des films photocatalytiques :

Les substrats utilisés sont des lames de microscopie (lames de verre standard) et des wafers de silicium fournis par MCSE (du type P/bore, d'épaisseur 710-740 μm et dont une face est

polie). Ces substrats sont préalablement rincés à l'éthanol et séchés avec de l'acétone sous flux d'air.

1.3 Synthèse de films denses :

La préparation d'un film dense de TiO_2 se fait en mélangeant 4,2 g de la solution de TiCl_4 / 5 EtOH, 16,125 g d'éthanol et 1,8 g d'eau sans ajout de tensioactif. Après agitation, le film est déposé à une vitesse de 2,8 cm / min puis traité thermiquement à 300°C pendant 3h puis à 500°C pendant 10 min.

1.4 Dépôt de P25 sur une surface de verre:

Le dépôt de P25 sur une surface de verre nécessite dans un premier temps la mise en suspension du P25 commercial ($[\text{TiO}_2] = 4 \text{ g L}^{-1}$) dans l'eau (50 mL) avec une goutte de HNO_3 . La suspension est versée dans un cristalliseur puis les plaques sont trempées dans la suspension, puis retirées et égouttées. Les plaques sont ensuite séchées à l'air pendant 24h à température ambiante.

2 Présentation du test à l'interface solide-solide :

2.1 Suivi de la dégradation de l'acide stéarique par ellipsométrie in-situ :

- Description du montage :

Le montage utilisé a été mis au point au LCMCP et est représenté sur la Figure 133. La dégradation de l'acide stéarique a été mise en évidence en suivant la variation de l'indice de réfraction en fonction du temps d'irradiation. Les expériences d'irradiation ont été conduites dans une chambre, où il est possible de contrôler l'humidité relative. En effet, la chambre de réaction qui se trouve dans l'ellipsomètre est reliée d'un côté à un point de mélange d'air sec / humide, et d'un autre coté à une sonde d'humidité relative. L'air sec / humide a comme point de départ un contrôleur d'humidité, il traverse ensuite la chambre et enfin il est évacué dans la hotte. Le logiciel HW3 a été utilisé pour afficher la température et l'humidité qui règne dans la chambre de réaction.

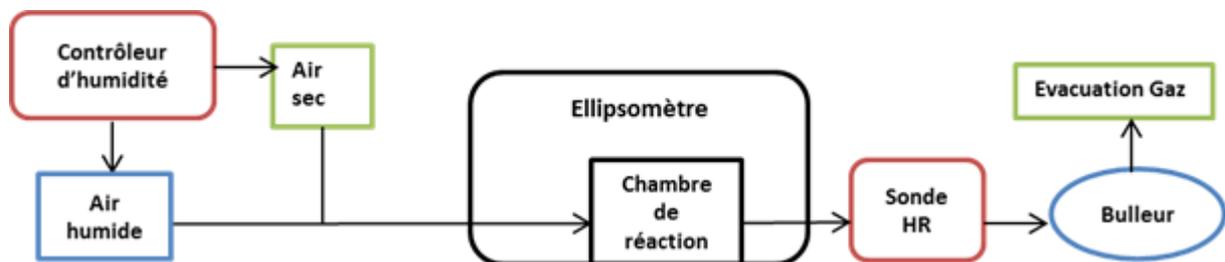


Figure 133: Montage expérimental pour régulariser l'humidité relative dans la chambre de réaction de l'ellipsomètre

Les expériences ont été réalisées sur l'ellipsomètre à angle variable VASE. L'échantillon est positionné dans une chambre fermée dotée d'un orifice où est placée la lampe qui servira à l'irradiation de l'échantillon. La distance qui sépare l'échantillon de la lampe est de 5 cm. L'analyse des données a été réalisée par le logiciel WVase32.

Annexes

- *Systèmes d'irradiations :*

L'irradiation de l'échantillon a été réalisée par une Lampe UV 250mW Nichia NCSU033A 365nm UV-light Emitting Diode (LED). L'intensité maximale de cette source est de 40 mW/cm² (Figure 134).

Avant de commencer les expériences, le montage est calibré (alignement du faisceau) grâce à un matériau de référence (Si) dont on connaît les caractéristiques (indice de réfraction, épaisseur).



Figure 134: Lampe Nichia utilisée pour irradier des films recouverts d'AS

2.2 Suivi de la dégradation de l'acide stéarique par spectroscopie infra-rouge:

- *Test de stabilité de l'AS :*

Des tests de contrôle de la stabilité de l'acide stéarique ont été réalisés en absence de photocatalyseur a) sous irradiation UV et b) sous irradiation visible (Figure 135). Aucune dégradation n'a été observée durant ces tests.

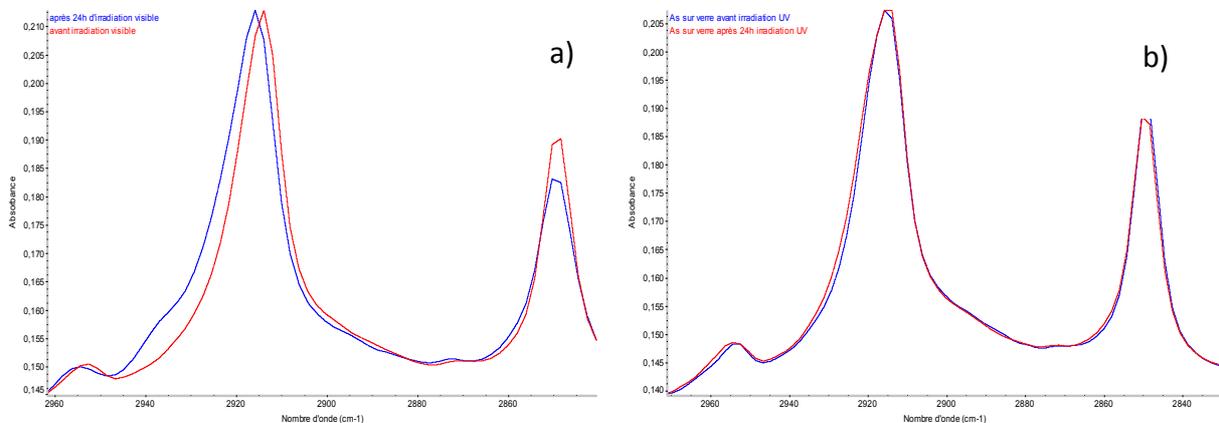


Figure 135: Spectre IR d'AS déposé sur verre avant et après 24h d'irradiation a) UV et b) visible

Annexes

- *Systèmes d'irradiations :*

Ils sont constitués de 4 tubes fluorescents : Philips TL 8W ($\lambda=365$ nm) pour une irradiation UV-A ou Rayonet RPR4190 15 W ($\lambda=420$ nm) pour une irradiation dans le visible (Figure 136).

Les données d'irradiance sont les suivantes :

- Philips TL 8W ($\lambda=365$ nm): 4 mW cm^{-2}

- Rayonet RPR 4190 ($\lambda=420$ nm) : $7,72 \mu\text{W cm}^{-2}$ en UV-A et $7,6 \text{ mW cm}^{-2}$ en lumière visible.

De façon à bien distinguer la réactivité en UV et en visible des films, nous avons filtré la lumière émise par ces lampes de façon à avoir le minimum de lumière UV. Pour cela, nous avons utilisé un filtre Schott qui permet de limiter la quantité d'UV-A à $7,72 \mu\text{W cm}^{-2}$.

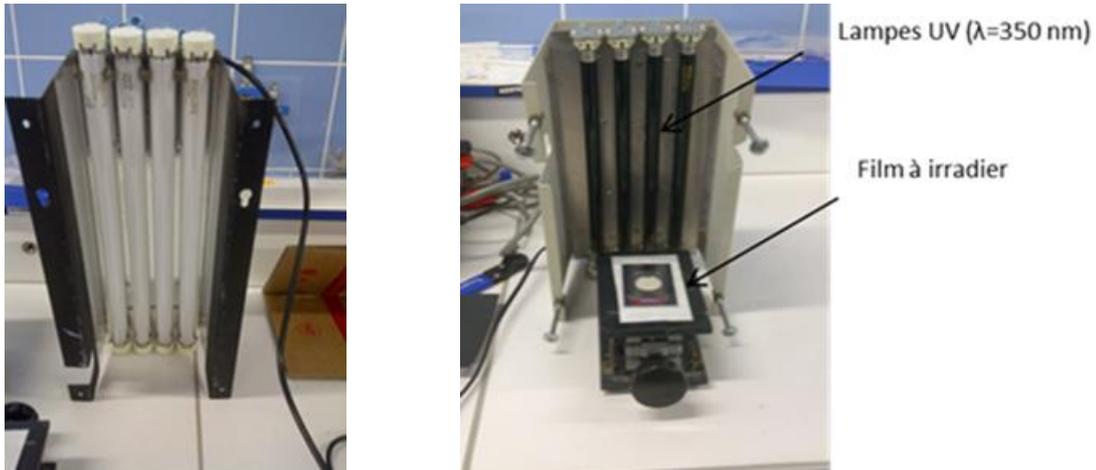


Figure 136 : Photos des dispositifs utilisés pour l'irradiation des films recouverts d'AS

2.3 Suivi de la dégradation de l'acide stéarique par spectroscopie infra-rouge in-situ:

- *Description du réacteur :*

Le réacteur, décrit sur la Figure 137, a été développé au département d'ingénierie des sciences biologiques à l'université d'Anvers où ont été faites les expériences. L'intérêt de ce réacteur est qu'il permet d'évaluer la production du CO_2 (et donc la minéralisation) et de détecter éventuellement la présence d'intermédiaires de la réaction de dégradation de l'acide stéarique [248].

Annexes

Ce réacteur est cylindrique et en acier inoxydable. Il se compose de deux parties (1 et 2) liées entre elles par un porte échantillon circulaire (4) (Figure 138). Chaque partie du réacteur peut être fermée par un bouchon à vis (8) où sont montées huit lampes LED (9); les deux parties sont protégées par une fenêtre KBr (5). Enfin les deux bouchons contiennent un orifice (10) d'un diamètre de 13 mm chacun pour laisser passer le rayonnement IR.

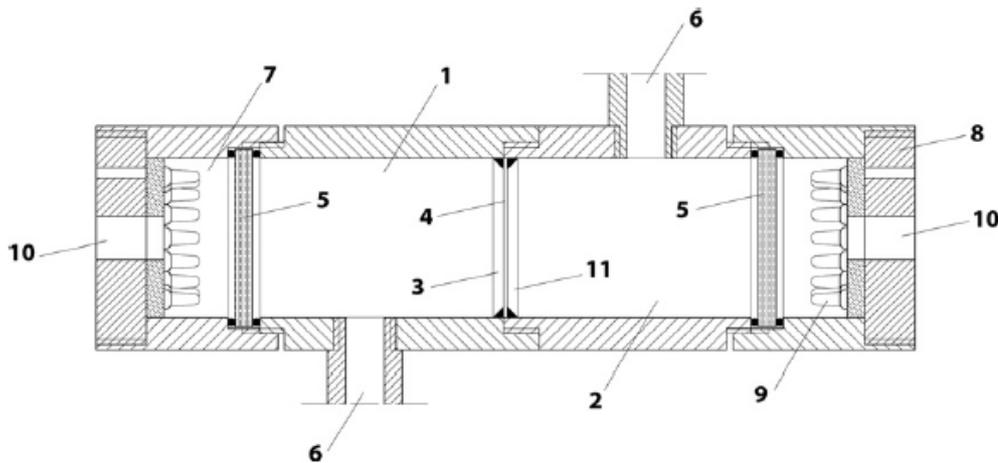


Figure 137: Réacteur utilisé pour réaliser des tests in-situ utilisant FTIR. 1 et 2 : chambre de réaction 3 : support du porte échantillon 4 : porte échantillon sous forme de disque 5 : fenêtre KBr 6 : entrée et sortie de gaz 7 : espace sous vide 8 : bouchon à vis 9 : des lampes LEDs 10 : orifice 11 : un joint.

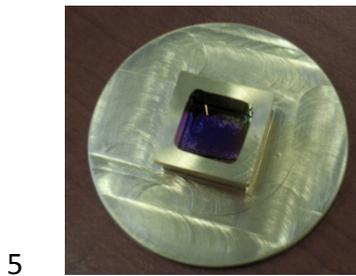


Figure 138: Porte –échantillon du réacteur avec un film

- *Systèmes d'irradiation :*

16 petites lampes LED à 365 nm et à 420 nm (Rhoithner laser technik) ont été utilisées pour irradier le système, l'intensité de ces lampes est de 8 W/ cm^2 (distance de 11 cm entre le poste échantillon et les lampes).

3 Présentation du test à l'interface solide-liquide:

- *Test de stabilité :*

Des tests de contrôle de la stabilité du bleu de méthylène ont été réalisés en absence de photocatalyseur sous irradiation UV ou sous irradiation visible (Figure 139). L'absorbance ne varie que très peu en fonction du temps.

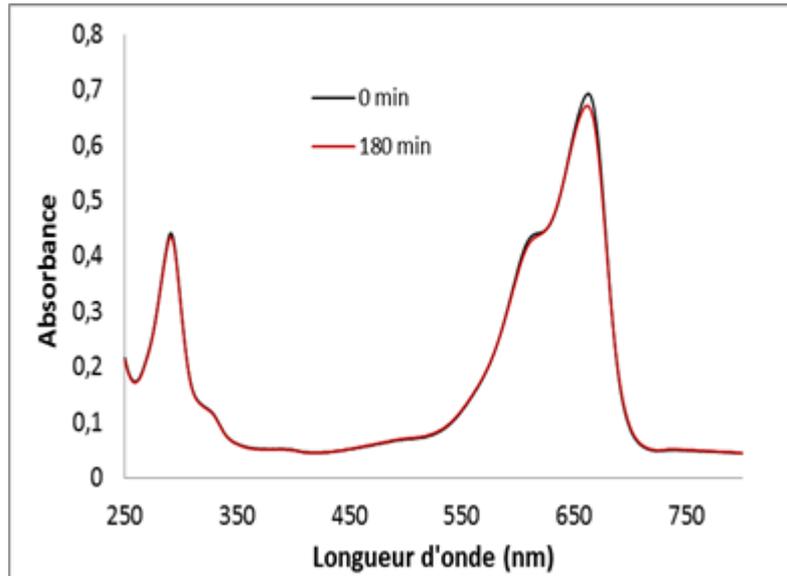


Figure 139: Spectre UV-visible de bleu de méthylène avant et après irradiation UV

- *Systèmes d'irradiations:*

Les solutions de MB ont été irradiées par des LEDs (Roithner lasertechnik). Deux types de LED ont été utilisés : une dont l'émission est centrée à 365 nm et l'autre dont l'émission est centrée à 420 nm (Figure 45). La distance séparant les LEDs et l'échantillon est de 11 cm. L'irradiance de ces lampes, mesurée par spectroradiométrie **(4)** (ILT 900), est de 6 mW/cm² pour les LEDs à 365 et 10 mW/cm² à 420 nm. Compte tenu du spectre relativement étroit des LEDs 420 nm, nous avons considéré que ces LEDs n'émettaient qu'une quantité négligeable d'UV-A. De ce fait, la lumière n'a pas été filtrée lors de l'étude de l'activité des films sous lumière visible.

4 Présentation du test à l'interface solide-gaz:

- *Montage expérimental :*

Le montage expérimental est représenté sur la Figure 140. Il se compose d'un photoréacteur (Figure 141), d'un réservoir, d'une pompe, d'une source lumineuse et d'un analyseur GC avec 2 voies d'analyse (1 voie FID pour l'analyse de l'acétone et des produits organiques et une voie GC-FID-Méthaniseur pour l'analyse du CO₂). Il s'agit d'un montage de type « batch » où le polluant est réinjecté dans le photoréacteur au moyen d'une pompe de recirculation (débit = 3,3L min⁻¹). L'hygrométrie est ajustée à 15% par injection de 25 µL d'eau dans le réservoir (18L). Le polluant (acétone) est introduit de la même façon par injection dans le réservoir (2,6 µL soit 50 ppmV). La vitesse de l'air est ajustée par un débitmètre, la pression est contrôlée par un manomètre différentiel, la température et l'hygrométrie sont également enregistrées par une sonde Testo calibrée. Après injection du polluant, sa concentration et celle du CO₂ sont suivies par analyse GC au cours du temps, en présence ou en absence de lumière.

