



HAL
open science

Revêtements photocatalytiques pour substrats organiques souples

Damia Gregori

► **To cite this version:**

Damia Gregori. Revêtements photocatalytiques pour substrats organiques souples. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10060 . tel-01530920

HAL Id: tel-01530920

<https://theses.hal.science/tel-01530920>

Submitted on 1 Jun 2017

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

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

N° ordre : 60-2014

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité Chimie

Prévue le 14 avril 2014

par

Damia GREGORI

REVETEMENTS PHOTOCATALYTIQUES POUR SUBSTRATS ORGANIQUES SOUPLES

Directeurs de thèse :

Stéphane PAROLA
Chantal GUILLARD

JURY :

M. Jean-Marie NEDELEC	Professeur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand – Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Mohamed SAKHA	Professeur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand – Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Didier LEONARD	Professeur, Institut des Sciences Analytiques – UCB LYON 1	Examineur
M. David GROSSO	Professeur, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – Paris VI	Examineur
M. Didier RIVOIRE	Responsable R&D, DICKSON COATINGS	Examineur
M. Stéphane PAROLA	Professeur, Laboratoire de Chimie – ENS LYON	Directeur de thèse
Mme Chantal GUILLARD	Directrice de Recherche, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement – UCB LYON1	Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

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

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

Revêtements photocatalytiques pour substrats organiques souples

Ces dernières années, la photocatalyse hétérogène a connu un essor important comme technique de dépollution de l'eau et de l'air. L'application de ce procédé sur des substrats organiques souples, comme les textiles, présente de nombreux challenges. Les revêtements doivent être photoactifs sans pour autant dégrader les supports. Avec l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur, une bonne fixation des particules est primordiale pour éviter tout relargage dans l'environnement. La structuration des matériaux est également un point important. La porosité des films favorise les interactions polluants/photocatalyseurs mais doit être obtenue à faibles températures pour ne pas décomposer les textiles. Pour se faire, nous avons choisi de synthétiser des revêtements composites en insérant des particules commerciales de TiO_2 dans une matrice hybride silicatée, celle-ci servant à la fois de liant au substrat et de couche protectrice. La matrice est préparée par le procédé sol-gel qui permet d'insérer aisément des groupements organiques au réseau silicaté. Ces modifications permettent d'apporter de la flexibilité aux revêtements afin de conserver les propriétés mécaniques des supports. Notre étude s'est consacrée à l'élaboration et à l'optimisation de ces systèmes. Une première partie a été réalisée sur des supports inorganiques afin de définir des comportements modèles, avant de transférer la technologie sur les textiles. L'efficacité des revêtements a été évaluée en phase aqueuse et gazeuse par la dégradation de l'acide formique, du bleu de méthylène et du toluène. La stabilité des supports et des films par rapport aux UV a été suivie par plusieurs techniques analytiques (MEB, XPS, ToF-SIMS, RMN, angle de contact, IR, colorimétrie) en accélérant le photovieillissement des matériaux. Diverses caractérisations mécaniques (abrasion, arrachage, rigidité) sont venues compléter notre étude.

Mots clés : film composite, hybride, porosité organisée, auto-assemblage, sol-gel, structuration, flexibilité, photocatalyse, dépollution, auto-nettoyance, protection UV

Photocatalytic coatings for organic and flexible substrates

Heterogeneous photocatalysis was widely developed these last years for water and air depollution. Applications on organic and flexible substrates, like textiles, induce many challenges. The coating must be photoactive without damaging the media. With the use of TiO_2 as photocatalyst, a good fixation of the particles is essential to prevent their release into the environment. The material structuration is also an important point. Film porosity promotes pollutants/photocatalysts interactions but must be obtained at low temperatures to avoid textiles degradation. In this context, we chose to synthesize composite coatings inserting commercial TiO_2 particles into a silica matrix used as binder and protective layer. The matrix is prepared by the sol-gel process that allows adding organic groups into the silicate network. Such modification of the structure provides flexibility to maintain the mechanical properties of the supports. Our study is devoted to the development and optimization of these systems. The first part was conducted on inorganic substrates to define models behavior before transferring the technology on textiles. Film efficiency was evaluated in gas and aqueous phase degrading formic acid, methylene blue and toluene. The UV stability of the media and the film was followed by several analytical techniques (SEM, XPS, ToF-SIMS, NMR, contact angle, IR, colorimetry) accelerating the photoaging of the materials. Various mechanical characterizations came to complete our study.

Keywords : Composite, hierarchical porosity, self-assembly, sol-gel, hybrid, film structuration, flexibility, photocatalysis, depollution, self-cleaning, UV protection

Laboratoire de Chimie de L'ENS (LC), UMR 5182, ENS Lyon, CNRS, Université Claude Bernard-Lyon 1, 46 allée d'Italie 69364 Lyon cedex 07, France

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex, France

Remerciements

Cette thèse a été le fruit de nombreuses collaborations. C'est pourquoi, je tiens tout d'abord à remercier Mme Chantal ANDRAUD, directrice du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, et Mr Michel LACROIX, directeur de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), de m'avoir accueilli au sein de leur établissement durant ces 3 années.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Je remercie le Pr Jean-Marie NEDELEC et le Pr Mohammed SARAHA d'avoir accepté de rapporter mon travail. J'adresse mes remerciements au Pr Didier LEONARD pour avoir présidé mon jury d'évaluation, au Pr David GROSSO et à Mr Didier RIVOIRE pour avoir pris le temps d'évaluer mes travaux.

Je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse, Mr Stéphane PAROLA et Mme Chantal GUILLARD, qui m'ont encadré au cours de ces 3 ans. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé, merci pour vos conseils, merci pour votre disponibilité à la fois professionnelle et personnelle. Je remercie aussi les permanents des équipes, les 3 Fred : Frédéric CHAPUT, Frédéric LEROUGE et Frédéric DAPOZZE pour leur aide et leur expérience qui m'ont permis d'avancer.

Je souhaite également vivement remercier tous les partenaires industriels et académiques qui ont participé à ce projet. Je remercie Hélène BLAS et Denis COUVRET de l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH) pour la coordination du projet. Merci à Didier LEONARD et Imane BENCHENAA de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) avec qui nous avons plus particulièrement interagit. Je remercie Céline BRUNON et Carol GROSSIORD de SCIENCE et SURFACE pour leur travail et leur gentillesse. Merci encore à Didier RIVOIRE de DICKSON, Gilles BRUAS de GEREX, Thierry REIX de THOR et David GUERIN du Centre Technique du Papier (CTP) pour leur aide, leur écoute et leur collaboration. Je remercie Jean-Luc GARDETTE, Sandrine THERIAS, Ludovic SAVOY, Sébastien BERTHUMEYRIE et Denis DUFAU du groupe Polymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces (POPPI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) pour leur expertise et leur sympathie. Enfin, je remercie les services analytiques de l'IRCELYON et de l'ENS Lyon, plus particulièrement Noëlle CRISTIN, Pascal MASCUNAN, Bernadette JOUGUET et Sandrine DENIS-QUANQUIN.

Naturellement je remercie de tout cœur les collègues/amis qui m'ont accompagné, aidé et soutenu durant ces 3 ans. Merci à Imane, Fred, Caro, Dina, Daniel, Julien R., Julien C., Martine, David, Adrien, Didier, Chloé, Roumy, Lina pour votre bonne humeur et la super ambiance de labo! Merci à Denis et Francis, mes frères d'armes ! Merci à Mervé et Cristina, les « filles du labo »! Merci à Anne-Charlotte, Félix, Adrien, Irina et à toutes les belles rencontres que ce projet m'a permis de faire.

Enfin, je finis en remerciant mes principaux supporters, ma famille et mes amies de longues dates qui m'ont suivi et supporté tout au long de mes études et sans qui rien n'aurait été possible !

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	5
1 Présentation générale	5
1.1 Pollutions intérieures et extérieures	5
1.2 Techniques et matériaux pour la dépollution.....	7
1.3 Application aux textiles : nouveaux enjeux et objectifs du projet	9
2 La photocatalyse hétérogène	11
2.1 Principe.....	11
2.2 Le dioxyde de titane comme photocatalyseur.....	14
2.3 Paramètres physiques influençant l'activité photocatalytique	17
2.4 Tests normalisés pour l'évaluation de l'efficacité photocatalytique.....	20
3 Films photocatalytiques synthétisés par voie sol-gel	23
3.1 Le procédé sol-gel.....	23
3.1.1 Mécanismes réactionnels.....	23
3.1.2 Matériaux hybrides	27
3.1.3 Matériaux poreux.....	28
3.2 Les films minces à base de TiO ₂	29
3.2.1 Les sols de TiO ₂	29
3.2.2 Nanoparticules de TiO ₂	30
3.2.3 Composites TiO ₂ /SiO ₂	32
4 Conclusions et voies d'étude.....	34
Chapitre II : Elaboration des films photocatalytiques et méthodes de caractérisation.....	37
1 Synthèses des films photocatalytiques par voie sol-gel	37
1.1 Préparations des sols de silice	38
1.1.1 Sol inorganique.....	38
1.1.2 Sols hybrides	38
1.1.2.1 Différentes techniques de synthèse	38
1.1.2.2 Différents groupements organiques	39
1.2 Préparation des films composites photocatalytiques	40
1.3 Traitements des films	40
2 Méthodes de caractérisation.....	41

2.1	Caractérisations structurales et chimiques des films	41
2.1.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
2.1.2	Ellipsométrie	42
2.1.3	Spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS).....	42
2.1.4	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	43
2.1.5	Spectroscopie RMN	43
2.1.6	Analyses par ICP	45
2.2	Caractérisations de l'activité photocatalytique et autonettoyante des films	45
2.2.1	Tests en phase aqueuse : dégradation de l'acide formique et du bleu de méthylène	45
2.2.2	Angle de contact.....	47
2.2.3	Tests en phase gazeuse : dégradation du toluène	48
2.3	Photovieillissement accéléré.....	49
2.3.1	Protocole expérimental.....	49
2.3.2	Spectroscopie infrarouge (IR).....	50
2.3.3	Colorimétrie	51
2.4	Caractérisations mécaniques.....	51
2.4.1	Résistance à l'arrachage.....	51
2.4.2	Résistance à l'abrasion	53
2.4.3	Résistance à la flexion	53

Chapitre III : Structuration et optimisation des films photocatalytiques sur substrats modèles..... 57

1 Contrôle de la structuration du film composite 57

1.1	Préparation des matériaux composites : formation d'une méso/macro porosité	57
1.1.1	Influence de la méthode de synthèse	58
1.1.2	Influence de la nature des groupements organiques	60
1.1.3	Influence du dispersant.....	61
1.1.4	Influence du % massique en SiO ₂ et TiO ₂	62
1.1.5	Influence de la méthode de dépôt.....	63
1.1.6	Influence de l'épaisseur	64
1.2	Traitements des matériaux composites : formation d'une microporosité	65
1.2.1	Traitement thermique.....	65
1.2.2	Traitement UV.....	68
1.3	Bilan et proposition de mécanismes de structuration	72

2 Activité photocatalytique 73

2.1	Propriétés dépolluantes.....	73
2.1.1	Optimisation d'un matériau actif sans post-traitement.....	74
2.1.1.1	Influence de la nature des groupements organiques.....	74
2.1.1.2	Influence de la méthode de synthèse	78
2.1.1.3	Influence du dispersant	79
2.1.1.4	Influence du rapport massique TiO ₂ /SiO ₂	79
2.1.1.5	Influence de la méthode de dépôt	80
2.1.1.6	Influence de l'épaisseur.....	81
2.1.1.7	Reproductibilité et stabilité	82