Compte tenu du nombre élevé de connections et des nombreuses sources de fuite possible, un blanc est réalisé à l'obscurité avant chaque expérience de façon à déterminer le taux de fuite (pour l'acétone) et d'entrée de CO₂. Ce taux de fuite est ensuite soustrait lors de l'analyse des résultats en présence des films TiO₂.

Un photoréacteur spécifique a été conçu au laboratoire par Mickael Le Behec pour tester des échantillons sous forme de film (figure 47). Il se compose de deux pièces, la première partie est faite d'un support cylindrique en téflon (diamètre 10 cm). Une coupe d'un volume de 36 cm³ (3*10*1,2) a été réalisée au centre du cylindre pour servir de support aux médias (film) (Figure 142). La deuxième partie est en verre et comporte trois connections (une entrée et une sortie d'air, une troisième fermée par un septum pour l'introduction de l'acétone). Le film est placé dans la partie en téflon puis couvert par la partie en verre.

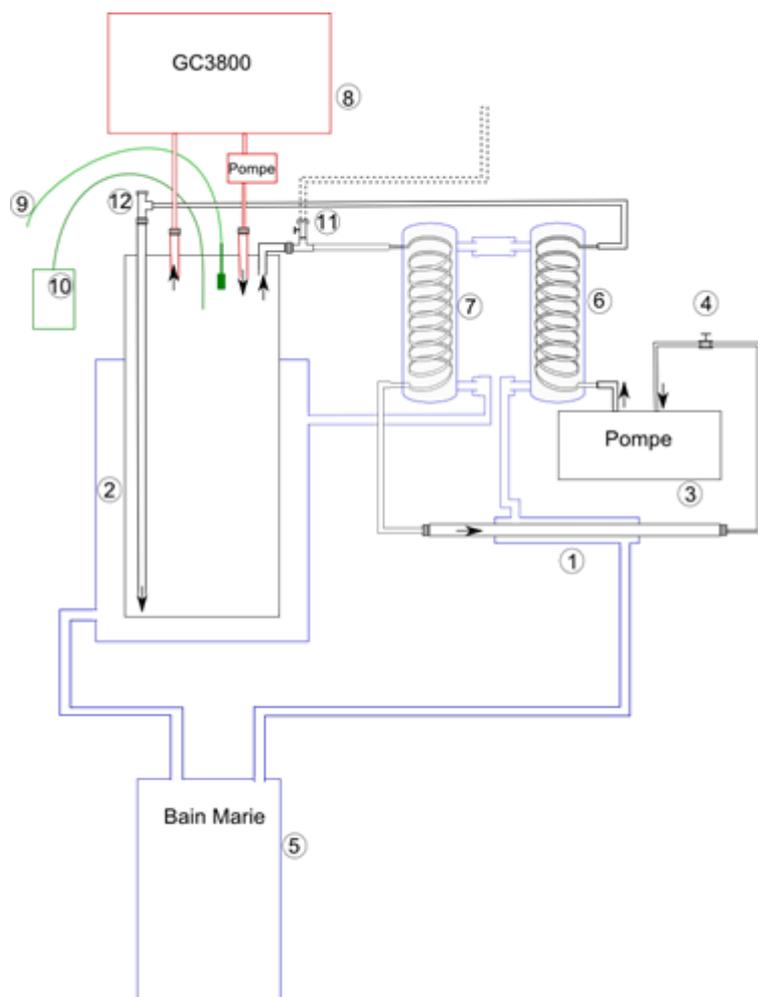


Figure 140: Schéma global du montage : 1) photo réacteur 2) réacteur batch 3) pompe 4) débitmètre 5) bain-marie 6 et 7) des colonnes de refroidissements 8) analyse GC 9) manomètre 10) hygromètre 11) entrée de l'air conditionné 12) sortie de l'air conditionné.

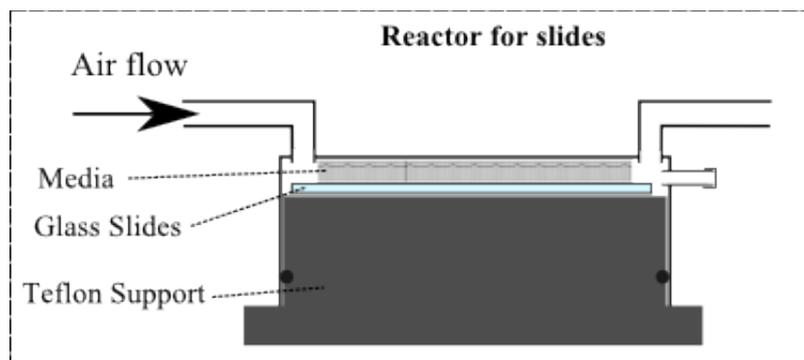


Figure 141: Schéma du photoréacteur connecté à la boucle photocatalytique

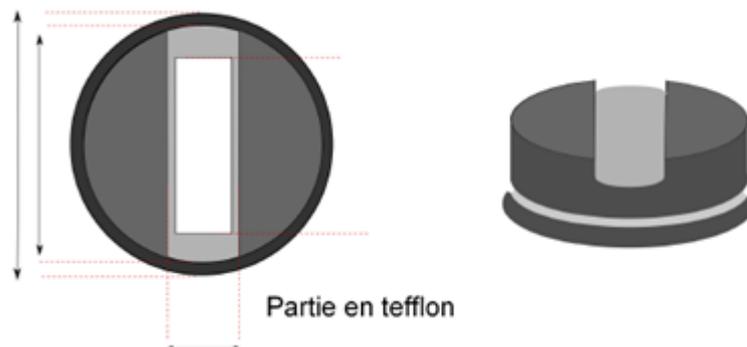


Figure 142: Vue du dessus de la partie en téflon du photoréacteur

En utilisant le réacteur batch, nous avons pu détecter la production du CO₂ mais sans pouvoir le quantifier (fuites trop importantes). Dans ce qui suit, nous présenterons uniquement les résultats de la dégradation de l'acétone après soustraction de la quantité de l'acétone perdue par les fuites à la quantité mesurée en présence de la lumière.

- ***Conditionnement du réacteur et contrôle des fuites :***

❖ ***Test d'émission du film en absence de polluant:***

Ce test permet de contrôler si des composés organiques volatiles sont émis par l'échantillon mais aussi de suivre la quantité de CO₂ générée (soit par minéralisation photocatalytique de polluants adsorbés, soit par oxydation du média lui-même lorsque celui-ci est de nature organique). Pour réaliser ce test, nous introduisons dans le montage de l'air synthétique (sans CO₂). L'humidité relative est fixée à 15 % (en injectant 25µL d'eau). Cette humidité relative a été choisie après un test comparatif réalisé sur un échantillon commercial Quartzel (Saint Gobain). Après conditionnement du test, les lampes sont allumées et le suivi par l'analyse GC commence.

❖ ***Contrôle des fuites :***

Suite au test d'émission du film en absence du polluant, le montage est reconditionné puis l'eau et le polluant sont introduits dans le réservoir. Cette fois l'analyse GC est suivie dans l'obscurité.

Annexes

La Figure 143 présente le suivi de l'acétone et du CO₂ à l'obscurité en fonction du temps. La diminution de la concentration de l'acétone et l'augmentation du CO₂ en fonction du temps témoignent des échanges existants entre le réacteur et l'extérieur.

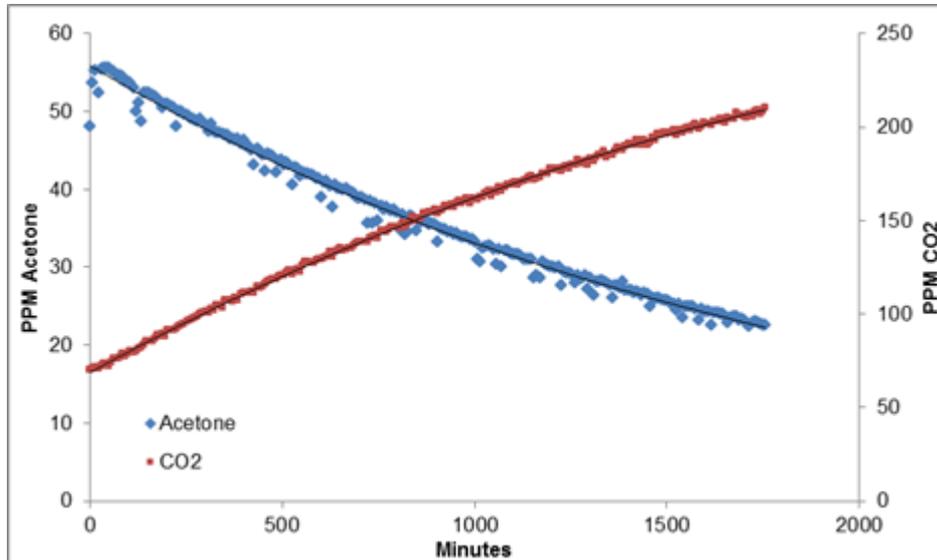


Figure 143: Test de contrôle des fuites d'acétone et du CO₂ dans l'obscurité

Etant donné la configuration du réacteur, la quantité réelle d'acétone dégradée est obtenue par soustraction de la quantité d'acétone due aux fuites et de la quantité mesurée en présence de la lumière.

- *Etalonnage et analyse des composés :*

Les composés organiques sont analysés sur une colonne CP-SIL 5CB 30m x 0,25mm avec la méthode chromatographique suivante :

$T_{inj} = 200^{\circ}C$

$T_{det} = 250^{\circ}C$

$T_{four} = 40^{\circ}C$ (5 min) puis rampe jusqu'à 60°C à 20°C/min

Boucle d'échantillonnage : 250 μ L

Le CO₂ a été analysé sur une colonne PORAPACK N 1/8" inox 1m 80-100 MESH puis il passe par une colonne PORAPACK Q 1/8" 2m 80-100 MESH avec la méthode chromatographique suivante :

Annexes

$T_{inj} = 200^{\circ}\text{C}$

$T_{det} = 250^{\circ}\text{C}$

$T_{four} = 40^{\circ}\text{C}$ (5 min) puis rampe jusqu'à 60°C à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Boucle d'échantillonnage : 1 mL

5 Détection des de radicaux OH[•] sous irradiation UV:

- Synthèse de HTA :

La synthèse d'HTA é été réalisée par Mickael Le Behec et Hélène Haurie en se basant sur le protocole décrit par Yan et al [249]. 3g de l'acide o-bromoterephtalique, 0,98 g de NaOH, 2,21 g d'acétate de sodium et 15,6 mg de cuivre ont été dissout dans 60 mL d'eau. Une solution de KOH (pH : 7-8) a été ensuite ajout  e pour garder la solution en milieu basique. Quatre gouttes de phénolphtaléine ont été ajout  es au mélange pour contrôler le pH de la solution. La solution est chauff  e    50  C pendant 24h puis refroidie et filtr  e pour obtenir une poudre de (1,82 g) soit un rendement de 82 %. La poudre ainsi obtenue est acidifié par HCl puis s  ch  e    50  C pendant 24h. Les spectres UV-visible et de fluorescence sont présentés respectivement Figure 144 et Figure 145.

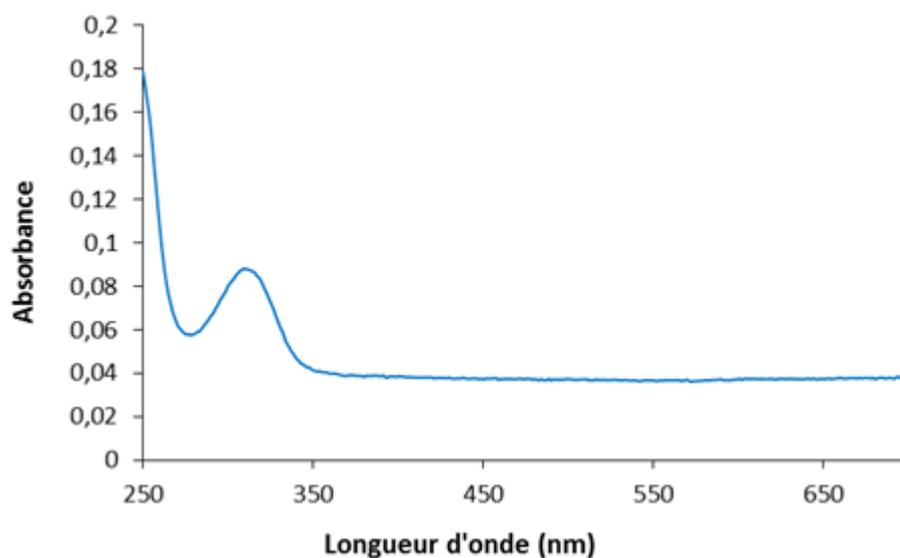


Figure 144 : Spectre UV-visible d'une solution d'HTA (C =1,175 10⁻⁵ M)

Annexes

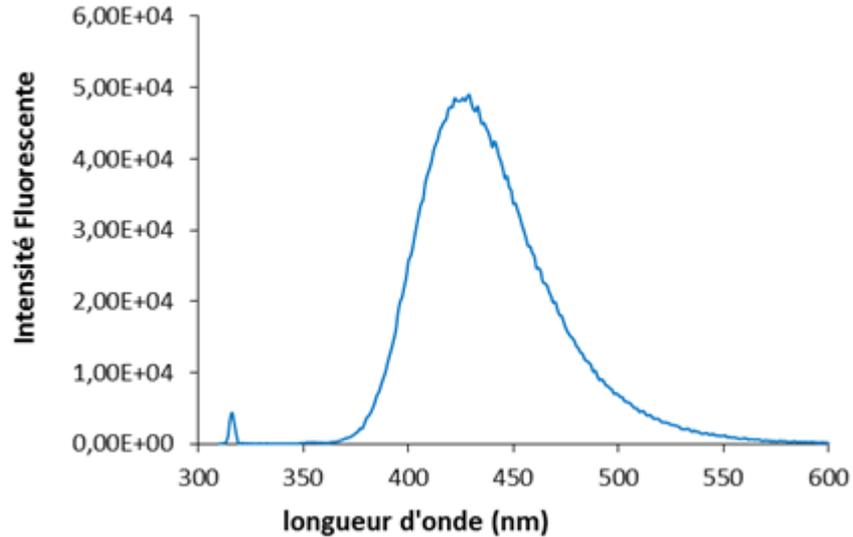


Figure 145 : Spectre de fluorescence d'une solution HTA dans une solution NaOH ($C = 1,175 \cdot 10^{-5}$ M)

La courbe d'étalonnage de la solution d'HTA est présentée Figure 146.

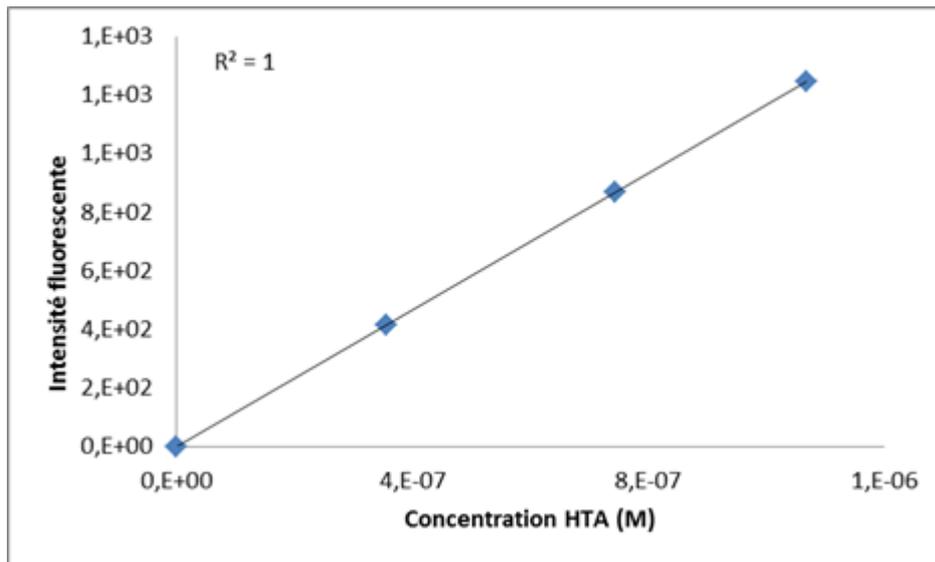


Figure 146 : Courbe d'étalonnage de la solution d'HTA en émission de fluorescence

Il est important de noter qu'on observe un décollement et une mise en suspension des films dans une solution d'acide téréphtalique dans NaOH après 200 min : les films TiO_2 présentent une faible stabilité dans les solutions alcalines.

6 Techniques de caractérisation

6.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X à une ou deux dimensions nous renseigne sur la périodicité de la structure d'un matériau. Cette technique est très sensible à la différence de densité électronique lors de l'interaction du rayonnement X avec la matière. Dans le cas de films mésostructurés amorphes, le contraste de densité électronique provient du réseau inorganique et de l'assemblage micellaire. Une fois la phase micellaire éliminée, notamment par calcination comme c'est le cas dans cette thèse, cette différence de densité électronique est encore plus marquée puisque les pores sont remplis d'air. Lorsque les micelles (ou les pores) sont réparties de façon aléatoire dans la matrice inorganique, le faisceau de rayons X est diffusé. Quand elles présentent une organisation périodique entre elles, le faisceau est diffracté lorsque les conditions de Bragg sont satisfaites *i.e.* $k\lambda = 2d\sin\theta$. Il est alors possible d'accéder aux distances interréticulaires d et d'estimer le degré de méso-organisation des micelles dans un film. Comme les distances de corrélation de la méso-organisation sont de l'ordre de grandeur des structures micellaires (2-10 nm), l'intervalle angulaire sur lequel les pics de diffraction apparaissent est classiquement entre $0,5 - 3,5^\circ$ (en 2θ). A contrario, la cristallisation du réseau inorganique de TiO_2 sera, elle, observée à des angles plus élevés (typiquement $25,4^\circ$ en 2θ pour le plan (101) de la phase anatase) puisqu'il s'agit d'une périodicité au niveau atomique.

6.1.1 Diffraction 1D en configuration Bragg-Brentano

Dans cette configuration, le détecteur ne récupère que les intensités des diffractions qui se trouvent dans une direction 2θ , θ étant l'angle formé entre le faisceau et le plan du film indiqué sur la Figure 147. Dans le mode " θ - θ ", l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement à la même vitesse. Cette géométrie étant symétrique, le vecteur de diffusion est perpendiculaire au plan du substrat. Seules les caractéristiques structurales normales au plan, c'est à dire correspondant aux plans réticulaires parallèles au substrat, sont sondées.

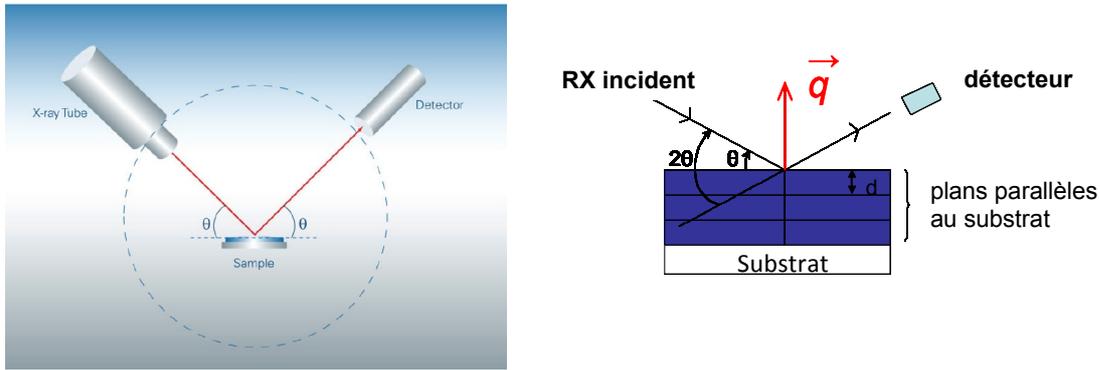


Figure 147 : Dispositif de diffraction en configuration Bragg-Brentano

Il est donc important, à ce stade, de garder à l'esprit que dans ces conditions, seules les familles de plans des domaines méso-organisés orientées parallèlement au substrat peuvent satisfaire les conditions de Bragg ($k\lambda = 2d \sin\theta$) si bien que cette technique ne nous renseigne que sur l'organisation des films dans le plan du substrat. Il en ressort que la détermination univoque de la mésostructure d'un film nécessite donc de compléter l'analyse par d'autres techniques comme la microscopie électronique à transmission par exemple ou encore d'utiliser la technique 2D-GISAXS (diffusion des rayons X aux petits angles à incidence rasante).

Appareillage :

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre de type Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano configuré pour l'analyse de films en mode " $\theta - \theta$ ". Ce diffractomètre utilise les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les conditions d'enregistrement ont été les suivantes :

- Angle de balayage : $10 - 80^\circ$
- Pas : $0,04^\circ$
- Temps d'acquisition : 5 s/pas

6.1.2 Diffraction 2D en incidence rasante :

La technique 2D-GISAXS est basée sur le même principe que la diffraction des RX en configuration Bragg-Brentano permettant ainsi de mesurer l'intensité des faisceaux diffractés par les plans cristallographiques de la couche. Cependant, la présence d'un

Annexes

détecteur bidimensionnel permet de récupérer le rayonnement diffracté de tous les plans se trouvant dans les conditions de Bragg qu'ils soient ou non parallèles au substrat.

Dans cette configuration, le détecteur bidimensionnel est positionné perpendiculairement au faisceau de rayons X. Le film est placé en incidence rasante c'est-à-dire que l'angle de ce dernier avec le faisceau de rayons X, α_i , est de l'ordre de $0,2^\circ$. Cet angle d'incidence doit être supérieur à l'angle critique, α_c , angle au-dessous duquel le faisceau ne pénètre plus dans la couche et se trouve être alors totalement réfléchi. Le plan d'enregistrement est placé dans le plan yz et seulement la moitié du cliché sera enregistrée puisque le substrat sur lequel est déposé le film est épais (son ombre cachant l'autre partie contrairement à ce qui est habituellement obtenu en transmission sur des substrats fins). Un puit ou beam stop est placé selon l'axe z et avant le détecteur de manière à bloquer une partie du faisceau direct et de la réflexion directe (réflexion spéculaire). Le détecteur enregistrera des taches de Bragg dans le cas de diffraction remplissant les conditions de Bragg et des anneaux de diffusion dans le cas où il existe un contraste électronique dans le film (ce qui correspond à des structures vermiculaires). Les distances interreticulaires sont calculées à l'aide d'une référence, le behenate d'argent, qui présente une structure lamellaire dont les distances interreticulaires sont connues et du même ordre de grandeur celles des mésophases classiquement obtenues. La Figure 148 illustre schématiquement la technique 2D-GISAXS dans le cas de films mésostructurés $Im3m$ F127/TiO₂ avec le plan (110) orienté parallèlement au substrat ainsi que les diffractions des plans (110), (101) et (1-10).

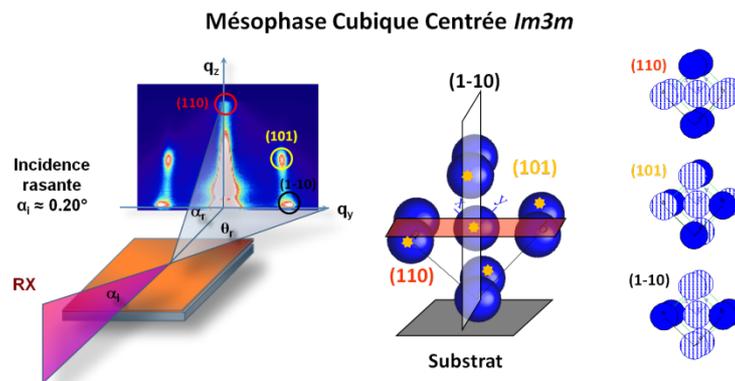


Figure 148 : Principe de la technique 2D-GISAXS dans le cas de mésophase cubique centrée $Im3m$

Appareillage :

Un GISAXS Rigaku-S- Max 3000, équipé d'un détecteur 2D type Gabriel placé à 1480 mm de l'échantillon et d'un beam-stop vertical, a été utilisé. Les mesures sont effectuées avec un angle de 0,2° pendant une nuit.

6.2 Ellipsométrie-Ellipsoporosimétrie :

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique fondée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence oblique sur une surface plane (Figure 149). L'onde lumineuse incidente est polarisée rectilignement mais devient polarisée elliptiquement après réflexion.

L'ellipsométrie permet d'étudier l'ellipse décrite par le champ électrique du rayonnement réfléchi.

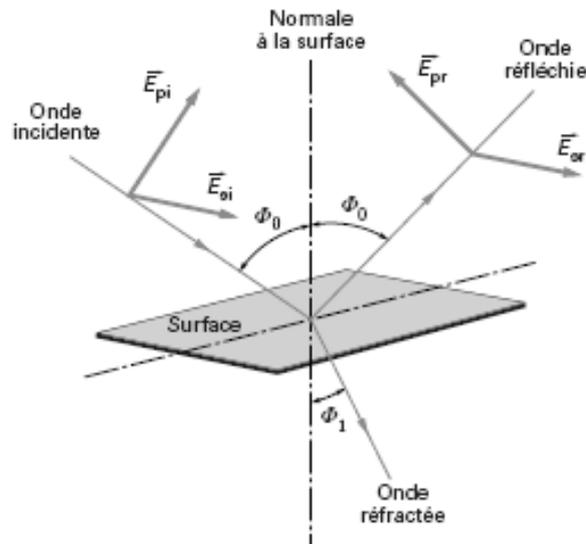


Figure 149 : Principe de l'ellipsométrie

Elle détermine le rapport ρ des coefficients de réflexion en polarisation parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) au plan d'incidence :

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

En pratique, deux paramètres sont mesurés de façon indépendante et sans référence :

- $\tan(\Psi)$ rapport des modules des coefficients de réflexion :

$$\tan(\Psi) = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$$

- Δ différence de phase introduite après réflexion :

$$\Delta = \delta r_p - \delta r_s$$

Ces deux paramètres donnent accès à l'épaisseur de l'échantillon et par procédé itératif à son indice optique $N = n + ik$ ou à sa fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$ avec $\varepsilon = N^2$.

6.2.1 Etude de la porosité :

Dans le modèle de milieu effectif de Bruggeman [250], un matériau est décrit comme un milieu de constante diélectrique effective ε , constitué de deux composantes A et B de fractions volumiques f_A, f_B et de constantes diélectriques $\varepsilon_A, \varepsilon_B$. Chacune d'elles contribue aux propriétés optiques du matériau suivant l'équation :

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon}{\varepsilon_A + 2\varepsilon} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} = 0$$

C'est à l'aide de cette approximation de milieu effectif (AME) qu'est analysée la porosité des films minces :

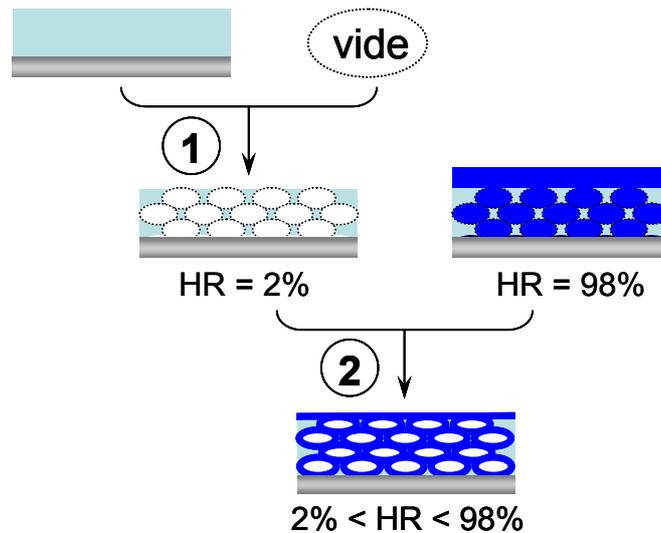


Figure 150 : Méthode de détermination du volume poreux des films mésoporeux de SiO₂. D'après [251]

- Le film mésoporeux est simulé par un mélange de matériau dense et de vide (Figure 150). Nous déterminons alors la fraction volumique de vide, c'est à dire le volume poreux V_p de la couche.
- Les propriétés optiques du film vide puis plein d'eau sont enregistrées. Chaque état intermédiaire est simulé par un mélange de ces deux références. Nous traçons l'isotherme d'adsorption – désorption d'eau en calculant pour chaque point la fraction volumique d'eau adsorbée : $f_{\text{eau}} = f_{\text{plein}} \cdot V_p$.

La détermination du diamètre poreux repose sur l'équation de Kelvin :

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = -\gamma V_L \cos \theta \frac{dS}{dV}$$

Avec	P/P_0	pression relative de l'adsorbat
	γ	tension superficielle air – liquide
	V_L	volume molaire de l'adsorbat liquide
	θ	angle de mouillage solide – liquide
	S	aire de l'interface liquide de l'adsorbat
	V	volume de l'adsorbat

Le modèle développé au laboratoire apporte certaines corrections à cette équation :

- L'eau ne conserve pas ses propriétés macroscopiques dans les films en raison des dimensions nanométriques des pores [252]. La tension superficielle γ est donc modifiée selon le modèle de Tolman pour tenir compte des effets de confinement et de courbure présents dans les mésopores.
- La mouillabilité de la surface poreuse par l'adsorbat n'est plus parfaite en raison de la tension superficielle élevée de l'eau. L'angle de mouillage θ est donc mesuré pour chaque échantillon. Il est pris comme l'angle macroscopique formé par une goutte d'eau distillée sur la surface du film.
- La présence du substrat rend les films minces anisotropes et est responsable de leur contraction unidirectionnelle lors des traitements thermiques. Les géométries de pores sphérique ou cylindrique adaptées aux poudres ne le sont donc plus dans ce cas. Une géométrie ellipsoïde, résultant des contractions distinctes du réseau poreux et des parois inorganiques, est proposée, modifiant en conséquence le facteur dS/dV . De plus amples explications figurent dans l'article de Boissière et al [251].

La résolution de l'équation résultante permet de déterminer le rayon de Kelvin r_K des pores.

Il faut alors y ajouter l'épaisseur t de la monocouche/multicouche d'eau adsorbée à chaque humidité relative. Celle-ci est mesurée directement sur une surface dense de référence, supposée se comporter comme la surface des mésopores vis-à-vis de l'adsorption d'eau. Le diamètre poreux d vaut ainsi :

$$d = 2 \cdot (r_K + t)$$

6.2.2 Classification des isothermes selon l'IUPAC :

La Figure 151 présente les différents types d'isothermes d'adsorption-désorption classés selon IUPAC :

Type I : solides microporeux.

Type II : solides non poreux ou macroporeux avec formation d'une première monocouche.

Type III : interaction adsorbat – adsorbant faible ne permettant pas la formation initiale d'une monocouche.

Annexes

Type IV : solides mésoporeux avec condensation capillaire résultant en une boucle d'hysteresis.

Type V : solides mésoporeux avec interaction adsorbat – adsorbant faible.

Type VI : formation de monocouches successives.

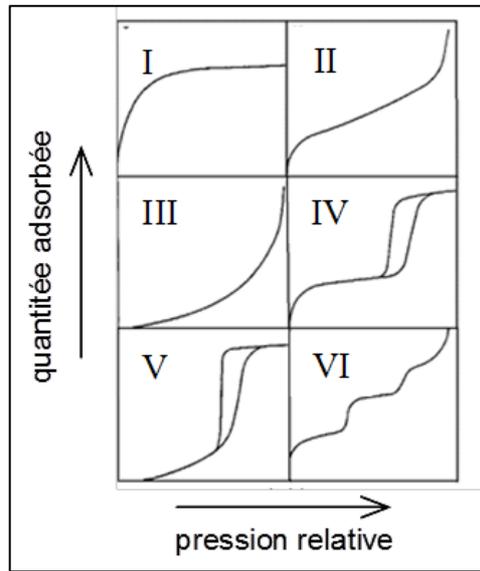


Figure 151 : Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption

Appareillage :

Le montage expérimental présenté dans la Figure 152 comporte :

- Un ellipsomètre spectroscopique UV-visible (240-1000 nm) VASE-2000U Woollam à angle variable couplé à un ordinateur doté du logiciel d'analyse des données (Wvase32).
- Un contrôleur de flux libérant de l'air à débit constant, où sont mélangés de l'air sec et de l'air saturé en eau
- Une cellule de mesure dans laquelle circule un flux d'air d'humidité contrôlée.