2.1.1.8	Conclusion	83
2.1.2	Optimisation d'un matériau actif avec application d'un post-traitement	84
2.1.2.1	Traitement thermique	84
2.1.2.2	Traitement UV	85
a)	Conditions d'irradiation du traitement UV	86
i.	Milieu de traitement	86
ii.	Temps de traitement UV	87
iii.	Longueur d'onde d'irradiation.....	87
b)	Influence des paramètres de synthèse des films	88
i.	Méthodes de synthèse	88
ii.	Quantité de groupements organiques	89
iii.	Nature des groupements organiques.....	89
c)	Influence des paramètres photocatalytiques	90
i.	Concentration en AF	90
ii.	Flux lumineux	92
2.1.2.3	Conclusion	93
2.2	Propriétés autonettoyantes	93
2.2.1	Superhydrophilie	93
2.2.1.1	Milieu d'irradiation.....	94
2.2.1.2	Flux lumineux	94
2.2.1.3	Epaisseur	95
2.2.1.4	Tenue de l'angle de contact	96
2.2.1.5	Conclusion	96
2.2.2	Dégradation du bleu de méthylène	96
2.2.2.1	Influence du post-traitement UVC	96
2.2.2.2	Influence de la concentration en BM	98
2.2.2.3	Influence du flux lumineux	98
2.2.2.4	Conclusion	99
3	Bilan général.....	99
Chapitre IV : Revêtements sur substrats industriels.....		103
1	Caractérisations structurales, mécaniques et photovieilissement	104
1.1	Etudes structurales : influence de la méthode de dépôt.....	104
1.1.1	Substrats PE.....	104
1.1.2	Substrats PVC	106
1.1.3	Substrats PU	107
1.2	Evaluation des propriétés mécaniques	109
1.2.1	Résistance à l'abrasion	109
1.2.2	Tenue à l'arrachage	110
1.2.3	Rigidité	110
1.3	Résistance au photovieilissement.....	111
1.3.1	Substrats PE.....	111
1.3.2	Substrats PVC	114
1.3.2.1	Analyses IR.....	115
1.3.2.2	Analyses colorimétriques	118

1.3.3	Substrats PU	119
1.3.3.1	Analyses IR.....	119
1.3.3.2	Analyses colorimétriques	122
1.4	Conclusion sur l'ensemble des caractérisations	123
2	Activité photocatalytique	124
2.1	Propriétés dépolluantes.....	124
2.1.1	En phase aqueuse.....	124
2.1.1.1	Stabilité des revêtements.....	125
2.1.1.2	Influence de la méthode de dépôt	125
2.1.1.3	Optimisation du temps et de la température de séchage.....	127
2.1.1.4	Influence d'un post-traitement UV	127
2.1.1.5	Influence du photovieillissement accéléré	129
2.1.2	En phase gazeuse	130
2.1.2.1	Matériaux sans post-traitement UV	130
2.1.2.2	Matériaux avec post-traitement UV.....	131
2.2	Propriétés autonettoyantes	132
2.2.1	Superhydrophilie.....	132
2.2.2	Dégradation du bleu de méthylène	134
2.2.2.1	Adsorption du colorant.....	134
2.2.2.2	Dégradation du colorant	136
2.3	Conclusion sur l'activité photocatalytique des substrats organiques.....	137
3	Conclusion générale	137
Chapitre V : Transfert à l'échelle industrielle		141
1	Modifications du protocole	141
1.1	En laboratoire.....	141
1.2	En industrie	142
2	Applications aux substrats organiques	143
2.1	Evaluation de l'activité photocatalytique.....	143
2.2	Evaluation des propriétés mécaniques et esthétiques.....	144
2.2.1	Caractérisations mécaniques	144
2.2.2	Caractérisations esthétiques.....	146
3	Conclusion	148
Conclusion générale.....		149
Références.....		153

Introduction générale

La pollution de l'air, qu'elle soit intérieure ou extérieure, est nocive pour la santé humaine en favorisant le développement de maladies cardiovasculaires et respiratoires. Elle participe également à la détérioration des infrastructures en provoquant leur noircissement et encrassement.

La prévention des dégradations et de la pollution intérieure commence à la construction du bâtiment : conception, emploi de matériaux peu ou pas polluants durant tout leur cycle de vie... Dans ce domaine comme dans tant d'autres, il est bien plus facile, et aussi moins coûteux, de prévenir que de "guérir". Dans le bâtiment, les textiles sont partout : ils allègent, ils décoorent, ils se fonctionnalisent... Ils sont appréciés pour leur légèreté et pour leurs propriétés mécaniques qui procurent à la fois résistance et souplesse. Les textiles sont considérés comme le cinquième matériau le plus utilisé dans la construction et leurs perspectives de développement sont immenses.

Les nanotechnologies ouvrent de nouveaux horizons à l'industrie textile en leur apportant de nouvelles fonctionnalités. Il est maintenant possible de leur conférer des propriétés assainissantes et de faciliter leur entretien. Treize partenaires dont huit industriels, trois laboratoires et deux centres techniques travaillent ensemble dans le cadre du projet COMPHOSOL. Cette collaboration vise à mettre sur le marché un nouveau vernis aux propriétés dépolluantes et autonettoyantes qui soit applicable aux substrats organiques souples. Le travail s'est axé sur les textiles fournis par les entreprises GEREX et DICKSON. La papeterie GEREX est spécialisée dans le couchage, l'imprégnation et le contre-collage du papier, carton plat et non-tissé. L'entreprise DICKSON fabrique des tissus enduits destinés soit à des usages de confection pour les marchés du transport, de la structure, de l'environnement ou de l'agriculture, soit à des usages d'impression pour les marchés de la publicité et de la décoration. Des applications intérieures (papiers peints, plaques de plâtre...) et extérieures (stores, bâches...) sont donc recherchées. Ce développement doit s'inscrire dans une optique de transfert à grande échelle avec le support de l'entreprise partenaire THOR. Pour cela nous avons choisi de réaliser des revêtements composites à propriétés photocatalytiques grâce au procédé sol-gel.

La photocatalyse est une science récente, née en partie à Lyon dans les années 1960. Elle permet de dégrader les composés organiques présents dans l'air et dans l'eau grâce à la lumière solaire. Par ses nombreux avantages, c'est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale : travail à température ambiante, non toxique et bon marché. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus couramment employé dans le domaine pour son efficacité et sa disponibilité commerciale. Son utilisation sur des substrats organiques fait apparaître plusieurs enjeux : (i) comment fixer durablement les nanoparticules photoactives ? (ii) comment protéger les supports organiques des réactions photocatalytiques ? (iii) comment conserver les propriétés mécaniques des substrats ?

Nous avons choisi d'intégrer les nanoparticules de TiO_2 dans une matrice de silice qui servira à la fois de liant et de couche protectrice pour les textiles. Le procédé sol-gel nous a permis de synthétiser la matrice silicatée et d'y associer de nouvelles fonctionnalités. Du fait des faibles températures d'élaboration, il est possible d'incorporer des groupements organiques dans le réseau inorganique,

dans le but d'améliorer la flexibilité des revêtements. Cependant, pour éviter la génération de polluants, les groupements ne doivent pas être en contact avec le TiO_2 .

Notre travail s'est décomposé en plusieurs étapes. Tout d'abord, une première partie bibliographique permet d'introduire les notions à la base du procédé photocatalytique et de la synthèse sol-gel, tout en faisant l'état de l'art des matériaux à propriétés dépolluantes et autonettoyantes existants.

Le second chapitre est consacré à l'élaboration des revêtements, réalisés au sein du Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon (LC), et à la description du matériel et des méthodes expérimentales employés.

Le troisième chapitre est centré sur l'optimisation des matériaux, tout d'abord effectuée sur des substrats inorganiques (silicium) servant de modèle. L'influence de différents paramètres de synthèse sur la structuration des films et l'amélioration de l'activité photocatalytique est présentée dans cette partie. L'objectif étant de définir et de comprendre les mécanismes impactant l'efficacité des revêtements. La présence de composés organiques dans le film demande également un suivi de la stabilité des matériaux et la recherche d'éventuels procédés de stabilisation. Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). Les caractérisations de surfaces ont été menées conjointement par l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) et l'entreprise SCIENCE ET SURFACE de Lyon.

Le quatrième chapitre est dédié à la transposition de cette technologie aux substrats organiques des partenaires GEREK et DICKSON. Leur efficacité photocatalytique a été évaluée en phase aqueuse et gazeuse par la dégradation de l'acide formique, du bleu de méthylène et du toluène. Les propriétés mécaniques et la résistance des matériaux au photovieillissement ont été caractérisées grâce au Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble et à l'équipe Polymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces (POPPI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

Les premiers essais de transfert à l'échelle industrielle sont présentés dans le dernier chapitre. Ils ont été réalisés en collaboration avec l'entreprise THOR, spécialiste de la production de silicones, conservateurs pour différents marchés (peinture, textile, détergent, cosmétique...), biocides et agents ignifuges.

Chapitre I

Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

1 Présentation générale

1.1 Pollutions intérieures et extérieures

L'air constitue le premier des éléments nécessaires à la vie, chaque jour environ 15 000 litres d'air circulent dans nos voies respiratoires. Les polluants présents dans l'air ont deux origines possibles : ils sont libérés par une source naturelle (volcans, végétation, océans...) ou anthropique (industries, transports, chauffage...). Cependant, on parle de pollution de l'air uniquement lorsque ces composés sont issus des activités humaines. Ainsi, la pollution atmosphérique est définie en France par l'article 2 de la loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie :

« Constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

Les principaux polluants atmosphériques connus sont des gaz comme le dioxyde de soufre (SO_2) ou les oxydes d'azote (NO_x), les particules fines (PM), l'ozone (O_3), les composés organiques volatiles (COV) tel que le benzène ou le toluène, mais aussi des métaux comme le plomb (Pb). Les sources de polluants liés aux activités humaines peuvent être de deux origines : fixes (activités industrielles ou agricoles, habitations) ou mobiles (transports routiers, aériens, maritimes)

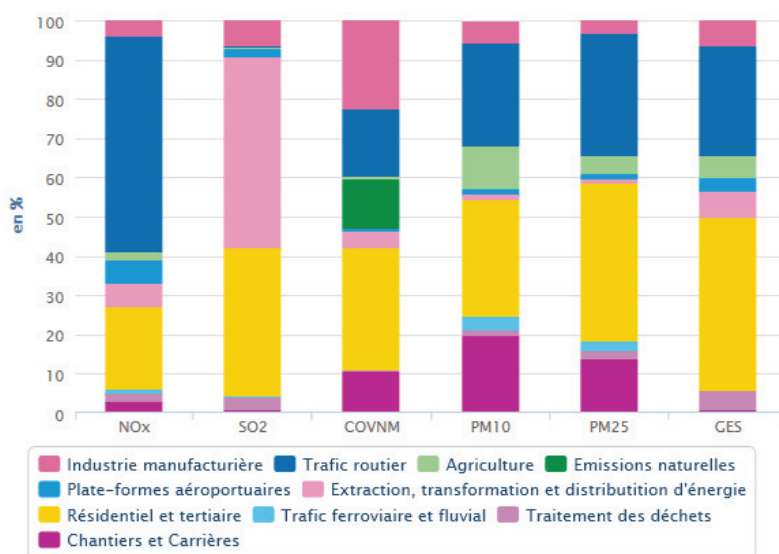


Figure 1. Contribution des différents secteurs d'activités aux émissions de polluants pour la région Ile-de-France. (Estimations faites en 2012 pour l'année 2010)¹

Un inventaire des émissions sur l'Ile-de-France en fonction des secteurs d'activité a été produit par Airparif² sur l'année 2010 (Figure 1). On constate que le trafic routier intervient majoritairement (55%) dans la génération de NO_x. Le principal secteur contribuant aux émissions de SO₂ en Ile-de-France (49%) est le secteur de la production d'énergie (centrales de production d'électricité et raffineries). Enfin, il est à noter que le secteur tertiaire et résidentiel, notamment le chauffage domestique et des entreprises, est le premier contributeur aux rejets de COV, de particules et de gaz à effet de serre (GES). Il intervient également en grande partie dans la génération de SO₂.

La provenance et la concentration des polluants varient d'un endroit à l'autre en fonction de la densité de la population, du type d'industries ou encore des normes environnementales en vigueur.

La pollution atmosphérique ne se limite pas à l'extérieur, elle englobe également la pollution à l'intérieur des locaux. L'air intérieur peut se révéler plus pollué que l'air extérieur. L'étude de Kirchner *et al*³ montrent que certains COV sont présents en plus grande quantité dans les logements : formaldéhyde, toluène, acétaldéhyde, hexaldéhyde (Figure 2). Elle souligne également la présence dans les bâtiments d'autres COV qui ne se retrouvent pas à l'extérieur : benzène, 1-méthoxy-2-propanol, tétrachloroéthylène.