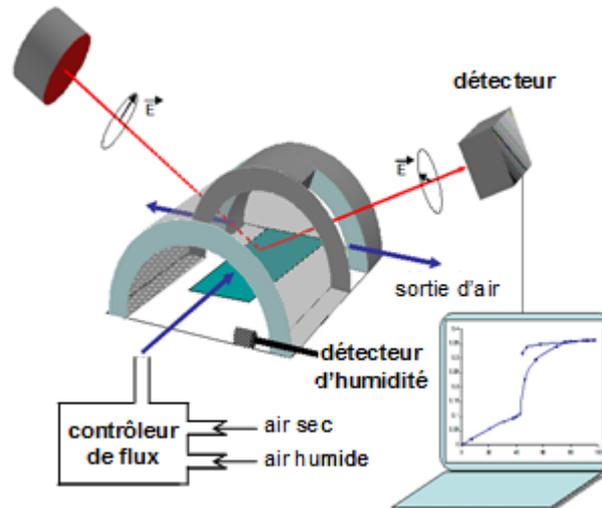


Figure 152: Ellipsomètre VASE WOOLAM

6.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique de microscopie électronique qui renseigne sur la morphologie des surfaces. Elle est basée sur les interactions électrons-matière. Quand un faisceau d'électrons primaires arrive sur un échantillon, il subit différentes interactions conduisant à des émissions d'électrons secondaires, rétrodiffusés et des électrons d'Auger. Il est possible aussi que des électrons soient absorbés ce qui cause généralement des phénomènes de charges pour des matériaux isolants. Les interactions électrons matière peuvent aussi libérer des photons très énergétiques (rayons X). La Figure 153 représente une poire de diffusion dont la forme dépend de la tension d'accélération et de la nature de l'échantillon.

La MEB est fondée principalement sur la formation d'image à haute résolution par balayage de la surface par un faisceau d'électrons et la détection des électrons secondaires émergents de la surface utilisés. Un microscope se compose essentiellement de canons à électrons et de détecteur. La source d'électrons peut être un filament de tungstène en pointe dont la taille est de $10\ \mu\text{m}$ ou une émission de champs (FEG) dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Les microscopes sont dotés d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de photons X.

Annexes

Les électrons secondaires sont arrachés aux atomes près de la surface, nous renseignent sur la topographie de la surface, ils ont une faible énergie de l'ordre de 50 eV et une grande section efficace.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de profondeur beaucoup plus importante, ils donnent un contraste topographique et chimique. Ils ont une énergie élevée et une faible section efficace.

Les photons X nous renseignent sur la répartition des éléments dans la surface qui peut être analysée par un spectromètre à dispersion d'énergie connus sous le sigle d'EDS.

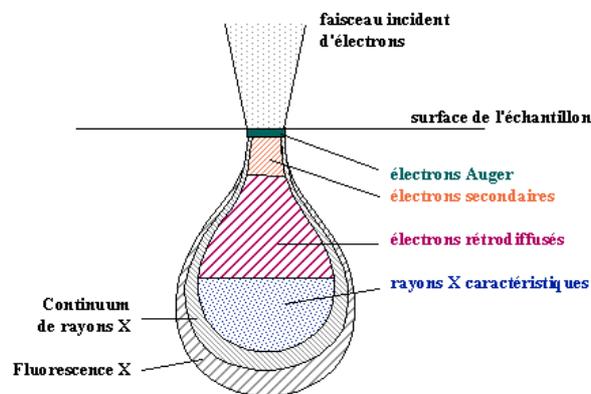


Figure 153: Poire de diffusion

Appareillage :

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés : un microscope à haute résolution FEG (pour « Field Emission Gun », c'est-à-dire « canon à émission de champ ») modèle Hitachi SU-70, équipé d'une pointe chaude (Schottky) et d'une lentille à immersion (Snorkel) et un instrument Microsonde Auger à émission de champs JEOL JAMP 9500F. Les paramètres utilisés pour les autres analyses sont indiqués sur les images présentées. Aucune métallisation préalable n'a été utilisée. Pour la mesure des épaisseurs des multicouches, les dépôts sont placés sur la tranche.

6.4 La microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie électronique utilisée pour observer des échantillons à l'échelle atomique. Elle diffère du MEB du fait que

Annexes

le faisceau d'électrons traverse l'échantillon au lieu de balayer la surface. En effet, lorsque le faisceau traverse l'échantillon, les électrons émis peuvent être directement transmis ou ils peuvent être diffractés. La recombinaison de ces faisceaux permet d'avoir une image de haute résolution.

- Préparation des échantillons :

A l'aide d'une lame de scalpel, un film TiO₂ est gratté au-dessus d'un mortier en agate puis mélangé avec de l'éthanol absolu. L'ensemble est consciencieusement broyé pendant 5 minutes. Avec une pipette pasteur, le mélange TiO₂/éthanol est prélevé puis stocké dans un pilulier propre. Une goutte de cette solution est déposée sur la grille TEM, puis après évaporation de l'éthanol, la grille TEM est placée dans le porte échantillon de l'appareil.

Appareillage :

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés par Joachim Allouche au Groupement de Recherches de Lacq (GRL). Ils ont été réalisés sur un appareil Philips CM 200 (200 kV) équipé d'une source LaB₆.

6.5 Réflectance diffuse :

Pour l'analyse quantitative mais surtout qualitative des solides, la spectroscopie d'absorption appropriée est la réflectance diffuse R. Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire (la composante spéculaire est éliminée). Elle est définie par l'équation :

$$R = \frac{I_R}{I_I} \times 100$$

Avec I_R l'intensité du faisceau réfléchi et I_I l'intensité du faisceau incident.

L'allure du spectre de réflexion diffuse de l'échantillon dépend majoritairement de sa structure électronique, mais également de sa morphologie et de la taille des particules.

Annexes

○ La théorie Kubelka-Munk :

Plusieurs modèles décrivent l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux inhomogènes. Le plus répandu est celui de Kubelka et Munk qui considère deux flux de lumière se propageant en sens opposés dans un échantillon d'épaisseur infinie avec un chromophore non luminescent (Figure 154). Considérons un solide d'épaisseur X ayant une surface infinie de manière à pouvoir négliger l'influence des bords. Soient i_T le flux lumineux descendant (incident) et i_R le flux lumineux ascendant (réfléchi) à l'altitude x :

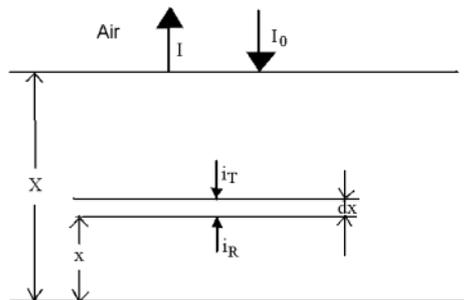


Figure 154: Illustration du phénomène de réflectance

K correspond à la fraction du flux lumineux qui est absorbée par unité d'épaisseur (coefficient d'absorption, en cm^{-1}) et S à la fraction du flux qui est diffusée par unité d'épaisseur (coefficient de diffusion, en cm^{-1} , qui dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres). Ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde λ . Le modèle suppose que la couche est homogène en profondeur donc que les coefficients d'absorption et de diffusion ne varient pas dans la couche étudiée. Le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx se trouvant à l'altitude x , conduit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants pour les variations des flux en chaque sens. Lorsque l'épaisseur du solide tend vers l'infini, la résolution de l'équation différentielle, aboutit à la relation de rémission (Kubelka-Munk) $F(R)$ qui montre que la réflectance diffuse infinie R_∞ ne dépend que du rapport de K sur S [253]:

$$F(R_\lambda) = (1 - R_{\lambda, \infty})^2 / 2R_{\lambda, \infty} = K_\lambda / S_\lambda$$

Annexes

Si la dépendance de S_λ en fonction de λ est lente, S peut être alors considéré constant et en l'absence d'interactions moléculaires K s'exprime par $K = \varepsilon_\lambda \times C$ (ε_λ et C étant respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'adsorbat), ce qui fait que $F(R)$ devient une fonction linéaire de la concentration C :

$$F(R_\lambda) = (1 - R_{\lambda, \infty})^2 / 2R_{\lambda, \infty} = \varepsilon_\lambda \times C / S$$

Appareillage:

Les mesures de réflectance diffuse ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible (PerkinElmer UV 850 doté d'un double faisceau) entre 250 et 800 nm avec un pas de 1 nm et un défilement de 100 nm/min. Les mesures sont faites en utilisant une sphère d'intégration (Labsphere PELA-1001, 15 cm de diamètre, porte échantillon horizontal au-dessous de la sphère) dont le schéma est donné sur Figure 155. L'appareil mesure successivement, pour une longueur d'onde donnée, l'intensité réfléchie par la sphère et l'intensité réfléchie par l'échantillon puis délivre le rapport I/I_0 . Pour obtenir des valeurs quantitatives, il faut aussi tenir compte du rendement du montage expérimental; c'est pourquoi tous les spectres sont mesurés par rapport au spectralon certifié (Labsphere, North Sutton, USA) dont le spectre est enregistré sur l'ordinateur et doivent être corrigés avant d'être interprétés. Il faut connaître les valeurs R_0 , réflectance mesurée en absence de lumière, R_{standard} valeur de la réflectance d'un échantillon de spectralon certifié (Labsphere, North Sutton, USA) et R_{ref} correspondant au spectre de cet étalon enregistré sur notre appareil. Les valeurs de la réflectance des échantillons utilisées dans la formule de Kubelka Munk $R_{\text{échan, corrigé}}$ sont calculées à partir des mesures $R_{\text{échan, mesuré}}$ selon la formule suivante :

$$R_{\text{échan, corrigé}} = [(R_{\text{échan, mesuré}} - R_0) / (R_{\text{standard}} - R_0)] \times R_{\text{ref}}$$

Ce sont ces valeurs corrigées qui sont alors utilisées pour la fonction de rémission.

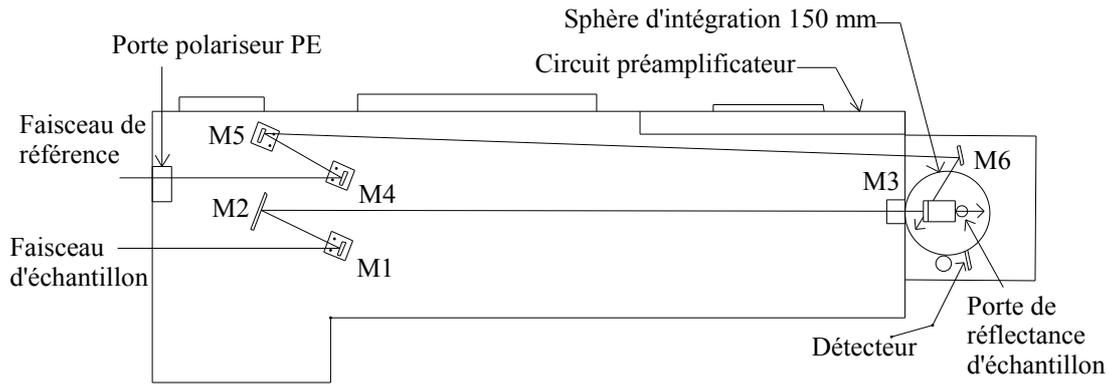


Figure 155: Schéma optique de la sphère d'intégration utilisée pour les mesures de réflectance et transmission.

6.6 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) :

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est une méthode d'analyse d'extrême surface (5 à 10 nm) qui permet l'identification de tous les éléments présents au sein d'un matériau, à l'exception de H et He. Cette technique repose sur l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis suite à l'irradiation de la surface de l'échantillon du rayonnement X monochromatique de faible énergie. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de déterminer l'énergie de liaison du photoélectron k selon les relations :

$$h\nu + E_{\text{initial}}^k(N) = E_{\text{final}}^k(N-1) + E_{\text{cinétique}}^k$$

$$\text{or } E_{\text{liaison}}^k = E_{\text{final}}^k(N-1) - E_{\text{initial}}^k(N)$$

$$\text{d'où } E_{\text{liaison}}^k = h\nu - E_{\text{cinétique}}^k$$

Où E_{liaison}^k est l'énergie de liaison du photoélectron k

$E_{\text{cinétique}}^k$ est l'énergie cinétique du photoélectron k

$h\nu$ est l'énergie du photon incident (Al $K\alpha = 1486,6$ eV)

$E_{\text{initial}}^k(N)$ et $E_{\text{final}}^k(N-1)$ sont les énergies totales du système à l'état fondamental initial (neutre à N électrons) et à l'état final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le niveau de Fermi est utilisé comme référence.

Annexes

Après la photoexcitation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental par les deux processus : l'effet Auger et la fluorescence X :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion. Ce processus se produit couramment pour les atomes légers ($Z < 35$).
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron – cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X. La fluorescence se rencontre le plus souvent pour les atomes lourds.

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison ou déplacement chimique peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, sont fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, l'analyse en haute résolution des potentiels d'ionisation de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de cette technique, fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation...

Par ailleurs, l'exploitation des résultats nécessite un traitement des spectres qui s'effectue sur la base de différents critères déduits de l'analyse de composés de référence.

Enfin, il est important de noter que les discussions sont généralement menées sur la base de degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent exister et qu'elles sont difficilement quantifiables.

Appareillage :

Les analyses XPS des échantillons TiO_2 ont été réalisées à partir d'un spectromètre de type Thermo K alpha (Figure 156). Ce spectromètre est couplé à une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant (taux de O_2 et H_2O inférieure à 10 ppm). Il utilise une lentille à immersion pour augmenter l'angle solide de collection des photoélectrons, la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot : 200*200

Annexes

μm^2) fonctionnant à 450 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10^{-8} mBar.



Figure 156: Spectromètre Thermo K-alpha

Le spectromètre a été calibré en utilisant comme référence la raie de photoémission de l'or Ag $3d_{5/2}$ (énergie de liaison de 368,3 eV, largeur à mi-hauteur de 0,61 eV). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 20 eV pour enregistrer les spectres de haute résolution et de 200 eV pour les spectres de basse résolution. Toutes les énergies de liaisons ont été calibrées selon le pic C 1s à 285 eV dû à la contamination de carbone en surface des échantillons.

6.7 Spectroscopie infra-rouge :

Deux spectromètres ont été utilisés durant cette thèse : Un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (Nicolet Magna-IR 560) a servi pour les mesures effectuées à Pau. Les spectres ont été traités par le logiciel Omnic. Les paramètres d'enregistrement des spectres sont les suivants :

- nombres de scan = 200,
- résolution = 4 cm^{-1}

Un spectromètre Thermo Nicolet™6700, commercialisé par Thermo Fisher Scientific, a été utilisé pour suivre la dégradation de l'acide stéarique ainsi que la production du CO_2 à Anvers.

6.8 Fluorimètre :

Le fluorimètre utilisé dans ce travail est un fluorimètre Edinburgh Instruments FL920 (Figure 157). Les spectres sont enregistrés à température ambiante dans une plage spectrale entre 200-850 nm.



Figure 157: Fluorimètre FL 920

7 Calcul du band gap

La réflectance diffuse UV-Visible est une technique usuelle pour mesurer les propriétés optiques des matériaux. Il est possible d'évaluer, à partir du coefficient d'absorption issu de la fonction de Kubelka-Munk, l'énergie E_g du band gap. La méthode la plus souvent utilisée, appelée courbe de Tauc consiste à tracer la variation du coefficient d'absorption $F(R)$ en fonction de l'énergie du photon selon l'équation suivante :

$$F(R) hv = \alpha_0 (hv - E_g)^\gamma$$

Où α_0 est une constante (10^5 à $10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ pour des oxydes semi-conducteurs), hv l'énergie du photon, et où γ peut prendre différentes valeurs selon le type de transition. Il faut noter que dans un solide, il existe deux types de transition d'électron de la bande de valence à la bande de conduction : transition directe et transition indirecte (Figure 158).

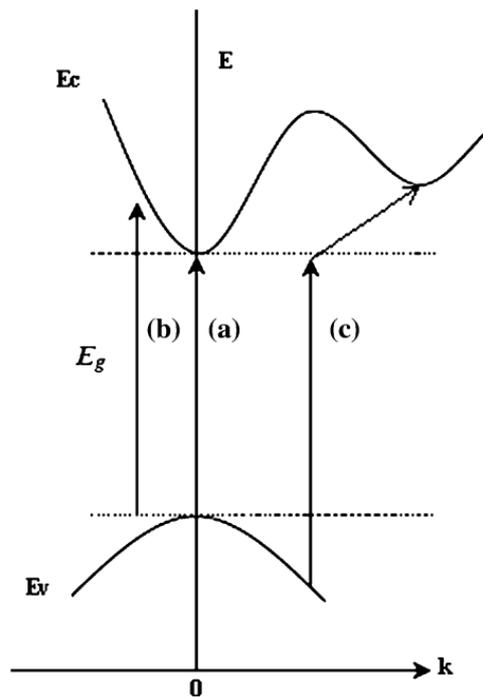


Figure 158 : Représentation des transitions de bande : (a) transition directe autorisée, (b) transition directe interdite, (c) transition indirecte

- Une transition est dite directe si les moments des électrons et des trous sont identiques dans la bande de conduction et la bande de valence. Ainsi, une

Annexes

absorption d'un photon avec l'énergie E_g correspondant à un gap direct peut se produire sans assistance d'un phonon pour conserver le moment. Pour une transition directe, la variable γ vaut $\frac{1}{2}$.

- Une transition est dite indirecte si pendant la transition, l'électron doit passer par un état intermédiaire et nécessite un phonon pour transférer le moment de cet électron à celui du réseau cristallin. pour une transition indirecte, la variable γ vaut 2.

Les semiconducteurs sont considérés comme des matériaux ayant des transitions directes ($\gamma = 0,5$) ou indirectes ($\gamma = 2$). De plus, la plupart des auteurs considèrent, qu'à l'échelle nano, les semiconducteurs tels que l'anatase ont une transition indirecte. En revanche, d'autres travaux ont montré que l'anatase ne pouvait pas avoir nécessairement une transition indirecte, une transition directe peut apparaître lorsqu'il se trouve dans sa forme nanométrique [254]. La détermination du type de transition des nanomatériaux est loin d'être facile. Cependant, notre but étant de comparer entre les énergies du band gap des films dopés et non dopés, nous avons donc déduit l'énergie du band gap à partir de la relation suivante entre $F(R)$ et l'énergie du photon $h\nu$, en extrapolant la valeur pour $F(R)=0$ dans la partie linéaire de la courbe.

$$(F(R)h\nu)^{1/2} = \alpha_0 (h\nu - E_g) \text{ [255]}$$

8 Calcul des efficacités photoniques

8.1 Calcul de l'efficacité photonique de dégradation de l'acide stéarique :

L'efficacité photonique représente le nombre de molécules dégradées divisé par le nombre de photons incidents émis par la lampe. Nous calculons dans un premier temps le nombre de photons émis par la lampe à partir de la puissance des lampes et de l'énergie photonique.

Les spectres d'émission bruts sont donnés sur la Figure 159 et ont été enregistrés grâce à un spectro-radiomètre ILT900 (International light technology). Le capteur est placé le plus près possible de la 2^{ème} lampe à une distance de 1 cm qui est identique à la distance film-lampe.

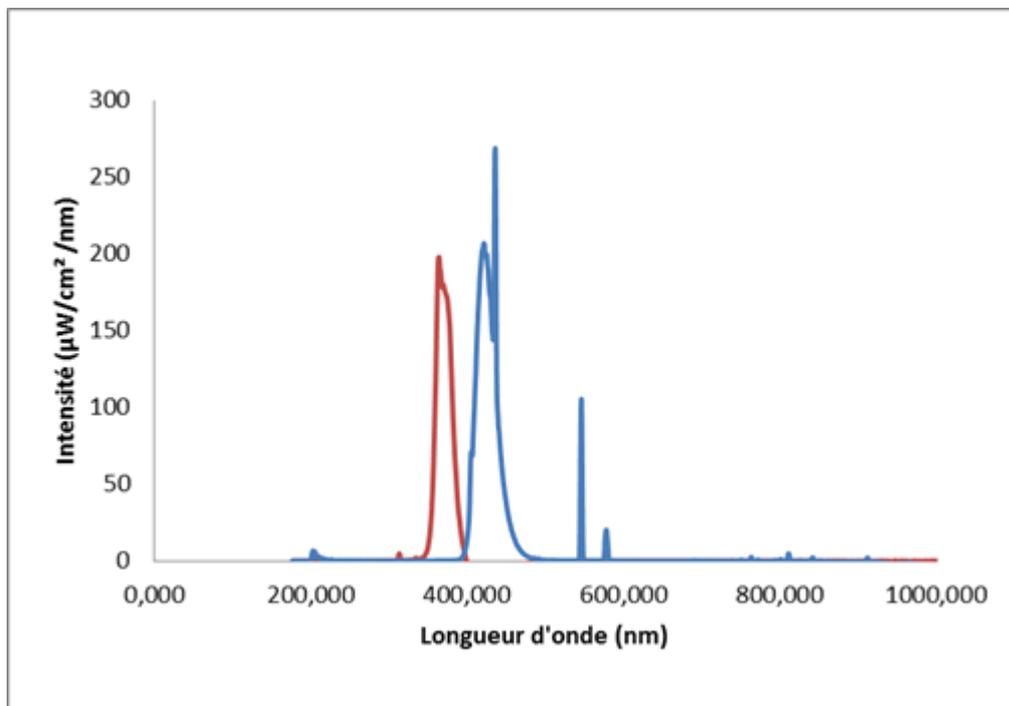


Figure 159: Spectres des lampes Philips UV représenté en rouge, et Rayonet en bleu

Le nombre de photons incidents par la lampe Philips à 365 nm est déduit de la somme des photons incidents entre 320 et 400 nm, puis entre 390 et 490 nm pour la lampe Rayonet RPR 4190 (Figure 159).

La Figure 160 présente la droite d'étalonnage Aire = f(masse AS). Cette droite permet d'avoir la correspondance entre le nombre de molécules d'AS déposées et l'aire correspondante.

Annexes

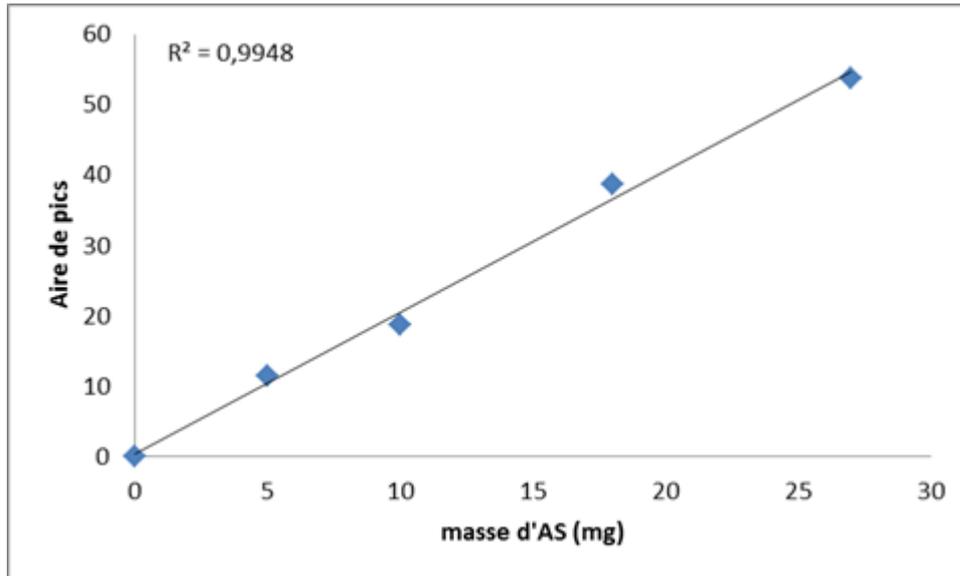


Figure 160 : Courbe d'étalonnage de l'acide stéarique déposé sur un substrat de verre

D'après cette figure, on déduit que 1 cm^{-1} est équivalent à $1,16 \cdot 10^{17}$ molécules d'AS cm^{-2} . Pour chaque expérience, l'aire de pics est convertie en nombres de molécules. A partir de la courbe $\ln \left(\frac{n_0}{n} \right) = Kt$ (avec n_0 le nombre de molécules initiales d'AS, K (min^{-1}) la constante de vitesse d'ordre apparent un), le nombre de molécules restantes d'AS (n) est calculée puis le nombre de molécules dégradées (n_d) est déduit à partir des nombres de molécules restantes (n) et initiales (n_0).

8.1.1 Efficacités photoniques de dégradation de l'AS sous irradiation UV :

- Les films Pt-TiO₂ :

Films	K (min^{-1})	Nombres de molécules dégradées $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,040	$6,87 \cdot 10^{13}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$
0,5 Pt-TiO ₂ (1)	0,030	$5,18 \cdot 10^{13}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$
1Pt-TiO ₂ (1)	0,020	$3,47 \cdot 10^{13}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
2Pt-TiO ₂ (1)	0,017	$2,95 \cdot 10^{13}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$
3Pt-TiO ₂ (1)	0,012	$2,09 \cdot 10^{13}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
0,5Pt-TiO ₂ (2)	0,023	$3,98 \cdot 10^{13}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$
1Pt-TiO ₂ (2)	0,014	$2,43 \cdot 10^{13}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$

Annexes

2Pt-TiO ₂ (2)	0,012	2,09 10 ¹³	1,41 10 ⁻³
3Pt-TiO ₂ (2)	0,007	1,22 10 ¹³	8,23 10 ⁻³
TiO ₂ -2c	0,120	1,98 10 ¹⁴	1,33 10 ⁻²
0,5 Pt-TiO ₂ -2c	0,060	1,02 10 ¹⁴	6,87 10 ⁻³
1Pt-TiO ₂ -2c	0,030	5,18 10 ¹³	3,49 10 ⁻³
2Pt-TiO ₂ -2c	0,020	3,47 10 ¹³	2,34 10 ⁻³
3Pt-TiO ₂ -2c	0,015	2,61 10 ¹³	1,76 10 ⁻³

Tableau 13 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,48 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

- Les films V-TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradés cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,040	6,87 10 ¹³	4,63 10 ⁻³
0,5 V-TiO ₂ -1c	0,013	2,26 10 ¹³	1,52 10 ⁻³
1 V-TiO ₂ -1c	0,012	2,09 10 ¹³	1,41 10 ⁻³
2 V-TiO ₂ -1c	0,009	1,69 10 ¹³	1,14 10 ⁻³
3 V-TiO ₂ -1c	0,007	1,22 10 ¹³	8,23 10 ⁻⁴
TiO ₂ -2c	0,120	1,98 10 ¹³	1,33 10 ⁻²
0,5V-TiO ₂ -2c	0,008	1,48 10 ¹³	9,99 10 ⁻⁴
1V-TiO ₂ -2c	0,016	2,78 10 ¹³	1,87 10 ⁻³
2V-TiO ₂ -2c	0,031	5,35 10 ¹³	3,60 10 ⁻³
3V-TiO ₂ -2c	0,033	5,68 10 ¹³	3,83 10 ⁻³

Tableau 14 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de V-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,48 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

- Les films W-TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradés cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,040	6,87 10 ¹³	4,63 10 ⁻³
0,5 W-TiO ₂ -1c	0,045	7,71 10 ¹³	5,19 10 ⁻³

Annexes

1 W-TiO ₂ -1c	0,054	9,21 10 ¹³	6,20 10 ⁻³
2 W-TiO ₂ -1c	0,060	1,02 10 ¹⁴	6,87 10 ⁻³
3 W-TiO ₂ -1c	0,072	1,22 10 ¹⁴	8,20 10 ⁻³
TiO ₂ -2c	0,120	1,98 10 ¹⁴	1,33 10 ⁻²
0,5W-TiO ₂ -2c	0,120	1,98 10 ¹⁴	1,33 10 ⁻²
1W-TiO ₂ -2c	0,130	2,13 10 ¹⁴	1,44 10 ⁻²
2W-TiO ₂ -2c	0,180	2,88 10 ¹⁴	1,94 10 ⁻²
3W-TiO ₂ -2c	0,200	3,17 10 ¹⁴	2,14 10 ⁻²

Tableau 15: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de W-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,48 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

8.1.2 Efficacités photoniques de dégradation de l'AS sous irradiation visible:

- Les films Pt- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,0003	5,78 10 ¹¹	2,30 10 ⁻⁵
0,5 Pt-TiO ₂ (1)	0,0008	1,40 10 ¹²	5,59 10 ⁻⁵
1Pt-TiO ₂ (1)	0,0010	1,75 10 ¹²	6,98 10 ⁻⁵
2Pt-TiO ₂ (1)	0,0015	2,62 10 ¹²	1,05 10 ⁻⁴
3Pt-TiO ₂ (1)	0,0030	5,33 10 ¹²	2,13 10 ⁻⁴
0,5 Pt-TiO ₂ (2)	0,0006	1,08 10 ¹²	4,31 10 ⁻⁵
1 Pt-TiO ₂ (2)	0,0007	1,31 10 ¹²	5,24 10 ⁻⁵
2 Pt-TiO ₂ (2)	0,0010	1,84 10 ¹²	7,33 10 ⁻⁵
3 Pt-TiO ₂ (2)	0,0015	2,62 10 ¹²	1,05 10 ⁻⁴
TiO ₂ -2c	0,0005	8,75 10 ¹¹	3,49 10 ⁻⁵
0,5 Pt-TiO ₂ -2c	0,0008	1,54 10 ¹²	6,14 10 ⁻⁵
1Pt-TiO ₂ -2c	0,0012	2,10 10 ¹²	8,38 10 ⁻⁵
2Pt-TiO ₂ -2c	0,0017	2,97 10 ¹²	1,19 10 ⁻⁴
3Pt-TiO ₂ -2c	0,0035	6,12 10 ¹²	2,44 10 ⁻⁴

Tableau 16: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂. Le nombre de photons étant de 2,51 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

Annexes

- Les films V-TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,0003	5,78 10 ¹¹	2,30 10 ⁻⁵
0,5 V-TiO ₂ -1c	0,0006	1,05 10 ¹²	4,19 10 ⁻⁵
1V-TiO ₂ -1c	0,0005	9,81 10 ¹¹	3,91 10 ⁻⁵
2V-TiO ₂ -1c	0,0007	1,22 10 ¹²	4,89 10 ⁻⁵
3 V-TiO ₂ -1c	0,0006	1,05 10 ¹²	4,19 10 ⁻⁵
TiO ₂ -2c	0,0005	8,75 10 ¹¹	3,49 10 ⁻⁵
0,5 V-TiO ₂ -2c	0,0005	9,81 10 ¹¹	3,91 10 ⁻⁵
1 V-TiO ₂ -2c	0,0006	1,05 10 ¹²	4,19 10 ⁻⁵
2 V-TiO ₂ -2c	0,0007	1,22 10 ¹²	4,89 10 ⁻⁵
3 V-TiO ₂ -2c	0,0007	1,22 10 ¹²	4,89 10 ⁻⁵

Tableau 17: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation visible sur les films monocouche et bicouches de V-TiO₂. Le nombre de photons étant de 2,51 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

8.2 Calcul de l'efficacité photonique de dégradation du bleu de méthylène :

Dans le cas du calcul de l'efficacité photonique de dégradation du MB, le nombre de photons incidents émis par la lampe LED à 365 nm a été calculé entre 350 et 400 nm alors que celui émis par la lampe LED à 420 nm est déterminé entre 380 et 480 nm (Figure 161).