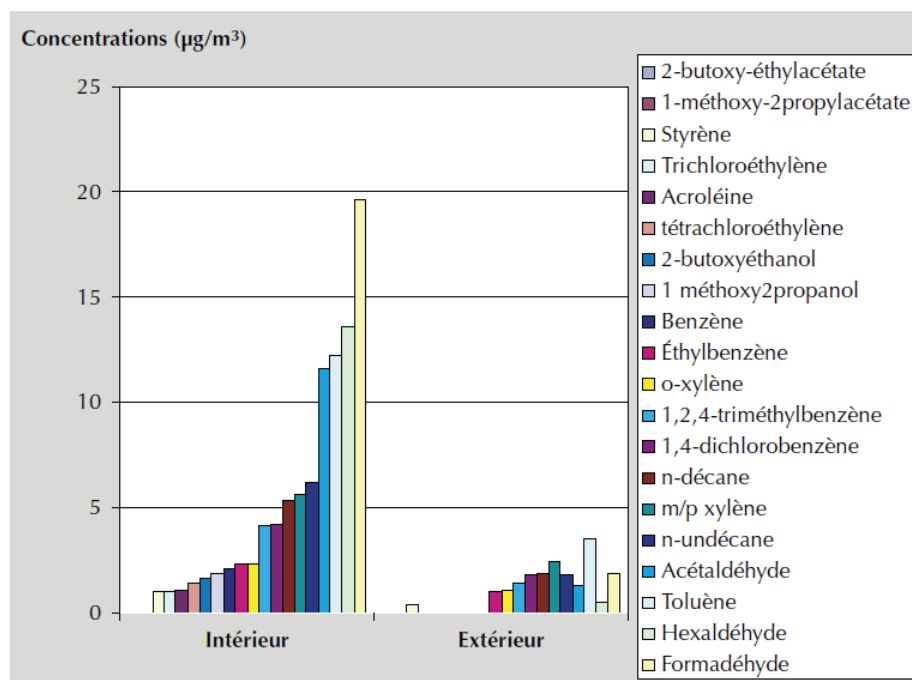


Figure 2. Répartition des concentrations de 20 COV mesurées à l'intérieur et l'extérieur des logements³

L'Homme passe 70 à 90% de son temps en espace clos faisant de la pollution intérieure une menace pour la santé. Trois sources de pollution se distinguent :

- La pollution venant de l'extérieur citée précédemment
- Celle liée à l'homme et à ses activités : bricolage, tabac, animaux domestiques...
- Et celle issue des matériaux, peintures, revêtements de sol, colles...

Ces phénomènes se sont amplifiés ces dernières années avec l'augmentation de l'utilisation de matériaux synthétiques et de produits chimiques à usages domestiques. L'air intérieur s'est

également dégradé avec le renforcement de l'isolation des bâtiments engendrant une trop grande étanchéité des constructions. A cela s'associe souvent une mauvaise ventilation des locaux motivée par des soucis d'économies d'énergie.

Il existe plusieurs facteurs de risques sanitaires dans l'habitat résumés par la Figure 3:

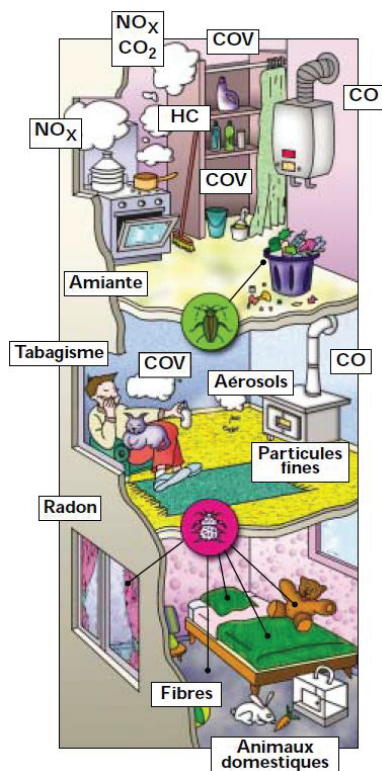


Figure 3. Différentes sources de pollution de l'air intérieur⁴

1.2 Techniques et matériaux pour la dépollution

Les effets de la pollution atmosphérique se ressentent sur la santé humaine, les écosystèmes mais aussi sur les bâtiments (corrosion, noircissement, encroûtement et altérations diverses). Plusieurs techniques de purification de l'air existent :

- La filtration : efficace contre les aérosols et les microorganismes.
- L'adsorption : permet de concentrer les COV et les particules sur un média, comme le charbon actif, qui va ensuite nécessiter une régénération ou une destruction.
- La destruction chimique : repose principalement sur la technologie du plasma froid. La modification de l'oxygène de l'air en radicaux libres par un champ électrique conduit le plus souvent à la formation de sous-produits indésirables tels que les NO_x, NO₂, O₃ et autres composés dérivés des COV présents dans l'air.
- L'ionisation : génère des ions négatifs qui vont amalgamer les particules en suspension. En les chargeant négativement, les poussières et COV tombent au sol ou se fixent au mobilier. Les particules doivent ensuite être aspirées et détruites par d'autres moyens.

- L'ozonation : l'ozone est un puissant oxydant qui permet de détruire certaines familles de COV tels que les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) mais il reste inactif pour d'autres comme, par exemple, les alcanes. De plus, il est reconnu comme étant toxique et très irritant pour l'homme.
- Le traitement thermique : bien adapté à la transformation de molécules oxydables comme les COV et les molécules odorantes. L'incinération a lieu entre 600 et 850°C mais peut être abaissée en présence de catalyseurs d'oxydation (entre 350 et 480°C).
- La photocatalyse : l'oxygène de l'air est oxydé grâce à l'action de la lumière (naturelle ou artificielle) et d'un catalyseur. Cette technique permet de détruire à température ambiante les pollutions biologiques et chimiques. Elle est bien adaptée au traitement d'effluents gazeux faiblement pollués et à des débits de gaz moyens.

C'est pourquoi, de nouvelles technologies se développent autour de la photocatalyse. De plus, elle peut être appliquée dans de nombreux domaines, aussi bien en extérieur qu'en intérieur. C'est un procédé présentant un faible coût, une faible consommation d'énergie, une application sur une grande variété de polluants et une forte efficacité de minéralisation des polluants. Le nombre de publications dans ce domaine a augmenté exponentiellement depuis ces dernières années (Figure 4).

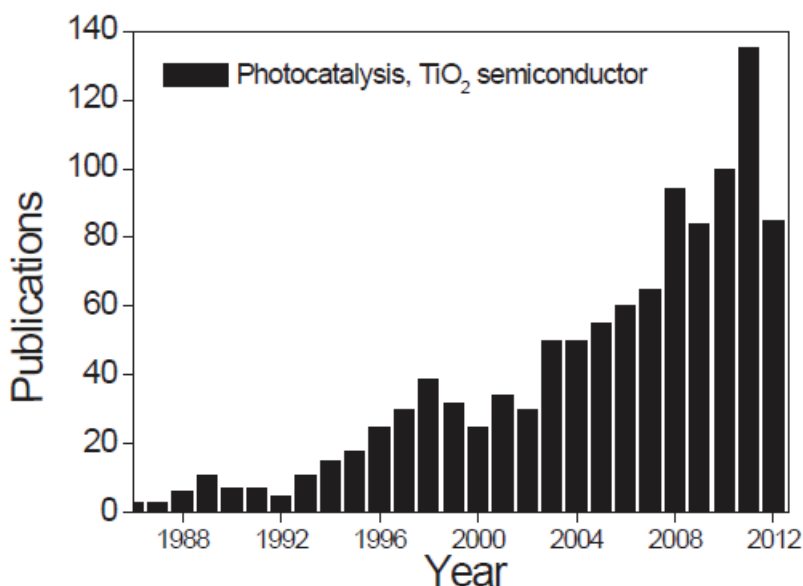


Figure 4. Nombre d'articles publiés par an relatif à l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) comme catalyseur⁵

De nombreux projets de recherche se développent avec des applications à l'échelle réelle. Le projet européen PhotoPAQ a notamment pour but de démontrer l'utilité des matériaux de constructions photocatalytiques sur la réduction de la pollution routière en étudiant l'efficacité de bétons photocatalytiques appliqués sur les parois d'un tunnel (Figure 5a). De même, le projet belge ECO2PROFIT cherche à obtenir des routes qui réduisent à la fois le CO_2 et purifient l'air. Pour cela, des avenues en béton photocatalytique ont été coulées dans la zone industrielle de Wijnegem (Figure 5b).



Figure 5. a) Vue de la section expérimentale du tunnel Léopold II à Bruxelles pour le projet PhotoPAQ⁶
 b) Béton photocatalytique déposé à Wijnegem pour le projet ECO2PROFIT⁶

La photocatalyse ne se cantonne pas qu'à la recherche en laboratoire. Depuis les années 90, certains produits photoactifs sont présents sur le marché. Les principales solutions techniques commercialisées dans le domaine de l'épuration de l'air se décomposent en deux familles :

- Les dispositifs actifs tels que les épurateurs d'air utilisés en intérieur : mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation.
- Les dispositifs passifs regroupant les matériaux de construction utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur : peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes...

Plus de 87% du marché mondial du traitement de l'air par photocatalyse est réalisé dans le secteur de la construction. Les applications liées à la qualité de l'air intérieur sont encore marginales. Pour le marché européen, l'estimation du potentiel de développement de la photocatalyse est de l'ordre de quelques centaines de millions d'euros⁷.

1.3 Application aux textiles : nouveaux enjeux et objectifs du projet

Comme la quasi-totalité des secteurs industriels, le secteur textile s'intéresse aussi aux nanotechnologies. Ainsi, un nouveau genre de produits textiles nommés «nanotextiles» apparaît. Aujourd'hui, les textiles ne sont plus uniquement destinés au domaine de l'habillement. Ils trouvent des applications dans l'aérospatiale, le transport, le médical ou encore la construction. Les nanomatériaux sont incorporés sous forme d'additifs lors de la production des fils synthétiques ou introduits directement dans les enductions ou apprêts.

Les textiles représentent des supports prometteurs pour la photocatalyse par leur faible coût, leur grande surface spécifique, leur flexibilité et leur relative stabilité. Aux vues des multiples applications possibles, les textiles dépolluants et autonettoyants connaissent un essor important depuis ces dernières années. La majorité des publications et brevets sont japonais et chinois. Ceux-ci portent un intérêt plus particulier à la désodorisation^{8,9}. Plusieurs grands groupes ont développé ce domaine d'activité : Porcher¹⁰, Milliken¹¹, Toray¹², Saint Gobain¹³, Ahlstrom¹⁴, Bluestar Silicones¹⁵ ou encore Rhodia¹⁶. L'agent actif (photocatalyseur) le plus communément utilisé est le dioxyde de titane

(TiO₂). Le coton reste le tissu le plus étudié mais les applications aux substrats organiques tels que le polyester, polyéthylène ou polyamide se développent. Cependant, malgré le nombre d'études menées, certains challenges restent encore à résoudre et même à développer :

- Protéger les substrats organiques face aux réactions de dégradation générées par le mécanisme photocatalytique. Au contact du photocatalyseur et sous exposition lumineuse, les supports sont dégradés, craquent et/ou jaunissent. Plusieurs auteurs ont rapporté ce phénomène. Cho *et al*¹⁷ constatent la formation de cavités autour des particules de TiO₂ insérées dans un film de polychlorure de vinyle (PVC) (Figure 6a). Le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de Clermont-Ferrand observe un blanchiment et une destruction des supports en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (Figure 6b). Chen *et al*¹⁸ mettent en évidence la fissuration d'un substrat polyuréthane (PU) en présence de TiO₂.

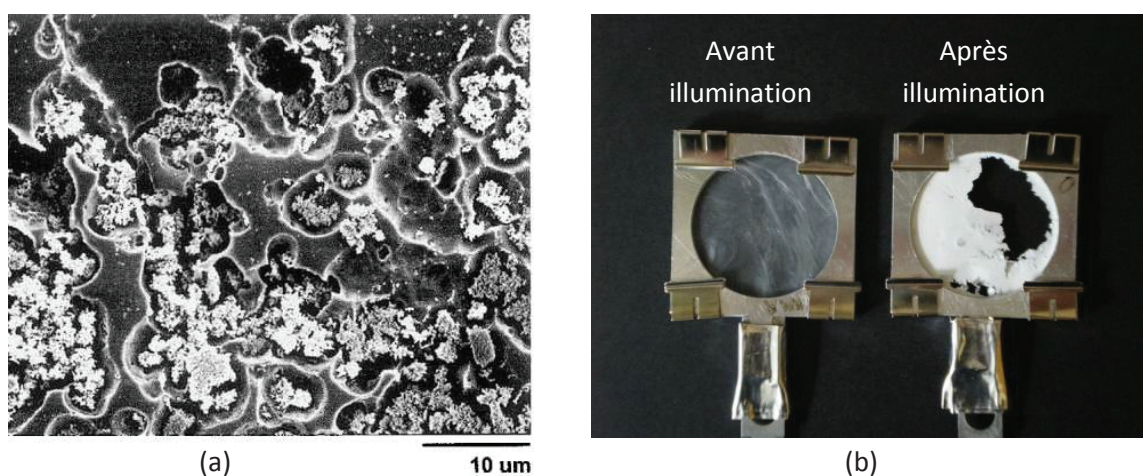


Figure 6. Dégradation de substrats (a) PVC¹⁷ et (b) PMMA en contact direct avec un photocatalyseur (TiO₂) et sous exposition lumineuse

- S'assurer de la bonne tenue mécanique des nanoparticules avec le support pour éviter tout relargage dans l'environnement. Les travaux menés par Kaegi *et al*¹⁹ suggèrent la présence de particules de titane (pigments blancs) dans les eaux de pluie venant des peintures de façades extérieures. Celles-ci sont retrouvées en étant, en partie, enrobées d'une matrice organique correspondant probablement au liant de la formulation. Peu d'études de vieillissement sont réalisées, la cohésion des films est souvent évaluée juste après synthèse du matériau ou après quelques cycles d'utilisation. Il est donc important d'immobiliser les photocatalyseurs, sans les désactiver ni dégrader le support.
- Travailler à faibles températures pour ne pas dégrader les substrats organiques. La température de fusion de quelques polymères est résumée dans le Tableau 1.
- Préserver la flexibilité des supports. La souplesse des matériaux est souvent liée à la présence de composés organiques. L'enjeu est d'allier photocatalyseur et groupements organiques sans qu'ils soient dégradés.