Annexes

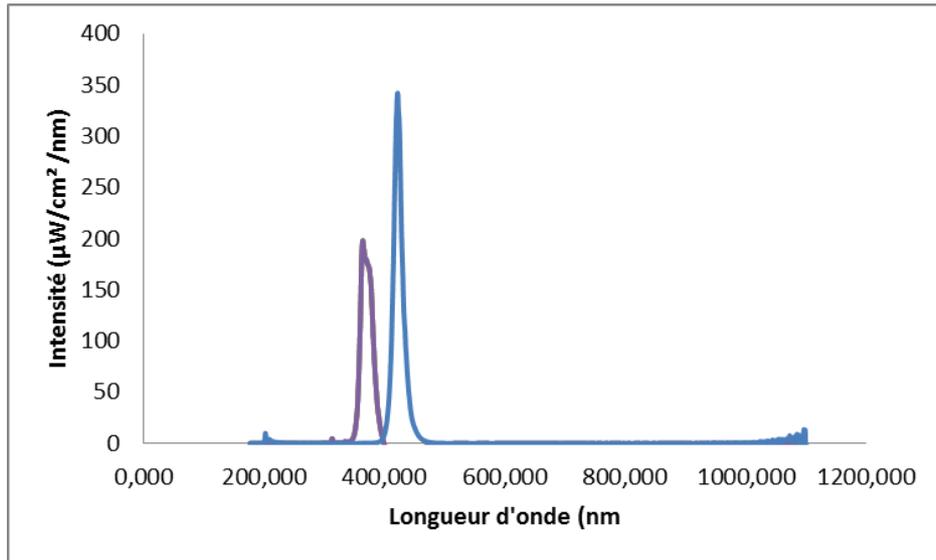


Figure 161: Spectres d'émission des LEDs : à 365 nm (en violet) et 420 nm (en bleu) utilisées pour le blanchiment du MB.

Tout comme pour l'AS, le nombre de molécules restantes de MB (n) est calculé à partir de la courbe $\ln \left(\frac{n_0}{n} \right) = Kt$ (avec n_0 le nombre de molécules initiales de MB égal à $1,87 \cdot 10^{16}$ molécules, K (min^{-1}) la constante de vitesse d'ordre apparent un). Le nombre de molécules dégradées (n_d) est déduit à partir des nombres de molécules restantes (n) et initiales (n_0).

8.2.1 Efficacités photoniques de dégradation du MB sous irradiation UV :

- Les films Pt- TiO₂ :

Films	K (min^{-1})	Nombres de molécules dégradées $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,010	$3,22 \cdot 10^{12}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$
0,5 Pt-TiO ₂ (1)	0,008	$2,52 \cdot 10^{12}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$
1Pt-TiO ₂ (1)	0,011	$3,54 \cdot 10^{12}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$
2Pt-TiO ₂ (1)	0,008	$2,58 \cdot 10^{12}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$
3Pt-TiO ₂ (1)	0,004	$1,52 \cdot 10^{12}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$
0,5 Pt-TiO ₂ (2)	0,005	$1,65 \cdot 10^{12}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
1 Pt-TiO ₂ (2)	0,008	$2,58 \cdot 10^{12}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$
2 Pt-TiO ₂ (2)	0,004	$1,49 \cdot 10^{12}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$

Annexes

3 Pt-TiO ₂ (2)	0,005	1,78 10 ¹²	1,57 10 ⁻⁴
TiO ₂ -2c	0,016	5,14 10 ¹²	4,55 10 ⁻⁴
0,5 Pt-TiO ₂ -2c	0,011	3,54 10 ¹²	3,13 10 ⁻⁴
1Pt-TiO ₂ -2c	0,015	4,82 10 ¹²	4,26 10 ⁻⁴
2Pt-TiO ₂ -2c	0,010	3,22 10 ¹²	2,85 10 ⁻⁴
3Pt-TiO ₂ -2c	0,005	1,62 10 ¹²	1,43 10 ⁻⁴

Tableau 18: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation de l'AS sous irradiation UV sur les films monocouche et bicouches de Pt-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,13 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

- Les films V- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -2c	0,016	5,14 10 ¹²	4,55 10 ⁻⁴
0,5 V-TiO ₂ -2c	0,029	9,26 10 ¹²	8,19 10 ⁻⁴
1 V-TiO ₂ -2c	0,027	8,63 10 ¹²	7,63 10 ⁻⁴
2 V-TiO ₂ -2c	0,027	8,63 10 ¹²	7,63 10 ⁻⁴
3 V-TiO ₂ -2c	0,014	4,50 10 ¹²	3,98 10 ⁻⁴

Tableau 19: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV sur les films bicouches de V-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,13 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

- Les films W- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -2c	0,016	5,14 10 ¹²	4,55 10 ⁻⁴
0,5 W-TiO ₂ -2c	0,014	4,50 10 ¹²	3,98 10 ⁻⁴
1 W-TiO ₂ -2c	0,014	4,50 10 ¹²	3,98 10 ⁻⁴
2 W-TiO ₂ -2c	0,013	4,34 10 ¹²	3,84 10 ⁻⁴
3 W-TiO ₂ -2c	0,017	5,46 10 ¹²	4,83 10 ⁻⁴

Tableau 20: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation UV sur les films bicouches de W-TiO₂. Le nombre de photons étant de 1,13 10¹⁶ cm⁻² s⁻¹

Annexes

8.2.2 Efficacités photoniques de dégradation du MB sous irradiation visible :

- Les films Pt- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées (cm ⁻² s ⁻¹)	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	0,0006	1,94 10 ¹¹	3,57 10 ⁻⁶
0,5 Pt-TiO ₂ (1)	0,0007	2,27 10 ¹¹	4,16 10 ⁻⁶
1Pt-TiO ₂ (1)	0,0010	3,24 10 ¹¹	5,94 10 ⁻⁶
2Pt-TiO ₂ (1)	0,0010	3,24 10 ¹¹	5,94 10 ⁻⁶
3Pt-TiO ₂ (1)	0,0009	2,91 10 ¹¹	5,35 10 ⁻⁶
0,5 Pt-TiO ₂ (2)	0,0006	2,04 10 ¹¹	3,74 10 ⁻⁶
1 Pt-TiO ₂ (2)	0,0008	2,59 10 ¹¹	4,75 10 ⁻⁶
2 Pt-TiO ₂ (2)	0,0008	2,59 10 ¹¹	4,75 10 ⁻⁶
3 Pt-TiO ₂ (2)	0,0008	2,59 10 ¹¹	4,75 10 ⁻⁶
TiO ₂ -2c	0,0006	1,94 10 ¹¹	3,57 10 ⁻⁶
0,5 Pt-TiO ₂ -2c	0,0007	2,43 10 ¹¹	4,46 10 ⁻⁶
1Pt-TiO ₂ -2c	0,0009	2,91 10 ¹¹	5,35 10 ⁻⁶
2Pt-TiO ₂ -2c	0,0011	3,56 10 ¹¹	6,54 10 ⁻⁶
3Pt-TiO ₂ -2c	0,0010	3,24 10 ¹¹	5,94 10 ⁻⁶

Tableau 21: Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible pour les films monocouche et bicouches Pt-TiO₂. Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- Les films V- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradées (cm ⁻² s ⁻¹)	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -2c	0,0006	1,94 10 ¹¹	3,57 10 ⁻⁶
0,5 V-TiO ₂ -2c	0,01	3,22 10 ¹²	5,92 10 ⁻⁵
1 V-TiO ₂ -2c	0,0037	1,20 10 ¹²	2,20 10 ⁻⁵
2 V-TiO ₂ -2c	0,0038	1,23 10 ¹²	2,25 10 ⁻⁵
3 V-TiO ₂ -2c	0,0038	1,23 10 ¹²	2,25 10 ⁻⁵

Annexes

Tableau 22 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible sur les films bicouches de V-TiO₂. Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

- Les films W- TiO₂ :

Films	K (min ⁻¹)	Nombres de molécules dégradés cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -2c	0,0006	$1,94 \cdot 10^{11}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$
0,5 W-TiO ₂ -2c	0,0013	$4,21 \cdot 10^{11}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$
1 W-TiO ₂ -2c	0,0012	$3,89 \cdot 10^{11}$	$7,13 \cdot 10^{-6}$
2 W-TiO ₂ -2c	0,0012	$3,89 \cdot 10^{11}$	$7,13 \cdot 10^{-6}$
3 W-TiO ₂ -2c	0,0018	$5,83 \cdot 10^{11}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$

Tableau 23 : Constantes de vitesse, nombre de molécules dégradées et efficacité photonique de dégradation du MB sous irradiation visible sur les films bicouches de W-TiO₂. Le nombre de photons étant de $5,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

8.3 Calcul de l'efficacité photonique de dégradation de l'acétone :

Etant donné que le même système d'irradiation a été utilisé pour les tests d'AS, la méthode de calcul du nombre de photons émis par les lampes a été expliquée supra.

Pour déterminer le nombre de molécules d'acétone dégradées, les valeurs de ppmV ont été convertie en concentration (mg m^{-3}) ($1 \text{ mg m}^{-3} = 2,37 \text{ ppmV}$) puis en nombres de molécules. Ensuite, le nombre de molécules restantes d'acétone (n) est calculé à partir de la courbe $\ln(n_0/n) = Kt$ avec n_0 le nombre de molécules initiales d'acétone égal à $3,55 \cdot 10^{12}$ molécules.

8.4 Calcul de l'efficacité photonique de production de radicaux OH• sous irradiation UV:

La lampe LED à 365 nm qui a servi pour irradier la solution de MB a été utilisée pour ce test. La méthode de calcul du nombre de photons émis par les lampes est donc expliquée dans le paragraphe 0. Le nombre de molécules formés d'HTA (n) a été calculés à partir de la relation la courbe $C = Kt$ (avec C la concentration de HTA formé à l'instant t) (tableau 24).

Annexes

Des essais ont aussi été menés en utilisant des LED 420 nm. Toutefois, étant donné le décollement rapide des films dans la solution d'acide téréphtalique, il n'a pas été possible de mettre en évidence la production des radicaux OH^\bullet dans le visible.

Films	K (M min^{-1})	Nombres de molécules formées de HTA ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Efficacité photonique (molécules/photons)
TiO ₂ -1c	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$3,24 \cdot 10^{11}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$
1 Pt-TiO ₂ -1c	$8,00 \cdot 10^{-9}$	$2,59 \cdot 10^{11}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$
TiO ₂ -2c	$4,00 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{12}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
1 Pt-TiO ₂ -2c	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$9,72 \cdot 10^{11}$	$8,60 \cdot 10^{-5}$

Tableau 24: Constantes de vitesse, nombre de molécules et efficacité photonique de production des radicaux OH^\bullet sous irradiation UV sur les films de TiO₂ et de Pt-TiO₂. Le nombre de photons étant de $1,13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Références

- [1] D. Grosso, C. Boissiere, L. Nicole, C. Sanchez, Preparation, treatment and characterisation of nanocrystalline mesoporous ordered layers, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 40 (2006) 141–154.
- [2] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 108 (1997) 1–35.
- [3] M.A. Henderson, A surface science perspective on photocatalysis, *Surface Science Reports.* 66 (2011) 185–297.
- [4] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Phys.-Condes. Matter.* 24 (2012).
- [5] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639–3646.
- [6] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse, Epitaxial growth of TiO₂ thin films on SrTiO₃, LaAlO₃ and yttria-stabilized zirconia substrates by electron beam evaporation, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3439–3447.
- [7] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487.
- [8] M.P. Finnegan, H. Zhang, J.F. Banfield, Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1962–1968.
- [9] A. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, Structural-Changes of Titanium-Oxide Induced by Chromium Addition as Determined by an X-Ray-Diffraction Study, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 364–368.
- [10] A. Mattsson, L. Österlund, Adsorption and Photoinduced Decomposition of Acetone and Acetic Acid on Anatase, Brookite, and Rutile TiO₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14121–14132.
- [11] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851–5858.
- [12] R. Tu, T. Goto, High Temperature Stability of Anatase Films Prepared by MOCVD, *Materials Transactions.* 49 (2008) 2040–2046.
- [13] D.-J. Won, C.-H. Wang, H.-K. Jang, D.-J. Choi, Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties, *Appl Phys A.* 73 (2001) 595–600.
- [14] C.. Ottermann, K. Bange, Correlation between the density of TiO₂ films and their properties, *Thin Solid Films.* 286 (1996) 32–34.
- [15] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports.* 63 (2008) 515–582.
- [16] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0\text{-}13.4$ nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655–16661.

Références

- [17] J. Rabani, K. Yamashita, K. Ushida, J. Stark, A. Kira, Fundamental Reactions in Illuminated Titanium Dioxide Nanocrystallite Layers Studied by Pulsed Laser, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1689–1695.
- [18] N.A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis, Localized Electronic States from Surface Hydroxyls and Polarons in TiO₂(110), *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14583–14586.
- [19] H. Tahiri, Y.A. Ichou, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 114 (1998) 219–226.
- [20] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie.* 9 (2006) 750–760.
- [21] C.D. Jaeger, A.J. Bard, Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3146–3152.
- [22] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO₂ films in air, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2117–2120.
- [23] L.L. Zhang, X.W. Zheng, A novel electrogenerated chemiluminescence sensor for pyrogallol with core-shell luminol-doped silica nanoparticles modified electrode by the self-assembled technique, *Anal. Chim. Acta.* 570 (2006) 207–213.
- [24] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental.* 37 (2002) 91–105.
- [25] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 134 (2000) 139–142.
- [26] L.Z. Sun, J.R. Bolton, Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4127–4134.
- [27] V. Brezova, A. Stasko, S. Biskupic, A. Blazkova, B. Havlinova, Kinetics of Hydroxyl Radical Spin-Trapping in Photoactivated Homogeneous (H₂O₂) and Heterogeneous (TiO₂, O₂) Aqueous Systems, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8977–8984.
- [28] S.E. Page, W.A. Arnold, K. McNeill, Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1658–1665.
- [29] K. Bubacz, E. Kusiak-Nejman, B. Tryba, A.W. Morawski, Investigation of OH radicals formation on the surface of TiO₂/N photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 261 (2013) 7–11.
- [30] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 351–371.
- [31] P.R. Ogilby, Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3181–3209.
- [32] P. Pichat, Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO₂: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C₁–C₃ carbonyl pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental.* 99 (2010) 428–434.
- [33] T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts, *Applied Catalysis A: General.* 340 (2008) 169–175.

Références

- [34] A. Gomes, E. Fernandes, J.L.F.C. Lima, Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 65 (2005) 45–80.
- [35] T.A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2050–2060.
- [36] M. Addamo, M. Bellardita, A.D. Paola, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO₂ thin films, *Chem. Commun.* (2006) 4943–4945.
- [37] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström, A. Palmqvist, Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 10674–10679.
- [38] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 98 (1996) 79–86.
- [39] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661.
- [40] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption, *Journal of Materials Science*. 38 (2003) 2429–2437.
- [41] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 4545–4549.
- [42] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 10871–10878.
- [43] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 5845–5851.
- [44] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Research*. 46 (2012) 5453–5471.
- [45] A. Mills, S.-K. Lee, A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 152 (2002) 233–247.
- [46] J.T. Remillard, J.R. McBride, K.E. Nietering, A.R. Drews, X. Zhang, Real Time in Situ Spectroscopic Ellipsometry Studies of the Photocatalytic Oxidation of Stearic Acid on Titania Films, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 4440–4447.
- [47] A. Maudhuit, C. Raillard, V. Héquet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, Adsorption phenomena in photocatalytic reactions: The case of toluene, acetone and heptane, *Chemical Engineering Journal*. 170 (2011) 464–470.
- [48] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206–4219.

Références

- [49] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522–1529.
- [50] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)., *Top Catal.* 34 (2005) 49–65.
- [51] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, et al., Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E-coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point, *Appl. Catal. B-Environ.* 63 (2006) 76–84.
- [52] V. Meille, Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis A: General.* 315 (2006) 1–17.
- [53] H. Lee, M.Y. Song, J. Jurng, Y.-K. Park, The synthesis and coating process of TiO₂ nanoparticles using CVD process, *Powder Technology.* 214 (2011) 64–68.
- [54] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method, *Applied Catalysis B: Environmental.* 54 (2004) 51–58.
- [55] C.-C. Tsai, J.-N. Nian, H. Teng, Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH, *Applied Surface Science.* 253 (2006) 1898–1902.
- [56] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, et al., Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 217 (2004) 203–210.
- [57] J. Livage, The sol-gel processes, *Actual Chim.* (1997) 4–10.
- [58] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition-Metal Oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341.
- [59] U. Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3701–3715.
- [60] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 13 (2012) 169–189.
- [61] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochimica Acta.* 84 (2012) 103–111.
- [62] S.B. Kim, S.C. Hong, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental.* 35 (2002) 305–315.
- [63] T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis, Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 134 (2000) 209–217.
- [64] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental.* 99 (2010) 448–460.
- [65] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today.* 147 (2009) 1–59.
- [66] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Materials Chemistry and Physics.* 86 (2004) 78–82.

Références

- [67] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, et al., Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*. 351 (1999) 260–263.
- [68] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A*. 115 (2011) 13211–13241.
- [69] J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, E.S. Roman, Sensitization of TiO₂ with phthalocyanines .1. Photo-oxidations using hydroxoaluminium tricarboxymonoamidephthalocyanine adsorbed on TiO₂, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* 92 (1996) 5081–5088.
- [70] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B-Environ.* 91 (2009) 397–405.
- [71] M. Grandcolas, M.K.-L. Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Porogen template assisted TiO(2) rutile coupled nanomaterials for improved visible and solar light photocatalytic applications, *Catal. Lett.* 123 (2008) 65–71.
- [72] S. Qianhong, Y. Hui, X. Qiang, Z. Yang, H. Rong, In-situ preparation of TiO₂/SnO₂ nanocrystalline sol for photocatalysis, *Mater. Lett.* 64 (2010) 442–444.
- [73] Z. Liu, P. Fang, S. Wang, Y. Gao, F. Chen, F. Zheng, et al., Photocatalytic degradation of gaseous benzene with CdS-sensitized TiO₂ film coated on fiberglass cloth, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 363 (2012) 159–165.
- [74] F. Dong, H. Wang, Z. Wu, One-Step “Green” Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 16717–16723.
- [75] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Applied Catalysis A: General*. 265 (2004) 115–121.
- [76] A. Zaleska, J.W. Sobczak, E. Grabowska, J. Hupka, Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*. 78 (2008) 92–100.
- [77] G. Wu, J. Wang, D.F. Thomas, A. Chen, Synthesis of F-Doped Flower-like TiO₂ Nanostructures with High Photoelectrochemical Activity, *Langmuir*. 24 (2008) 3503–3509.
- [78] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*. 293 (2001) 269–271.
- [79] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Preparation of Nitrogen-Substituted TiO₂ Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation†, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 25266–25272.
- [80] H. Chen, A. Nambu, Wen, J. Graciani, Zhong, J.C. Hanson, et al., Reaction of NH₃ with Titania: N-Doping of the Oxide and TiN Formation, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 1366–1372.
- [81] S. Livraghi, M.R. Chierotti, E. Giamello, G. Magnacca, M.C. Paganini, G. Cappelletti, et al., Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Active in Photocatalytic Reactions with Visible Light: A Multi-Technique Characterization of Differently Prepared Materials, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 17244–17252.

Références

- [82] B. Chi, L. Zhao, T. Jin, One-Step Template-Free Route for Synthesis of Mesoporous N-Doped Titania Spheres, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 6189–6193.
- [83] M.V. Dozzi, E. Selli, Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 14 (2013) 13–28.
- [84] S.C. Padmanabhan, S.C. Pillai, J. Colreavy, S. Balakrishnan, D.E. McCormack, T.S. Perova, et al., A Simple Sol–Gel Processing for the Development of High-Temperature Stable Photoactive Anatase Titania, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4474–4481.
- [85] A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, et al., The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 8951–8956.
- [86] W. Choi, A. Termin, M. Hoffmann, The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂ - Correlation Between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669–13679.
- [87] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 783–792.
- [88] M.K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 189 (2007) 258–263.
- [89] J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Applied Catalysis A: General*. 306 (2006) 120–127.
- [90] P. Fu, P. Zhang, J. Li, Simultaneous Elimination of Formaldehyde and Ozone Byproduct Using Noble Metal Modified TiO₂ Films in the Gaseous VUV Photocatalysis, *Int. J. Photoenergy*. (2012).
- [91] Y. Kohno, T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, Photoenhanced reduction of CO₂ by H₂ over Rh/TiO₂ - Characterization of supported Rh species by means of infrared and X-ray absorption spectroscopy, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 175 (2001) 173–178.
- [92] C. Belver, M.J. Lopez-Munoz, J.M. Coronado, J. Soria, Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors, *Appl. Catal. B-Environ.* 46 (2003) 497–509.
- [93] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.* 216 (2003) 505–516.
- [94] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943–4950.
- [95] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, Sol–gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles, *Thin Solid Films*. 277 (1996) 147–154.
- [96] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.J. Hinder, L.F. Healy, S.C. Pillai, A Systematic Study of the Effect of Silver on the Chelation of Formic Acid to a Titanium Precursor and the Resulting Effect on the Anatase to Rutile Transformation of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 13026–13034.
- [97] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.

Références

- [98] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344–2355.
- [99] Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, Y. Sugano, A. Shiro, S. Ichikawa, S. Tanaka, et al., Platinum Nanoparticles Supported on Anatase Titanium Dioxide as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation, *ACS Catal.* 2 (2012) 1984–1992.
- [100] K. Uosaki, R. Yoneda, H. Kita, Effect of platinization on the electrochemical behavior of titanium dioxide electrode in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4042–4046.
- [101] S. Kim, S.-J. Hwang, W. Choi, Visible Light Active Platinum-Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 24260–24267.
- [102] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5985–5992.
- [103] S. Hwang, M.C. Lee, W. Choi, Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: kinetics and mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental.* 46 (2003) 49–63.
- [104] J.J. Murcia, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation, *Appl. Catal. B- Environ.* 126 (2012) 76–85.
- [105] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 320 (2010) 14–18.
- [106] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno, Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 148 (2002) 247–255.
- [107] A. Linsebigler, C. Rusu, J.T. Yates, Absence of Platinum Enhancement of a Photoreaction on TiO₂–CO Photooxidation on Pt/TiO₂(110), *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5284–5289.
- [108] M.D. Driessen, V.H. Grassian, Photooxidation of Trichloroethylene on Pt/TiO₂, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1418–1423.
- [109] H.M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water, *Chemical Engineering Journal.* 113 (2005) 65–72.
- [110] F. Ma, S. Zhang, X. Yang, W. Guo, Y. Guo, M. Huo, Fabrication of metallic platinum and indium oxide codoped titania nanotubes for the simulated sunlight photocatalytic degradation of diethyl phthalate, *Catalysis Communications.* 24 (2012) 75–79.
- [111] C. Wang, R. Pagel, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann, Quantum Yield of Formaldehyde Formation in the Presence of Colloidal TiO₂-Based Photocatalysts: Effect of Intermittent Illumination, Platinization, and Deoxygenation, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 14082–14092.
- [112] H. Einaga, M. Harada, S. Futamura, T. Ibusuki, Generation of Active Sites for CO Photooxidation on TiO₂ by Platinum Deposition, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 9290–9297.
- [113] N. Lakshminarasimhan, A.D. Bokare, W. Choi, Effect of Agglomerated State in Mesoporous TiO₂ on the Morphology of Photodeposited Pt and Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 17531–17539.

Références

- [114] J. Lee, W. Choi, Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO₂: Substrate Specificity and the Effect of Pt Oxidation State, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7399–7406.
- [115] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, et al., Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate, *Catalysis Communications.* 12 (2011) 597–601.
- [116] X. Wang, G.I.N. Waterhouse, D.R.G. Mitchell, K. Prince, R.A. Caruso, Noble Metal-Modified Porous Titania Networks and their Application as Photocatalysts, *ChemCatChem.* 3 (2011) 1763–1771.
- [117] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, J. Wu, K.A. Gray, The Effects of Pt Doping on the Structure and Visible Light Photoactivity of Titania Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21262–21269.
- [118] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 148 (2002) 257–261.
- [119] J.C.S. Wu, C.H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 163 (2004) 509–515.
- [120] R. Doong, P.-Y. Chang, C.-H. Huang, Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles, *J. Non-Cryst. Solids.* 355 (2009) 2302–2308.
- [121] S. Martin, C. Morrison, M. Hoffmann, Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13695–13704.
- [122] Z. Zhang, C. Shao, L. Zhang, X. Li, Y. Liu, Electrospun nanofibers of V-doped TiO₂ with high photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science.* 351 (2010) 57–62.
- [123] M. Zhou, F. Huang, X. Wang, J. du Plessis, A.B. Murphy, R.A. Caruso, Porous vanadium/titanium oxides - Synthesis, characterization, and photocatalytic activity, *Aust. J. Chem.* 60 (2007) 533–540.
- [124] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, O. Yamaguchi, Sol-gel-derived V_xTi_{1-x}O₂ films and their photocatalytic activities under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B.* 108 (2004) 187–193.
- [125] H.-J. Choi, J.-S. Kim, M. Kang, Photodecomposition of concentrated ammonia over nanometer-sized TiO₂, V-TiO₂, and Pt/V-TiO₂ photocatalysts, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 581–588.
- [126] K. Bhattacharyya, S. Varma, A.K. Tripathi, S.R. Bharadwaj, A.K. Tyagi, Mechanistic Insight by in Situ FTIR for the Gas Phase Photo-oxidation of Ethylene by V-Doped Titania and Nano Titania, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 5917–5928.
- [127] N. Coucelo, F.S.G. Einschlag, R.J. Candal, M. Jobbagy, Tungsten-doped TiO₂ vs pure TiO₂ photocatalysts: Effects on photobleaching kinetics and mechanism, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1094–1100.
- [128] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts, *Polyhedron.* 22 (2003) 35–44.

Références

- [129] M. Takeuchi, Y. Shimizu, H. Yamagawa, T. Nakamuro, M. Anpo, Preparation of the visible light responsive N₃-doped WO₃ photocatalyst by a thermal decomposition of ammonium paratungstate, *Appl. Catal. B-Environ.* 110 (2011) 1–5.
- [130] V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, Relations between Structure, Acidity, and Activity of WO_x/TiO₂: Influence of the Initial State of the Support, Titanium Oxyhydroxide, or Titanium Oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 22608–22617.
- [131] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO₃-modified TiO₂ nanotubes, *Appl. Catal. B-Environ.* 138 (2013) 128–140.
- [132] X.. Li, F.. Li, C.. Yang, W.. Ge, Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 141 (2001) 209–217.
- [133] S.Y. Chai, Y.J. Kim, W.I. Lee, Photocatalytic WO₃/TiO₂ nanoparticles working under visible light, *J Electroceram.* 17 (2006) 909–912.
- [134] Y. Tae Kwon, K. Yong Song, W. In Lee, G. Jin Choi, Y. Rag Do, Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction, *Journal of Catalysis.* 191 (2000) 192–199.
- [135] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, et al., A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [136] G. Attard, J. Glyde, C. Goltner, Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica, *Nature.* 378 (1995) 366–368.
- [137] C.G. Goltner, M. Antonietti, Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases, *Adv. Mater.* 9 (1997) 431–&.
- [138] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature.* 359 (1992) 710–712.
- [139] G.J.D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093–4138.
- [140] G. Soler-illia, P. Innocenzi, Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath, *Chem.-Eur. J.* 12 (2006) 4478–4494.
- [141] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity†, *Chem. Mater.* 20 (2008) 682–737.
- [142] P. Innocenzi, L. Malfatti, G.J.A.A. Soler-Illia, Hierarchical Mesoporous Films: From Self-Assembly to Porosity with Different Length Scales, *Chem. Mat.* 23 (2011) 2501–2509.
- [143] R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab, D. Zhao, Mesoporous titania: From synthesis to application, *Nano Today.* 7 (2012) 344–366.
- [144] A. Firouzi, D. Kumar, L. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, et al., Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies, *Science.* 267 (1995) 1138–1143.
- [145] C. Boissiere, A. Larbot, A. van der Lee, P.J. Kooyman, E. Prouzet, A new synthesis of mesoporous MSU-X silica controlled by a two-step pathway, *Chem. Mat.* 12 (2000) 2902–2913.

Références

- [146] G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelome, M. Cecilia Fuertes, D. Grosso, C. Boissiere, Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films, *Nanoscale*. 4 (2012) 2549–2566.
- [147] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical Modification of Alkoxide Precursors, *J. Non-Cryst. Solids*. 100 (1988) 65–76.
- [148] C. Sanchez, J. Livage, Sol-Gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors, *New J. Chem.* 14 (1990) 513–521.
- [149] D. Antonelli, J. Ying, Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* 34 (1995) 2014–2017.
- [150] D.M. Antonelli, Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials*. 30 (1999) 315–319.
- [151] D.T. On, A Simple Route for the Synthesis of Mesostructured Lamellar and Hexagonal Phosphorus-Free Titania (TiO₂), *Langmuir*. 15 (1999) 8561–8564.
- [152] D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, et al., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 309–322.
- [153] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*. 396 (1998) 152–155.
- [154] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2813–2826.
- [155] C.J. Brinker, Y.F. Lu, A. Sellinger, H.Y. Fan, Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy, *Adv. Mater.* 11 (1999) 579–+.
- [156] E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9770–9786.
- [157] G.J. d. A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, Block copolymer-templated mesoporous oxides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 8 (2003) 109–126.
- [158] S.W. Boettcher, M.H. Bartl, J.G. Hu, G.D. Stucky, Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9721–9730.
- [159] H.S. Yun, K. Miyazawa, H.S. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara, Synthesis of mesoporous thin TiO₂ films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1377–1380.
- [160] R. Vogel, P. Meredith, I. Kartini, M. Harvey, J.D. Riches, A. Bishop, et al., Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic applications, *ChemPhysChem*. 4 (2003) 595–603.
- [161] B.Z. Tian, H.F. Yang, X.Y. Liu, S.H. Xie, C.Z. Yu, J. Fan, et al., Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors, *Chem. Commun.* (2002) 1824–1825.
- [162] B.Z. Tian, X.Y. Liu, B. Tu, C.Z. Yu, J. Fan, L.M. Wang, et al., Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs, *Nat. Mater.* 2 (2003) 159–163.
- [163] Y.K. Hwang, K.C. Lee, Y.U. Kwon, Nanoparticle routes to mesoporous titania thin films, *Chem. Commun.* (2001) 1738–1739.

Références

- [164] F. Bosc, A. Ayrat, P.A. Albouy, C. Guizard, A simple route for low-temperature synthesis of mesoporous and nanocrystalline anatase thin films, *Chem. Mat.* 15 (2003) 2463–2468.
- [165] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, S.H. Tolbert, Templated Nanocrystal-Based Porous TiO₂ Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1802–1809.
- [166] A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly, M. Antonietti, Replication of lyotropic block copolymer mesophases into porous silica by nanocasting: Learning about finer details of polymer self-assembly, *Langmuir*. 19 (2003) 4455–4459.
- [167] D. Grosso, C. Boissiere, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P.A. Albouy, et al., Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides, *Nat. Mater.* 3 (2004) 787–792.
- [168] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissière, M. Antonietti, et al., Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO₂ with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2948–2952.
- [169] H. Wang, C.C. Oey, A.B. Djurisic, M.H. Xie, Y.H. Leung, K.K.Y. Man, et al., Titania bicontinuous network structures for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005).
- [170] Y.-J. Cheng, L. Zhi, W. Steffen, J.S. Gutmann, Surface-Supported, Highly Ordered Macroporous Crystalline TiO₂ Thin Films Robust up to 1000 degrees C, *Chem. Mat.* 20 (2008) 6580–6582.
- [171] J. Lee, M.C. Orilall, S.C. Warren, M. Kamperman, F.J. Disalvo, U. Wiesner, Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores, *Nat. Mater.* 7 (2008) 222–228.
- [172] S. Guldin, M. Kolle, M. Stefik, R. Langford, D. Eder, U. Wiesner, et al., Tunable Mesoporous Bragg Reflectors Based on Block-Copolymer Self-Assembly, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3664–+.
- [173] P. Docampo, M. Stefik, S. Guldin, R. Gunning, N.A. Yufa, N. Cai, et al., Triblock-Terpolymer-Directed Self-Assembly of Mesoporous TiO₂: High-Performance Photoanodes for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 676–682.
- [174] M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P.W. Groh, B. Ivan, Polyisobutylene-block-poly(ethylene oxide) for robust templating of highly ordered mesoporous materials, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1158–+.
- [175] Z. Sun, Y. Cheng, M. Lechmann, J. Li, J. Li, J. Wu, et al., Exciton diffusion controlled quantum efficiency in hybrid dye sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1604–1609.
- [176] A.H. Yuwono, Y. Zhang, J. Wang, X.H. Zhang, H. Fan, W. Ji, Diblock copolymer templated nanohybrid thin films of highly ordered TiO₂ nanoparticle arrays in PMMA matrix, *Chem. Mat.* 18 (2006) 5876–5889.
- [177] G. Soler-Illia, C. Sanchez, Interactions between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites, *New J. Chem.* 24 (2000) 493–499.
- [178] P.C.A. Alberius, K.L. Frindell, R.C. Hayward, E.J. Kramer, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films, *Chem. Mat.* 14 (2002) 3284–3294.