Tableau 1. Température de fusion de quelques polymères

Polymère	Abréviation	Formule	Température de fusion
Polyéthylène	PE	$[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n$	130°C
Polychlorure de vinyle	PVC	$[\text{CH}_2\text{-CHCl}]_n$	125°C
Polystyrène	PS	$[\text{CH}_2\text{-CH(Ph)}]_n$	160°C
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	$[\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CO}_2\text{CH}_3)]_n$	170°C
Polyamide 6,6	PA 6,6 Nylon 6,6	$[\text{NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO}]_n$	255°C
Polyéthylène téréphtalate	PET	$[\text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-CO-Ph-CO}]_n$	255°C

Le projet COMPHOSOL a pour objectif de développer des textiles dépolluants et autonettoyants pour des usages extérieurs (stores, bâches, affiches publicitaires) et intérieurs (papiers peints, plaques de plâtre). Plusieurs substrats polymériques sont envisagés comme support : PE, PVC et un mélange polyuréthane/acrylique. Notre but est de synthétiser un nouveau vernis photocatalytique par le procédé sol-gel tout en répondant aux problématiques précédentes : protéger les substrats organiques, fixer les particules, travailler à basse température et conserver la flexibilité des matériaux. Notre travail consistera également à caractériser et optimiser les propriétés dépolluantes et autonettoyantes des revêtements, ainsi que de garantir leur non toxicité et leur pérennité dans le temps. Pour cela, il faut comprendre les principes de la photocatalyse et étudier les différentes approches de synthèse existantes.

2 La photocatalyse hétérogène

2.1 Principe

La photocatalyse met en jeu un photocatalyseur c'est-à-dire un catalyseur activé par l'énergie lumineuse et dont l'eau et l'oxygène de l'air sont les oxydants. Le photocatalyseur permet d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique sans être au final consommé. C'est généralement un semi-conducteur (SC) appartenant aux chalcogénures de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou sulfure (CdS , ZnS). On parle de photocatalyse hétérogène lorsque le photocatalyseur est en phase solide et que les réactifs sont en phase gazeuse ou aqueuse.

Que ce soit en phase gazeuse ou aqueuse, la photocatalyse hétérogène est composée de 5 étapes²⁰ :

- 1) Migration des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur
- 2) Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur
- 3) Réaction sur la surface de la phase adsorbée
- 4) Désorption des produits de réaction
- 5) Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur

La réaction photocatalytique intervient sur la phase adsorbée lors de l'étape 3. Elle repose sur l'absorption par le photocatalyseur de photons d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite (E_g). Par exemple, pour le TiO_2 de forme anatase, E_g vaut environ 3,2 eV correspondant à un rayonnement lumineux de longueur d'onde (λ) égale ou inférieure à 388 nm. Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons (e^-) de la bande valence vers la bande de conduction créant ainsi des lacunes électroniques (trous, h^+) dans la bande de valence. C'est cette génération de paires électrons-trous qui va initier des réactions d'oxydo-réduction en surface avec la production notamment d'espèces radicalaires (Figure 7).

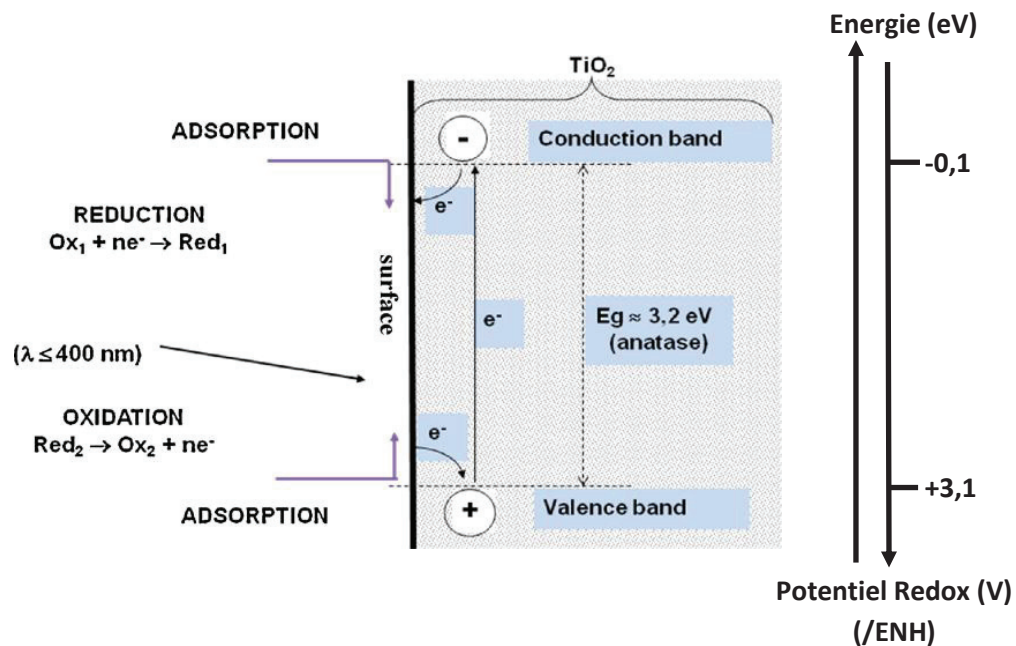


Figure 7. Principe de la photocatalyse hétérogène dans le cas du TiO_2 ²⁰

Les réactions d'oxydation auront lieu à des potentiels inférieurs à celui de la bande de valence tandis que les réactions de réduction auront lieu à des potentiels supérieurs à celui de la bande de conduction.

En surface, les électrons vont réagir avec des accepteurs d'électrons (A) tel que le dioxygène qui est alors réduit en radical anion superoxyde :



Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons (D) comme l'eau ou les ions hydroxyles OH^- adsorbés en surface :



Ces différents radicaux peuvent ensuite dégrader les composés organiques et conduire à la formation de CO_2 et H_2O (minéralisation). Cependant, certains composés organiques (R) sont susceptibles d'être directement oxydés par les trous pour former le radical cation :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison des paires électrons-trous. La recombinaison des charges se fait soit directement, soit indirectement notamment à cause des défauts de surface (Figure 8). C'est un facteur néfaste pour l'activité photocatalytique, elle limite la génération de radicaux nécessaire à la dégradation des polluants.

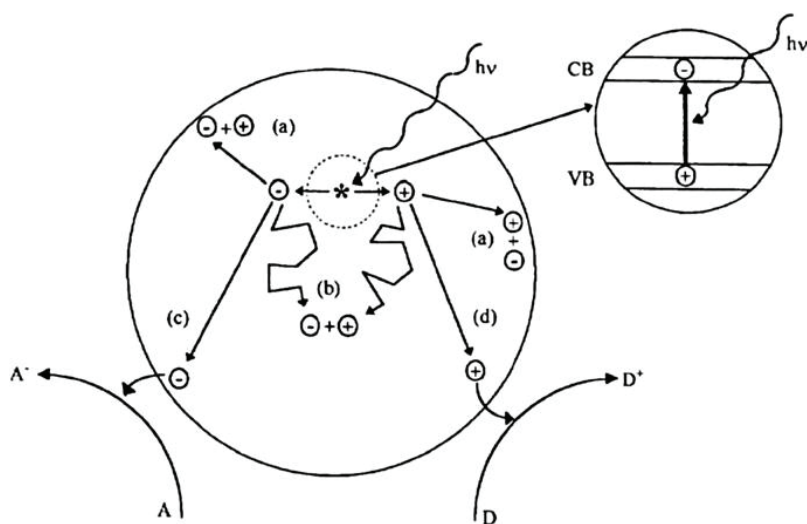
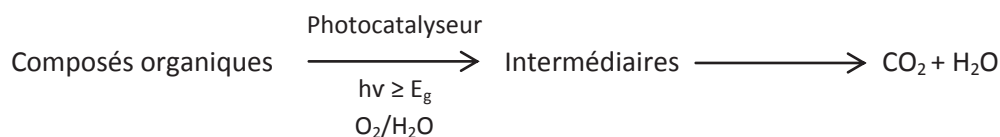


Figure 8. Principaux processus intervenant lorsqu'un semi-conducteur est irradié : la recombinaison des charges peut se faire (a) en surface ou (b) au sein du matériau; en surface : (c) les électrons photogénérés réduisent un accepteur d'électrons A et (d) les trous oxydent un donneur d'électrons D^{21,22}

Globalement, le mécanisme photocatalytique peut se résumer par l'équation suivante :



Celle-ci met en avant le fait qu'il y a génération d'intermédiaires avant minéralisation complète des composés organiques. Souvent sous forme de traces, ces intermédiaires sont malgré tout à prendre en considération dans le processus de dégradation.

2.2 Le dioxyde de titane comme photocatalyseur

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans le domaine du traitement de l'eau ou de l'air. En effet, c'est un matériau qui présente de nombreux avantages : sa disponibilité, son faible coût, son inertie chimique et biologique ainsi que sa photostabilité dans l'air et dans l'eau.

Commercialement, le TiO_2 est disponible sous deux formes cristallines : l'anatase et le rutile. Le rutile est la forme la plus stable tandis que l'anatase est métastable car facilement transformée en rutile à haute température (environ 600°C^{23}). L'anatase possède une largeur de bande interdite de 3,23 eV ($\lambda=388$ nm) et le rutile de 3,02 eV ($\lambda=411$ nm). Le TiO_2 est donc majoritairement activé par les UV mais le rutile absorbe aussi une petite partie du spectre visible. Le rayonnement solaire comprenant environ 3% d'UV, 44% de lumière visible et 53% d'infrarouge, le photocatalyseur est donc actif sous la lumière naturelle. 5% du rayonnement solaire serait utilisé comme source énergétique.

Les deux formes du TiO_2 présentent une activité photocatalytique mais, en général, l'anatase est reconnu pour être plus efficace. En effet, le rutile présenterait une vitesse plus élevée de recombinaison des paires électrons-trous dû à une plus faible capacité à adsorber l'oxygène^{24,25}.

La littérature a également montré que l'association des deux phases serait bénéfique et permettrait d'améliorer l'activité d'un matériau purement anatase ou rutile²⁶. Un des plus performants photocatalyseurs du marché est notamment composé à 70-80% d'anatase et à 20-30% de rutile (P25, Evonik). Ses caractéristiques structurales sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques structurales et texturales de la poudre commerciale P25

Désignation	Surface spécifique	Porosité	Taille des cristallites
P25	50 m ² /g	aucune	20-30 nm

Plusieurs propositions sont données dans la littérature pour expliquer cet accroissement d'activité :

- L'association du rutile à l'anatase permettrait une activation du matériau à la fois dans l'UV et le visible par un effet « d'antenne »^{27,28}.
- Les charges photogénérées pourraient être transférées d'une phase à l'autre c'est-à-dire que les électrons photogénérés de la bande de conduction du rutile seraient déplacés vers celle de l'anatase, et que les trous de la bande de valence de l'anatase seraient transférés vers celle du rutile (Figure 9)^{29,30}. Cela permettrait de séparer spatialement les charges et d'ainsi diminuer les recombinaisons électrons-trous.

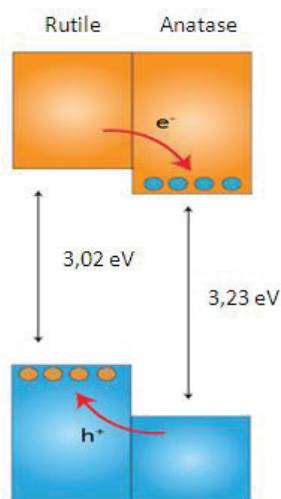


Figure 9. Proposition de mécanisme intervenant dans le transfert de charges entre le rutile et l'anatase²⁹

Sous irradiation lumineuse, le TiO_2 acquiert des propriétés superhydrophiles. Cette superhydrophilie est photo-induite, elle est liée à l'évolution des propriétés de surface du TiO_2 sous l'action des UV. Lors de l'illumination, la liaison Ti-O se coupe et génère d'un côté Ti^{3+} et de l'autre Ti-O^\bullet correspondant respectivement à la génération en surface d'un électron et d'un trou (Figure 10a). En présence d'eau, il en résulte la formation de surfaces hydroxylées induisant une affinité élevée du matériau pour l'eau (Figure 10b).

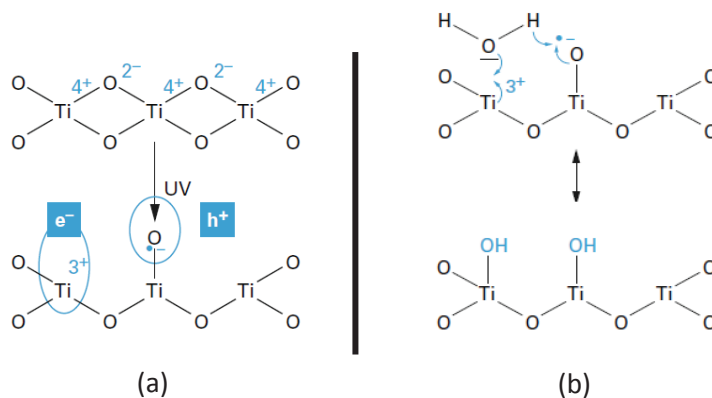


Figure 10. a) et b) Mécanismes de superhydrophilie photo-induite du TiO_2 ³¹

Comme ce procédé est photo-induit, les propriétés superhydrophiles s'estompent lorsque le matériau est de nouveau stocké dans le noir. Ce temps de retour varie de quelques heures à quelques semaines selon les matériaux synthétisés. Il serait fortement influencé par la rugosité des films qui prolongerait le caractère hydrophile par diffusion et piégeage de l'eau à l'intérieur des pores du matériau³².

La mouillabilité des films peut être évaluée par la mesure de l'angle de contact c'est-à-dire la valeur de l'angle (θ) formée entre une goutte d'eau et la surface du support. Le matériau est dit hydrophile si l'angle est inférieur à 90° et hydrophobe s'il est supérieur à 90° (Figure 11). Le terme superhydrophile est attribué pour des angles proches de 0° (entre 0° et 7° ³³).

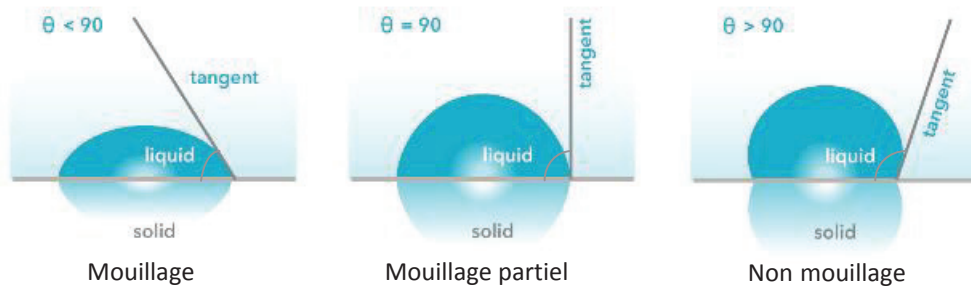


Figure 11. Différents profils d'angle de contact formés par une goutte d'eau sur un solide

TiO₂ possède donc deux propriétés photo-induites : la capacité à dégrader les composés organiques par les réactions photocatalytiques et une mouillabilité élevée des surfaces par l'eau grâce à son caractère superhydrophile.

L'alliance de ces deux propriétés constitue le principe d'autonettoyance. Sous l'action de la lumière solaire, les salissures vont être à la fois oxydées par photocatalyse et éliminées de la surface par formation d'un film d'eau (Figure 12). Les matériaux autonettoyants les plus connus sont les vitrages dont les leaders européens sont Saint Gobain et Pilkington. Les toiles tendues antisalissures commencent aussi à se développer principalement pour des applications extérieures : stores, parasols, toits, tentes... La gare ferroviaire de Motosumiyoshi (Japon) ou encore, plus récemment, le stade Maracãna de Rio de Janeiro (Brésil) sont des exemples d'applications de toits en toiles autonettoyantes (Figure 13). Les peintures et les vernis sont un autre domaine en forte croissance car ils peuvent être appliqués sur de multiples supports : plastiques, aciers, toiles, céramiques...

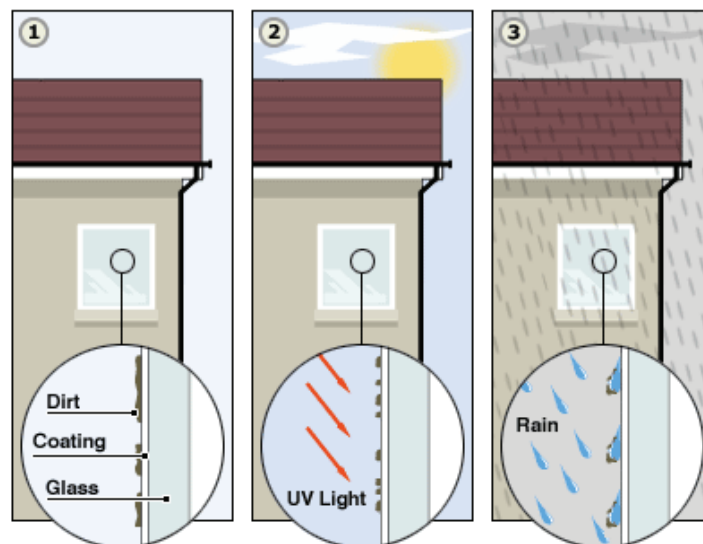


Figure 12. Description des différentes étapes intervenant dans le principe d'autonettoyance



(a) (b)
Figure 13. Exemples d'applications des toiles tendues autonettoyantes : a) gare ferroviaire de Motosumiyoshi et b) stade Maracãna de Rio de Janeiro

2.3 Paramètres physiques influençant l'activité photocatalytique

La cinétique des réactions photocatalytiques est gouvernée principalement par cinq paramètres physiques : la masse en photocatalyseur, la longueur d'onde d'activation, la concentration initiale en polluant, la température et le flux photonique.

- La masse en photocatalyseur :

La vitesse de dégradation des polluants augmente, initialement, proportionnellement à la masse (m) en photocatalyseur. Cependant, il existe une masse optimale au-delà de laquelle l'activité n'évolue plus (Figure 14a). Elle correspond à la quantité maximale de particules nécessaire pour absorber tous les photons émis. Cette valeur dépend de la géométrie du réacteur et du dispositif d'irradiation.

Dans le cas de couches minces, la masse est corrélée aux paramètres d'épaisseur et de densité surfacique en photocatalyseur. Comme précédemment, il existe une valeur limite au-delà de laquelle les photons n'atteignent plus les particules situées au cœur du film et donc n'augmente plus l'activité photocatalytique. Ce principe est illustré par Wu *et al*³⁴ (Figure 15). C'est ainsi que Doucet *et al*³⁵ ont montré qu'un maximum d'absorption (pour $\lambda=365$ nm) est atteint pour un dépôt de 1 mg/cm^2 de TiO_2 P25 (Figure 14b). Dans la littérature, les épaisseurs optimales des revêtements varient selon les matériaux synthétisés et les polluants à dégrader. Elles peuvent aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs microns. Pour Malengreaux *et al*³⁶, le maximum d'efficacité est atteint pour une épaisseur de 80 nm avec des films de TiO_2 synthétisés par sol-gel (dégradation du bleu de méthylène). Jung *et al*³⁷ définissent une épaisseur optimale de 4 μm pour des films TiO_2 déposés par LPMOCVD (low pressure metal organic chemical vapor deposition) pour la dégradation du même composé, le bleu de méthylène.

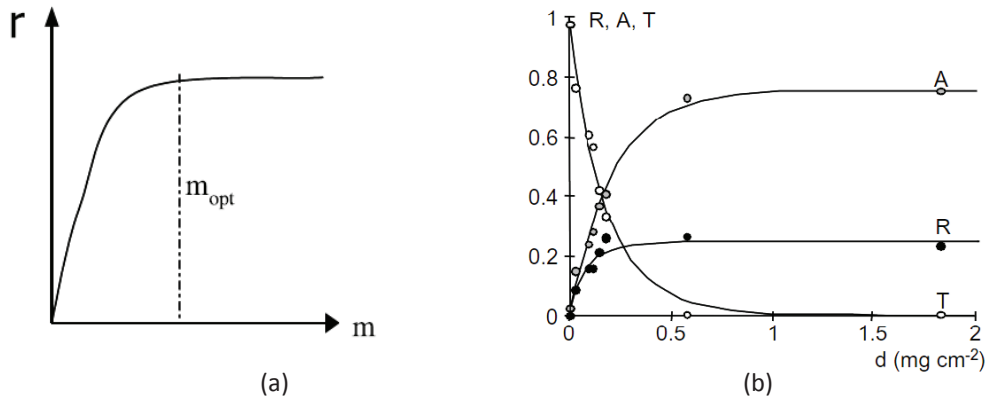


Figure 14. a) Influence de la masse en photocatalyseur (m) sur la vitesse de réaction (r)³⁸. b) Proportion de lumière (365 nm) réfléchi (R), absorbée (A) ou transmise (T) en fonction de la densité surfacique en TiO_2 ³⁵

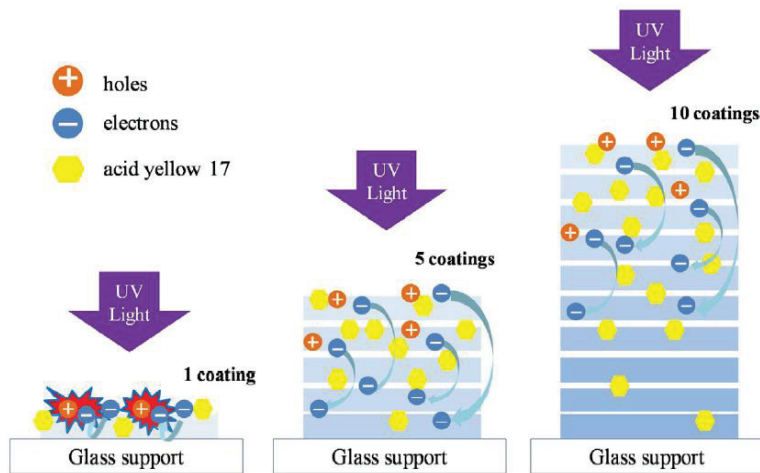


Figure 15. Influence de l'épaisseur des films sur la profondeur de pénétration de la lumière et le transfert de masse du polluant (jaune acide 17) jusqu'aux sites actifs³⁴

- La longueur d'onde d'irradiation :

Pour être activé, le photocatalyseur doit recevoir des photons dont l'énergie est supérieure à sa bande interdite. La vitesse de réaction est donc optimale une fois que la longueur d'onde appliquée correspond au maximum d'absorption des particules (Figure 16).