Références

- [179] J. Israelachvili, D. Mitchell, B. Ninham, Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*. 72 (1976) 1525–1568.
- [180] J. Zhang, X. Li, X. Li, Stimuli-triggered structural engineering of synthetic and biological polymeric assemblies, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1130–1176.
- [181] D.H. Kim, Z.C. Sun, T.P. Russell, W. Knoll, J.S. Gutmann, Organic-inorganic nanohybridization by block copolymer thin films, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1160–1164.
- [182] Y.-J. Cheng, J.S. Gutmann, Morphology Phase Diagram of Ultrathin Anatase TiO₂ Films Templated by a Single PS-*b*-PEO Block Copolymer, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4658–4674.
- [183] Z.C. Sun, D.H. Kim, M. Wolkenhauer, G.G. Bumbu, W. Knoll, J.S. Gutmann, Synthesis and photoluminescence of titania nanoparticle arrays templated by block-copolymer thin films, *ChemPhysChem*. 7 (2006) 370–378.
- [184] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 696–753.
- [185] C. Brinker, A. Hurd, Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating, *J. Phys. Chem. C*. 4 (1994) 1231–1242.
- [186] M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 7637–7645.
- [187] N. Krins, M. Faustini, B. Louis, D. Grosso, Thick and Crack-Free Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Films Obtained by Capillary Coating from Aqueous Solutions, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6218–6220.
- [188] D. Grosso, How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17033–17038.
- [189] P.C. Angelome, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macroporous and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2397–+.
- [190] M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A.R. Gonzalez-Eliphe, D. Grosso, C. Boissiere, et al., Sorption Properties of Mesoporous Multilayer Thin Films, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 3157–3163.
- [191] S.Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G.A. Ozin, Mesoporous Bragg stack color tunable sensors, *Nano Lett.* 6 (2006) 2456–2461.
- [192] M.C. Fuertes, F.J. Lopez-Alcaraz, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H. Miguez, et al., Photonic crystals from ordered mesoporous thin-film functional building blocks, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1247–1254.
- [193] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B.M. Smarsly, J. Rathousky, Highly organized mesoporous TiO₂ films with controlled crystallinity: A Li-insertion study, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 123–132.
- [194] G.J. de A.A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly, *Chem. Mater.* 14 (2002) 750–759.
- [195] M.J. Henderson, A. Gibaud, J.F. Bardeau, J.W. White, An X-ray reflectivity study of evaporation-induced self-assembled titania-based films, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2478–2484.

Références

- [196] E.L. Crepaldi, G. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez, Controlled formation of highly ordered cubic and hexagonal mesoporous nanocrystalline yttria-zirconia and ceria-zirconia thin films exhibiting high thermal stability, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 42 (2003) 347–+.
- [197] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissiere, G. Soler-Illia, C. Sanchez, Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 77–82.
- [198] N.A. Melosh, P. Lipic, F.S. Bates, F. Wudl, G.D. Stucky, G.H. Fredrickson, et al., Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths, *Macromolecules.* 32 (1999) 4332–4342.
- [199] J.D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7882–7897.
- [200] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: Effects of starting material and temperature, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7781–7787.
- [201] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, N. Yamasaki, Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825–829.
- [202] Y. Zhang, J. Li, J. Wang, Substrate-assisted crystallization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin films, *Chem. Mat.* 18 (2006) 2917–2923.
- [203] P.C. Angelome, L. Andrini, M.E. Calvo, F.G. Requejo, S.A. Bilmes, G.J.A.A. Soler-Illia, Mesoporous anatase TiO₂ films: Use of TiK XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 10886–10893.
- [204] Y. Paz, A. Heller, Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2759–2766.
- [205] H.J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Toh, Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ thin films on various kinds of glass substrates: The effects of Na(+) and primary particle size, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 8254–8259.
- [206] U.L. Štangar, U. Černigoj, P. Trebše, K. Maver, S. Gross, Photocatalytic TiO₂ Coatings: Effect of Substrate and Template, *Monatsh. Chem.* 137 (2006) 647–655.
- [207] D. Grosso, G. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, et al., Highly porous TiO₂ anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C, *Chem. Mat.* 15 (2003) 4562–4570.
- [208] B.L. Kirsch, E.K. Richman, A.E. Riley, S.H. Tolbert, In-Situ X-ray Diffraction Study of the Crystallization Kinetics of Mesoporous Titania Films, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12698–12706.
- [209] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ (TM): a reference film photocatalyst?, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 160 (2003) 213–224.
- [210] B. Hauchecorne, T. Tytgat, D. Terrens, F. Vanpachtenbeke, S. Lenaerts, Validation of a newly developed FTIR in situ reactor: Real time study of photocatalytic degradation of nitric oxide, *Infrared Physics & Technology.* 53 (2010) 469–473.
- [211] A. Mills, C. Hill, P.K.J. Robertson, Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 237 (2012) 7–23.

Références

- [212] E.B. Yan, J.K. Unthank, M. Castillo-Melendez, S.L. Miller, S.J. Langford, D.W. Walker, Novel method for in vivo hydroxyl radical measurement by microdialysis in fetal sheep brain in utero, *J. Appl. Physiol.* 98 (2005) 2304–2310.
- [213] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, Organized Mesoporous TiO₂ Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.* 5 (2005) 1789–1792.
- [214] M. Zúkalová, J. Procházka, A. Zúkal, J.H. Yum, L. Kavan, Structural parameters controlling the performance of organized mesoporous TiO₂ films in dye sensitized solar cells, *Inorganica Chimica Acta.* 361 (2008) 656–662.
- [215] J. Rathousky, V. Kalousek, V. Yarovyi, M. Wark, J. Jirkovsky, A low-cost procedure for the preparation of mesoporous layers of TiO₂ efficient in the environmental clean-up, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 216 (2010) 126–132.
- [216] A. Mills, C. O'Rourke, V. Kalousek, J. Rathousky, Adsorption and photocatalytic and photosensitized bleaching of acid orange 7 on multilayer mesoporous films of TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 182–187.
- [217] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, et al., Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [218] S. Monticone, R. Tufeu, A. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?, *Applied Surface Science.* 162–163 (2000) 565–570.
- [219] T. Khoa Le, D. Flahaut, D. Foix, S. Blanc, H.K. Hung Nguyen, T.K. Xuan Huynh, et al., Study of surface fluorination of photocatalytic TiO₂ by thermal shock method, *Journal of Solid State Chemistry.* 187 (2012) 300–308.
- [220] C. Guimon, A. Gervasini, A. Auroux, XPS Study of the Adsorption of SO₂ and NH₃ over Supported Tin Dioxide Catalysts Used in de-NO_x Catalytic Reaction, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 10316–10325.
- [221] A. Mills, J. Wang, Simultaneous monitoring of the destruction of stearic acid and generation of carbon dioxide by self-cleaning semiconductor photocatalytic films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 182 (2006) 181–186.
- [222] T. Minabe, D.A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 137 (2000) 53–62.
- [223] D. Ollis, Kinetics of photocatalyzed film removal on self-cleaning surfaces: Simple configurations and useful models, *Applied Catalysis B: Environmental.* 99 (2010) 478–484.
- [224] M.E. Simonsen, M.B. Sorensen, E.G. Sogaard, Comparison of methods for evaluation of activity of photocatalytic films, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3772–3781.
- [225] E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Transparent Mesoporous Nanocomposite Films for Self-Cleaning Applications, *Advanced Functional Materials.* 17 (2007) 549–554.
- [226] J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, J. Rathouský, A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 194 (2008) 181–188.

Références

- [227] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Pt colloidal accommodated into mesoporous TiO₂ films for photooxidation of acetaldehyde in gas phase, *Chemical Engineering Journal*. 203 (2012) 174–181.
- [228] Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, Synthesis of visible-light active TiO₂ photocatalyst with Pt-modification: Role of TiO₂ substrate for high photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*. 79 (2008) 117–121.
- [229] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 783–792.
- [230] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, et al., Synthesis of Titania-Supported Platinum Catalyst: The Effect of pH on Morphology Control and Valence State during Photodeposition, *Langmuir*. 20 (2004) 9329–9334.
- [231] S.E. Page, W.A. Arnold, K. McNeill, Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1658–1665.
- [232] A. Gomes, E. Fernandes, J.L.F.C. Lima, Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species, *J. Biochem. Biophys. Methods*. 65 (2005) 45 – 80.
- [233] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su, Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 6743–6750.
- [234] G. Günther S, E. Lemp M, A.L. Zanocco, Determination of chemical rate constants in singlet molecular oxygen reactions by using 1,4-dimethylnaphthalene endoperoxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 151 (2002) 1–5.
- [235] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, Phenol photodegradation on platinized-TiO₂ photocatalysts related to charge-carrier dynamics, *Langmuir*. 22 (2006) 3606–3613.
- [236] T. Chen, Z. Feng, G. Wu, J. Shi, G. Ma, P. Ying, et al., Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Methanol for Hydrogen Production on Pt/TiO₂ by in situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 8005–8014.
- [237] E.L. Crepaldi, D. Grosso, G. Soler-Illia, P.A. Albouy, H. Amenitseh, C. Sanchez, Formation and stabilization of mesostructured vanadium-oxo-based hybrid thin films, *Chem. Mat.* 14 (2002) 3316–3325.
- [238] T. Brezesinski, D. Fattakhova-Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti, B.M. Smarsly, Highly crystalline WO₃ thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance, *Small*. 2 (2006) 1203–1211.
- [239] J.H. Pan, W.I. Lee, Preparation of highly ordered cubic mesoporous WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties, *Chem. Mat.* 18 (2006) 847–853.
- [240] T. Hathway, E.M. Rockafellow, Y.-C. Oh, W.S. Jenks, Photocatalytic degradation using tungsten-modified TiO₂ and visible light: Kinetic and mechanistic effects using multiple catalyst doping strategies, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 207 (2009) 197–203.
- [241] T. He, Y. Ma, Y. Cao, X. Hu, H. Liu, G. Zhang, et al., Photochromism of WO₃ Colloids Combined with TiO₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 12670–12676.
- [242] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse, Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 135 (2004) 167–175.

Références

- [243] F. Riboni, L.G. Bettini, D.W. Bahnemann, E. Selli, WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catalysis Today*. 209 (2013) 28–34.
- [244] G. Hyett, J.A. Darr, A. Mills, I.P. Parkin, An Investigation into the Optimum Thickness of Titanium Dioxide Thin Films Synthesized by Using Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition for Use in Photocatalytic Water Oxidation, *Chem.-Eur. J.* 16 (2010) 10546–10552.
- [245] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 134 (2000) 139–142.
- [246] C.W. Dunnill, K. Page, Z.A. Aiken, S. Noimark, G. Hyett, A. Kafizas, et al., Nanoparticulate silver coated-titania thin films—Photo-oxidative destruction of stearic acid under different light sources and antimicrobial effects under hospital lighting conditions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 220 (2011) 113–123.
- [247] K. Bhattacharyya, S. Varma, A.K. Tripathi, A. Vinu, A.K. Tyagi, Gas-Phase Photooxidation of Alkenes by V-Doped TiO₂-MCM-41: Mechanistic Insights of Ethylene Photooxidation and Understanding the Structure-Activity Correlation, *Chem.-Eur. J.* 17 (2011) 12310–12325.
- [248] A. Carretero-Genevri, C. Boissiere, L. Nicole, D. Grosso, Distance Dependence of the Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Revealed by in Situ Ellipsometry, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10761–10764.
- [249] T. Tachikawa, T. Majima, Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO₂-based photocatalytic reactions, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4802–4819.
- [250] T. Tachikawa, T. Majima, Single-Molecule Fluorescence Imaging of TiO₂ Photocatalytic Reactions, *Langmuir*. 25 (2009) 7791–7802.
- [251] S.W. Verbruggen, J.J.J. Dirckx, J.A. Martens, S. Lenaerts, Surface photovoltage measurements: A quick assessment of the photocatalytic activity?, *Catalysis Today*. 209 (2013) 215–220.
- [252] D. a. G. Bruggeman, Calculation of various physics constants in heterogenous substances I Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances, *Ann. Phys.-Berlin*. 24 (1935) 636–664.
- [253] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry, *Langmuir*. 21 (2005) 12362–12371.
- [254] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, X-ray diffraction study of water confined in mesoporous MCM-41 materials over a temperature range of 223–298 K, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 5498–5504.
- [255] B. Karvaly, I. Hevesi, Investigations on Diffuse Reflectance Spectra of V₂O₅ Powder, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie. A* 26 (1971) 245–&.
- [256] K.A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, et al., Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂ nanopowder, *Catal. Today*. 144 (2009) 7–12.
- [257] A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 1326–1337.

Résumé:

L'objet de cette thèse est le développement et l'étude de la photoréactivité de TiO_2 , absorbant dans le visible et ayant des propriétés autonettoyantes et de dépollution de l'eau et de l'air. Dans ce contexte, des films d'épaisseur contrôlée et mésostructurés de TiO_2 non dopés et dopés par différents métaux (platine, vanadium et tungstène), ont été synthétisés par voie sol-gel combinée au procédé d'auto-assemblage induit par évaporation. Les propriétés structurales et optiques ainsi que la composition chimique de la surface des films ont été caractérisées par de nombreuses techniques de caractérisation telles que DRX, GISAXS, TEM, MEB ellipsoporosimétrie, DRUV et XPS.

Une étude complète des propriétés photocatalytiques des films à base de TiO_2 aux interfaces solide-solide, solide-liquide et solide-gaz a été réalisée en utilisant respectivement les tests avec de l'acide stéarique, du bleu de méthylène et de l'acétone. Durant cette étude, nous avons montré qu'un contrôle adapté de l'épaisseur des films, de la nature et de la quantité du dopant peut améliorer l'activité photocatalytique jusqu'à un facteur de 16 par rapport à des films non dopés. Des tests préliminaires de piégeage chimiques des radicaux OH^\bullet par l'acide téréphtalique sous irradiation UV ont montré qu'il existait une bonne corrélation entre la photoréactivité et la génération des radicaux OH^\bullet .

Abstract:

The aim of this thesis is the development and study of photocatalytic properties of visible light photoactive mesoporous TiO_2 -based films to act as self-cleaning, and purification systems applied to air and water. Pure and doped mesoporous titania films with different metals as Pt, V and W were prepared by sol-gel method combined with evaporation induced self-assembly process at different thicknesses. Structural, optical properties and chemical composition of these films were characterized by XRD, GISAXS, TEM, SEM, ellipsoporosimetry, DRUV and XPS.

In order to better characterize and compare the efficiency of these films at solid-solid, liquid-solid and air-solid interfaces, several tests were used: mineralization of stearic acid, photobleaching of methylene blue and photooxidation of acetone. In this study, it is shown how a suitable control of the film thickness, the nature and amount of the dopant can improve the photocatalytic activity up to a factor of 16 relative to un-doped films. Preliminary results on the OH^\bullet radicals production using terephthalic acid as a chemical probe showed good correlation between photoreactivity and generation of these radicals.