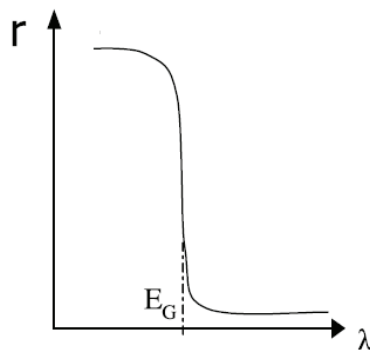


Figure 16. Influence de la longueur d'onde (λ) d'illumination sur la vitesse de réaction (r)³⁸

- La concentration initiale en polluant :

En général, les cinétiques suivent le modèle dit de Langmuir-Hinshelwood qui définit une proportionnalité entre les vitesses de réactions (r) et le taux de recouvrement (θ) des sites actifs du photocatalyseur suivant l'équation suivante :

$$r = k\theta = k [KC / (1+KC)] \quad \text{Éq. 7}$$

k : constante cinétique de dégradation

K : constante d'adsorption propre à l'affinité chimique du polluant avec le photocatalyseur

C : concentration du polluant

Pour de faibles concentrations c'est-à-dire $KC \ll 1$, la vitesse de dégradation est alors proportionnelle à la concentration en polluant ($r = kKC$). A partir d'une certaine valeur ($KC \gg 1$), la vitesse de réaction devient indépendante de la concentration ($r = k$) et atteint un plateau (Figure 17)

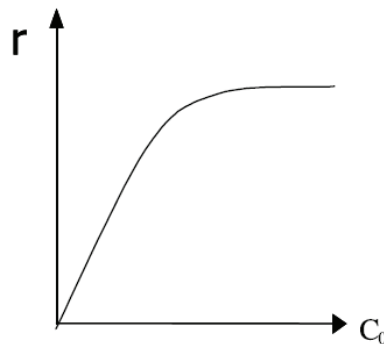


Figure 17. Influence de la concentration initiale (C_0) en polluant sur la vitesse de réaction (r)³⁸

- La température :

En photocatalyse hétérogène, les réactions sont activées par l'énergie lumineuse et non thermique, ce qui permet une utilisation du procédé à température ambiante.

Cependant, une température trop basse, généralement inférieure à 20°C, ne favoriserait pas la désorption des produits de réaction et limiterait donc l'adsorption et la dégradation du polluant initial. De même, une température trop élevée (supérieure à 80°C) augmenterait les recombinaisons des paires électrons-trous et diminuerait l'adsorption des réactifs entraînant ainsi une décroissance des vitesses de réaction³⁹. Le domaine optimal de travail se situerait donc entre 20 et 80°C (Figure 18)³⁸.

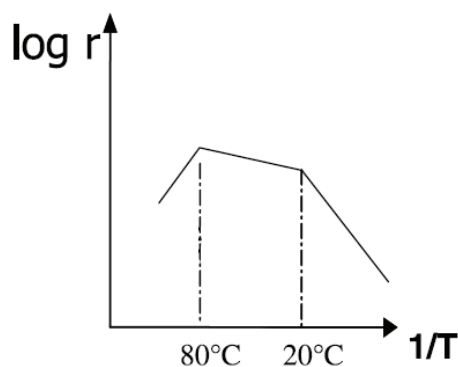


Figure 18. Influence de la température (T) sur la vitesse de réaction (r)³⁸

- Le flux photonique :

La photocatalyse, phénomène photo-induit, va dépendre directement du nombre de photons absorbés. La vitesse de réaction va donc être, initialement, proportionnelle au flux photonique reçu (Φ) (Figure 19). Cependant, au-delà d'une certaine valeur, les paires électrons-trous photogénérées sont tellement nombreuses que leur probabilité de recombinaison augmente conduisant ainsi au ralentissement de l'activité photocatalytique.

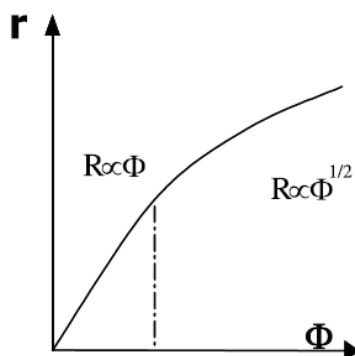


Figure 19. Influence du flux photonique (Φ) sur la vitesse de réaction (r)³⁸

2.4 Tests normalisés pour l'évaluation de l'efficacité photocatalytique

Une grande diversité de tests et de polluants sont utilisés dans la littérature pour caractériser l'activité photocatalytique des matériaux. Deux approches se distinguent :

- La première consiste à étudier la dégradation de composés typiques à l'utilisation du matériau comme les salissures (café⁴⁰, vin⁴¹, suie⁴²), les polluants de l'air (NOx ⁴³, COV ^{44,45}, tabac⁴⁶) ou de l'eau (pesticides⁴⁷, médicaments⁴⁸)
- La seconde consiste à évaluer les performances photocatalytiques en utilisant des polluants « modèles » comme les colorants (bleu de méthylène⁴⁹, méthylorange⁵⁰, rhodamine B⁵¹) ou

certaines composés organiques présentant des cinétiques de dégradation déjà connues et faciles à suivre (acide formique⁵², phénol⁵³).

Cependant, face à l'émergence de la photocatalyse et la mise sur le marché de produits dépolluants ou auto-nettoyants, des tests normés doivent être définis pour pouvoir uniformiser les méthodes et comparer l'efficacité des matériaux.

En France, la commission de normalisation AFNOR B44 propose différentes méthodes de test. Ce sont essentiellement des normes ISO (International Standard Organisation). Les normes ISO sont d'application volontaire, mais les gouvernements nationaux peuvent en faire des exigences réglementaires. Ainsi, deux normes ont été publiées en juin 2013 sur la purification de l'air concernant l'élimination du formaldéhyde (NF ISO 22197-4) et du mercaptan méthylique (NF ISO 22197-5). Dix-huit autres normes, principalement ISO, sont encore en cours d'élaboration et de validation.

Les normes ISO existantes couvrent les domaines de la purification de l'air et de l'eau, de l'autonettoyage, de la photostérilisation et des sources lumineuses adaptées pour les tests. Cependant, six ans après la première publication, les normes ISO sont remises en cause et contestées. Dans cette partie, nous développerons plus particulièrement les méthodes de dépollution de l'air et d'autonettoyage.

La validation des propriétés autonettoyantes se regroupe sous deux normes :

- La première concerne la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène (ISO 10678). C'est un test populaire car il est facile à mettre en œuvre et très visuel. Il suffit de suivre la décoloration de la solution en fonction du temps d'exposition UV (365 nm, 1 mW/cm²) par spectrophotométrie UV/vis (664 nm). Deux mécanismes sont à l'origine de la décoloration : une réaction d'oxydation entre le colorant et les trous photogénérés ou les espèces oxydantes (O₂, O₂⁻, OH[•], HO₂[•]), et une réaction de réduction avec les électrons photogénérés conduisant à la forme réduite (« leuco », LBM) qui est incolore (Éq. 8). La structure du colorant est présentée Figure 20.

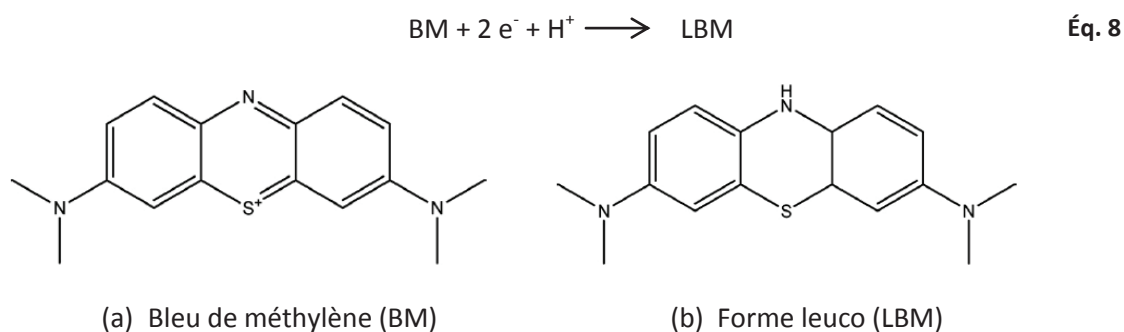


Figure 20. Structure du (a) bleu de méthylène et (b) de sa forme réduite

Cependant, d'autres mécanismes, non photocatalytiques, peuvent induire une décoloration de la solution. Le bleu de méthylène peut être directement activé par la lumière en un état excité (D^{*}) qui va pouvoir injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (SC) (Éq. 9). Il en résulte un radical cation (D^{*+}) instable et capable de se décomposer en produits incolores (Éq. 10).



L'électron injecté va également promouvoir l'activité photocatalytique du semi-conducteur en engendrant des réactions de réduction (O_2). Pour ces raisons, Herrmann²⁰ conclut que l'existence de réactions non catalytiques parallèles devrait conduire au bannissement des tests basés sur la décoloration des colorants.

Mills⁵⁴ présente une critique plus approfondie de la norme ISO et met en avant sa mauvaise reproductibilité. Une des raisons décrite est la différence de pureté entre les colorants mis sur le marché, il n'existe pas de bleu de méthylène standard pour ce test. De plus, le pH adéquat de la solution à utiliser n'est pas précisé dans la norme. Une variation de pH va entraîner une modification de la quantité de bleu de méthylène adsorbé à la surface du semi-conducteur. Il conteste également la forme du réacteur qui ne permet pas une agitation continue du milieu.

Le test au bleu de méthylène apparaît donc comme une bonne technique de « screening » mais présenterait trop d'imperfections pour être établi comme norme.

- La deuxième norme caractérisant l'autonettoyance consiste à déposer un composé organique, l'acide oléique, et à suivre sa dégradation par la mesure de l'angle de contact (ISO 27448). La mouillabilité du matériau, exposé aux UVA, doit progressivement s'accroître, donc l'angle diminuer, avec la décomposition du polluant. C'est un test simple à réaliser et efficace. Cependant, la norme présente quelques lacunes. Elle propose notamment deux méthodes distinctes de dépôt du polluant, une pose manuelle ou par trempage, qui induit ensuite des différences dans l'application du protocole : l'intensité lumineuse à appliquer est de 1 ou 2 mW/cm² suivant la technique employée. Mills *et al*⁵⁵ constatent également que certaines notions sont mal définies ou manquantes comme le temps de trempage du matériau dans la solution d'acide oléique, le taux d'humidité et la température ambiante lors de l'irradiation UV ou, encore, le volume de la goutte d'eau à déposer lors de la mesure de l'angle de contact.

Ainsi, il apparaît que quelques simplifications et précisions rendraient ce test plus reproductible et universel.

Cinq normes ISO réglementent l'efficacité en purification de l'air. Chacune d'elles est consacrée à la dégradation d'un polluant : l'oxyde nitrique (ISO 2297-1), l'acétaldéhyde (ISO 2297-2), le toluène (ISO 2297-3), le formaldéhyde (ISO 2297-4) et le mercaptan méthylique (ISO 22197-5). Pour chaque test, le même système de réacteur est utilisé. Pour déterminer l'activité du photocatalyseur, la concentration en polluant est suivie en fonction du temps d'exposition aux UV. Ces tests sont reconnus comme étant les plus aboutis avec des choix de polluants représentatifs de la pollution intérieure et extérieure. Cependant, ces tests ne sont pas représentatifs de la pollution réelle car un seul polluant à la fois peut être analysé et dans des concentrations trop élevées. De même, les analyses sont réalisées en flux laminaire et non turbulent comme dans l'environnement. Cette méthode est également plus difficile à mettre en place. Elle demande la création et l'installation de

tout un dispositif expérimental allant de la fabrication du réacteur jusqu'à l'achat coûteux d'instruments de mesure capables de détecter des polluants à l'état de traces. De plus, le réacteur décrit dans la norme est valable uniquement pour des matériaux plats tels que les céramiques.

Les normes ISO sont aujourd'hui en cours d'examen et de révision pour le développement de nouvelles normes européennes. Un comité technique est déjà constitué au Comité Européen de Normalisation (CEN/TC 386). Contrairement aux normes ISO, les normes européennes deviennent automatiquement des normes nationales.

Les enjeux futurs sont maintenant d'étendre ces normes aux conditions réelles d'utilisation des matériaux. D'ailleurs, une nouvelle norme française (XP B 44-013) est à l'étude pour développer une enceinte (de 1 m³ minimum) simulant l'air intérieur des bâtiments en combinant plusieurs COV : l'acétone, l'acétaldéhyde, l'heptane et le toluène. Elle a pour objectif final de tester les prototypes ou les produits commerciaux d'épuration d'air.

3 Films photocatalytiques synthétisés par voie sol-gel

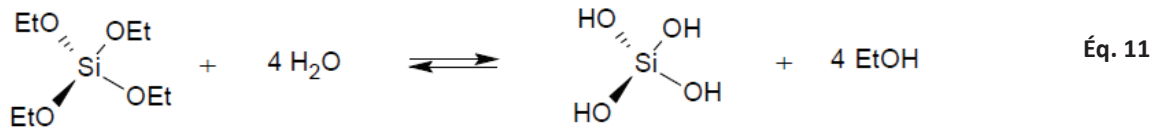
3.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des principales méthodes employées pour la synthèse de matériaux photocatalytiques. Il permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous diverses formes (poudres, films, monolithes). C'est une technique souple qui présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de faibles températures. La préparation de films minces peut s'effectuer sur une large gamme de substrats avec une géométrie variable. De plus, les matériaux obtenus sont homogènes et reproductibles.

3.1.1 Mécanismes réactionnels

La synthèse par voie sol-gel est effectuée à partir d'alcoxydes de formule $[M(OR)_n]_m$ où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . Les réactions chimiques mises en jeu lors de l'élaboration sont des réactions d'hydrolyse-condensation. Celles-ci sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau.

Dans un premier temps, les groupements alcoxy sont hydrolysés, partiellement ou totalement selon les conditions, en groupements $-OH$. Prenons l'exemple du tétraéthoxysilane (TEOS) dans le cas d'une hydrolyse totale (Éq. 11).



L'eau introduite hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanols (Si-OH) et produit de l'éthanol. Les alcoxydes de silicium étant faiblement miscibles à l'eau, un co-solvant (généralement l'alcool parent) est souvent utilisé pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, un catalyseur (un acide ou une base) peut être ajouté.

- En milieu neutre (pH=7), l'hydrolyse se déroule selon le mécanisme suivant (Figure 21):

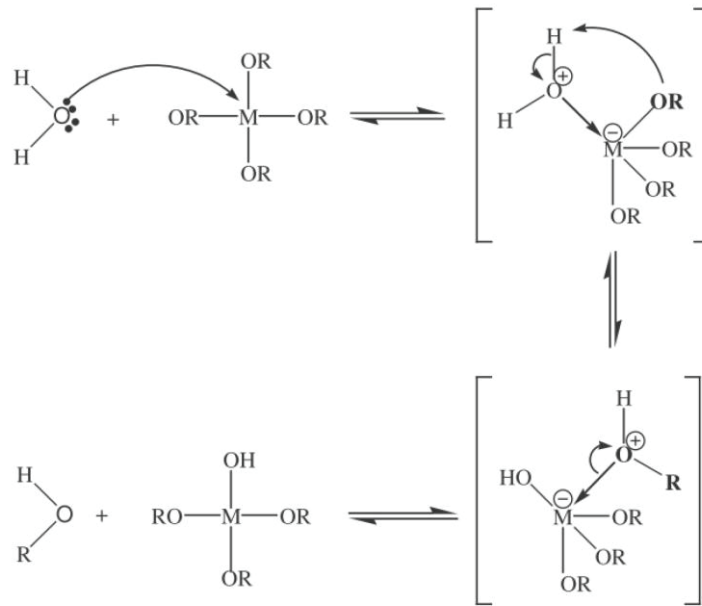


Figure 21. Mécanisme de l'hydrolyse en milieu neutre

La réaction sans catalyseur est lente pour deux raisons. Premièrement, l'eau est un mauvais nucléophile, donc sa capacité à attaquer le silicium est faible. Deuxièmement, le groupement alcoxy est un mauvais groupe partant, donc sa protonation est nécessaire. Mais compte-tenu des conditions de pH, cette protonation est limitée.

- L'ajout d'ions H^+ va donc permettre la formation d'un meilleur groupe partant en protonant un des groupements alcoxy dès le début de la réaction (Figure 22). La réaction d'hydrolyse est donc fortement accélérée en pH acide (Figure 23).



Figure 22. Protonation du précurseur en milieu acide

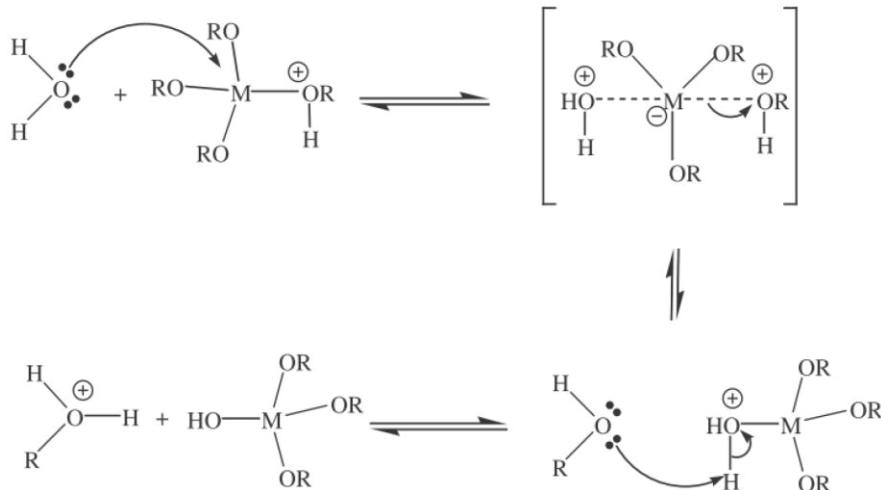


Figure 23. Mécanisme d'hydrolyse en milieu acide

- En milieu basique, c'est l'ion hydroxyde qui se substitue à l'eau comme agent nucléophile dans la réaction du fait de sa plus grande réactivité (Figure 24).

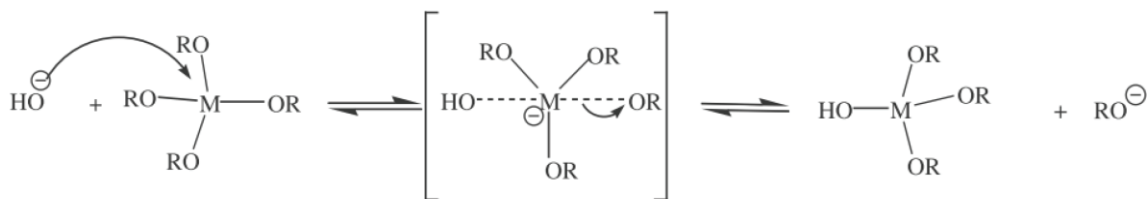
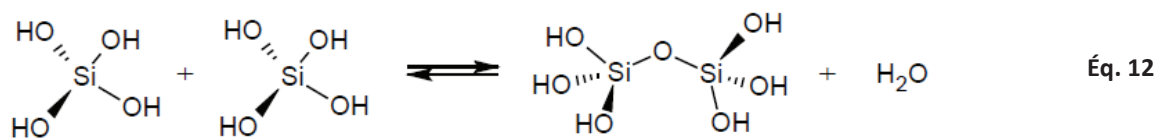
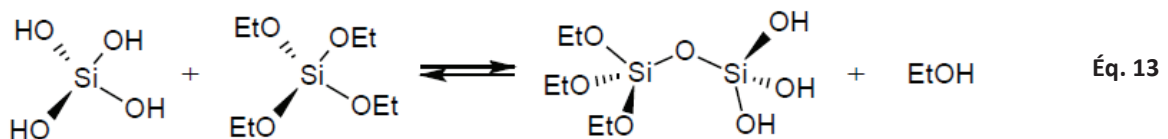


Figure 24. Mécanisme d'hydrolyse en milieu basique

Les groupements silanols vont ensuite pouvoir condenser entre eux et former des ponts siloxanes (Si-O-Si) : c'est la réaction d'oxolation (Éq. 12).



La condensation peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol : c'est la réaction d'alkoxolation (Éq. 13).



L'avancement des réactions de condensation se traduit par la formation d'amas oligomériques plus ou moins ramifiés en suspension dans le solvant de synthèse, c'est à dire un « sol ». Pour jouer sur

les propriétés finales du matériau, il est possible d'ajouter à ce sol d'autres composés comme des molécules organiques ou des nanoparticules, suivant les applications visées.

La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur agrégation. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH. Un pH acide (inférieur à 4) va favoriser les réactions d'hydrolyse et la formation d'espèces constituées de longues chaînes peu ramifiées. A l'inverse, un pH plus basique (entre 4 et 10) va privilégier les réactions de condensation et la formation de particules denses. Pour synthétiser des sols stables, il sera alors préférable de travailler en milieu acide.

Par la suite, les oligomères du sol vont interagir entre eux et se ramifier de plus en plus. La viscosité du milieu augmente alors progressivement et le liquide finit par se figer : c'est la transition sol-gel. L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de traitement du gel, le matériau final prend des formes très différentes (Figure 25) :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces (en étuve par exemple). Il vieillit alors en se contractant, acquérant une certaine dureté : un xérogel est obtenu. Sinon, le solvant peut être évacué dans des conditions supercritiques (contournement du point critique) pour former un gel très peu compact : un aérogel.
- Le sol peut être directement déposé sur un substrat pour former un film mince.
- Les particules en suspension peuvent être récupérées par précipitation et utiliser sous forme de poudre.

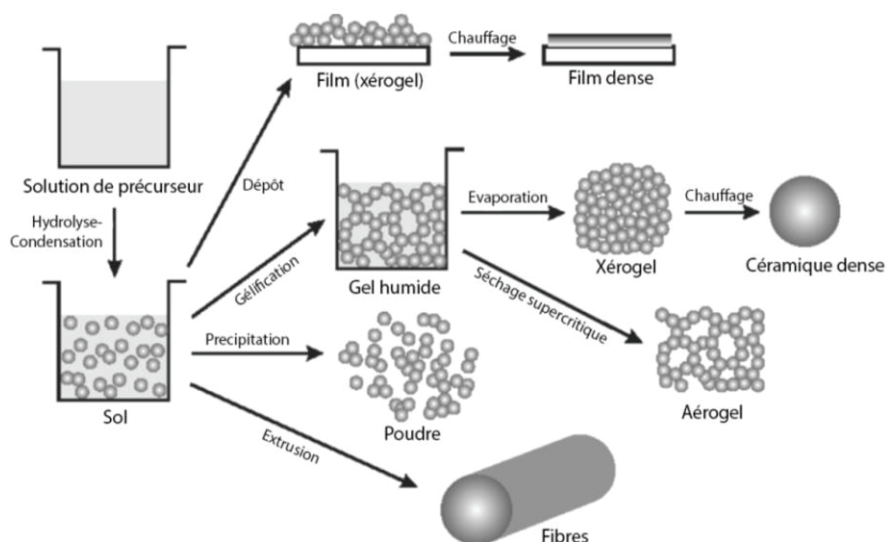


Figure 25. Présentation des différentes étapes du procédé sol-gel permettant de contrôler la morphologie finale du matériau⁵⁶

3.1.2 Matériaux hybrides

La chimie douce mise en œuvre dans le procédé sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein du même matériau, des espèces minérales et organiques et de former ainsi des matériaux hybrides aux propriétés spécifiques.

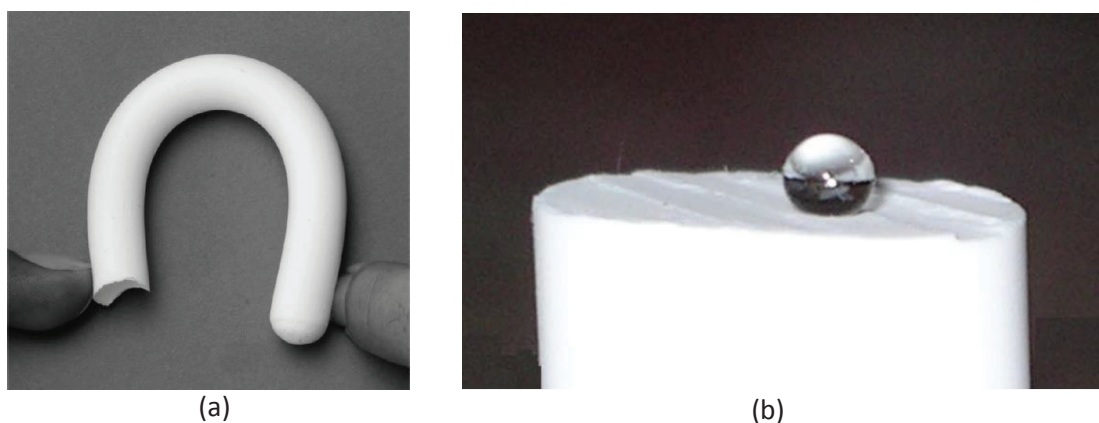
Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcoxysilanes $R'_{(4-x)}Si(OR)_x$ avec $3 > x > 1$. Ces molécules comportent à la fois des fonctions hydrolysables (Si-OR, par exemple -Si-OC₂H₅ ou -Si-OCH₃) qui génèrent un réseau silicaté et des fonctions organiques (Si-R', par exemple -Si-CH₃) qui restent liées de façon covalente au squelette à base de silice. Ces chaînons organiques sont liés au silicium via une liaison Si-C qui est insensible à l'hydrolyse.

Selon sa nature, le groupement organique jouera le rôle de modificateur ou de formateur.

Dans le premier cas, il confère à la silice des propriétés particulières : optique, électrique, chimique, mécanique... Un exemple typique est l'augmentation de la flexibilité des matériaux dès l'insertion de composés organiques dans le réseau inorganique. Nadargi *et al*⁵⁷ montrent notamment que le simple ajout d'un méthyle dans un réseau silicaté par l'utilisation du méthyltriéthoxysilane (MTEOS) comme précurseur permet d'obtenir des aérogels flexibles (Figure 26a). La présence de ce groupement induit également une hydrophobicité du matériau avec un angle de contact de 160° (Figure 26b).

Dans le second cas, le groupement organique est polymérisable (vinyle, époxy, méthacrylate) et une double polymérisation a lieu (organique et inorganique) conduisant à de véritables copolymères organo-minéraux.

La synthèse de matériaux hybrides offre donc toute une gamme de nouvelles possibilités. A présent, il est possible d'associer, par exemple, la souplesse des polymères à la résistance de la silice vis-à-vis du rayonnement UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur.



(a) (b)
Figure 26. Aérogel aux propriétés (a) flexible et (b) hydrophobe⁵⁷

3.1.3 Matériaux poreux

La porosité des matériaux est un paramètre important influençant l'activité photocatalytique. En effet, la présence de pores présente plusieurs intérêts : elle permet à la fois de piéger les polluants et d'accroître la surface d'interaction polluant/photocatalyseur.

La synthèse de films photocatalytiques poreux passe principalement par l'ajout d'un agent structurant. La forme et la taille des pores sont contrôlées par l'addition de molécules organiques amphiphiles comme les tensio-actifs ou les copolymères à bloc. Ceux-ci sont ensuite éliminés afin de libérer les pores générés. Le mécanisme peut être résumé par le schéma suivant (Figure 27) :

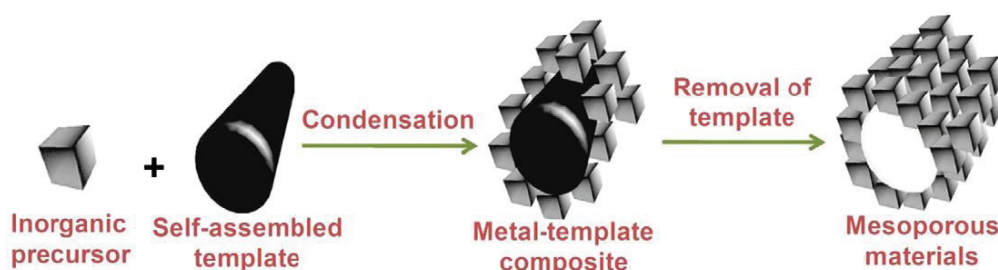


Figure 27. Schéma de synthèse des matériaux poreux⁵⁸

Les principaux surfactants non-ioniques utilisés sont les PEG (polyéthylène glycol)⁵⁹, les Brij⁶⁰, les Triton X⁶¹, les Pluronic⁶² et les Tween⁶³. Suarez *et al*⁶⁴ comparent plusieurs d'entre eux lors de la synthèse de films TiO₂ par voie sol-gel. Les agents porogènes sont directement mélangés au précurseur (isopropoxyde de titane). Les sols sont préparés par catalyse acide et déposés par dip-coating sur des lames en verre. Communément, la présence de tensio-actifs à haut poids moléculaire génère des matériaux plus poreux et plus épais. La taille des pores est définie comme étant dépendante à la fois de la concentration en tensio-actif et de la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour des films possédant une taille de pores équivalents (11 nm), l'utilisation du Brij 58 donne les meilleurs résultats photocatalytiques (dégradation du trichloroéthylène). L'auteur explique que le caractère plus hydrophile de ce matériau faciliterait l'adsorption des polluants.

Les surfactants ioniques comme le CTAB⁶⁵ (bromure de cetyltriméthylammonium) sont aussi employés. Leurs charges permettent d'obtenir de plus fortes interactions avec les précurseurs de titane. Cependant, d'après Zhang *et al*⁶⁶, cette catégorie ne serait pas la plus adaptée à la synthèse de matériaux mésoporeux car elle engendrerait une architecture plus fragile avec moins de flexibilité concernant la taille des pores et l'épaisseur. Généralement, les tensio-actifs ioniques génèrent des pores plus petits et des films plus fins (densification par le traitement thermique).

Une autre voie de synthèse consiste à introduire des agents structurants solides qui seront ensuite sacrifiés pour générer la porosité. Des nanoparticules, des solutions colloïdales ou des matériaux poreux organiques ou inorganiques peuvent être directement insérés. Classiquement, ce sont les billes de silice⁶⁷ ou de polymère (PS⁶⁸, PMMA⁶⁹) qui sont utilisées. Ce procédé permet d'avoir un large choix de forme et de taille de pores. Les matériaux utilisés peuvent être atypiques. Récemment, Chen *et al*⁷⁰ ont généré un réseau poreux à partir d'une mousse polyuréthane (Figure 28a). D'autres films poreux de TiO₂ ont également pu être synthétisés à partir de pétales de roses (Figure 28b)⁷¹.

Cependant, quel que soit l'agent structurant utilisé, la plupart des travaux portent uniquement sur la synthèse de matériaux inorganiques. De même, leur application se fait essentiellement sur des substrats inorganiques car le retrait du surfactant s'effectue en général par un traitement thermique à haute température ($\geq 300^{\circ}\text{C}$), non compatible avec les applications sur substrats organiques. Dans le cas du TiO_2 , la calcination est également une étape nécessaire à la cristallisation des films.

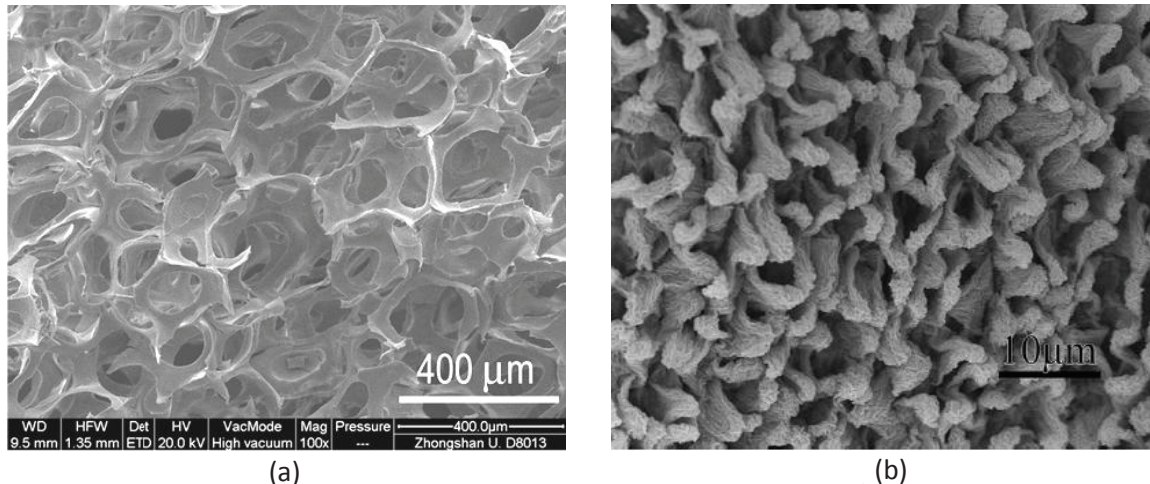


Figure 28. Matériaux poreux préparés à partir (a) d'une mousse polyuréthane⁷⁰ et (b) de pétales de roses⁷¹

3.2 Les films minces à base de TiO_2

Le TiO_2 peut être déposé sous différentes formes. Plusieurs approches sont décrites dans la littérature. Cette partie consiste à faire un bilan des techniques de synthèse existantes et leur possibilité d'applications sur les textiles.

3.2.1 Les sols de TiO_2

La formation de couches minces à partir des sols de TiO_2 peut se résumer en ces différentes étapes :

1. Formulation et hydrolyse des sols : les sols de TiO_2 sont principalement obtenus par catalyse acide d'alcoxydes de titane type $\text{Ti}(\text{OR})_4$ où R est un groupement organique alkyle (éthyle, isopropyle, butyle). Un ligand (acétyl-acétone, acide acétique) est souvent ajouté pour stabiliser le précurseur et contrôler la vitesse d'hydrolyse.
2. Vieillissement du sol : le temps d'attente varie selon les auteurs, il se situe entre 1 heure et 48 heures.
3. Dépôt sur substrat : le procédé sol-gel est adapté à un large choix de méthodes de dépôt : dip-coating, spin-coating, foulardage, racle, pulvérisation...

4. Séchage du film : évaporation du solvant et autres composés volatiles pour la solidification du film. Le séchage est souvent réalisé en étuve à des températures inférieures à 150°C.
5. Traitement thermique : nécessaire à l'élimination des composés organiques, la densification et la cristallisation du réseau inorganique Ti-O-Ti en la phase cristalline désirée.

Ainsi, le dépôt d'un sol de TiO₂ mène à la formation de revêtements amorphes qui nécessitent une étape de calcination pour faire croître les cristaux sur le substrat. Du fait des hautes températures appliquées, les substrats utilisés sont donc principalement inorganiques.

Cependant, il est possible de trouver dans la littérature des applications textiles. Le traitement thermique est alors remplacé par une étape « d'ébullantage » du tissu. Cette technique est principalement utilisée sur les substrats cellulotiques comme le coton. Daoud *et al* la reportent dans plusieurs de leurs publications^{72, 73, 74}. Après séchage et retrait du solvant (80°C < T < 100°C), les substrats cellulotiques sont trempés dans l'eau bouillante pendant 180 minutes afin d'augmenter la cristallinité des films. Ce traitement serait suffisant à la formation de nanoparticules d'anatase d'environ 10 nm mais formerait des films denses et sans porosité (Figure 29). D'autres auteurs ce sont aussi basés sur ce procédé comme Uddin *et al*⁷⁵ et Abidi *et al*⁷⁶.

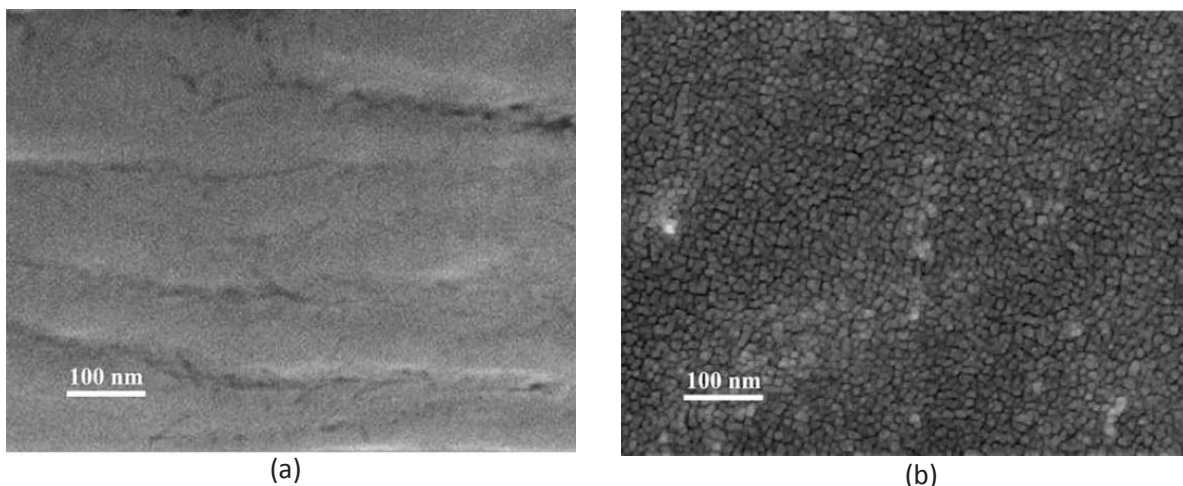


Figure 29. Clichés de microscopie (MEB) de la surface de fibres cellulotiques (a) sans revêtement et (b) recouvert du film de TiO₂ après traitement à l'eau bouillante⁷³

La croissance directe des nanoparticules de titane sur les substrats organiques induit une relative bonne tenue mécanique des films. Cependant, cette technique ne résout pas les problèmes de protection des textiles face aux réactions photocatalytiques ni du maintien de leur flexibilité.

3.2.2 Nanoparticules de TiO₂

La croissance des particules de TiO₂ peut se faire avant le dépôt du sol en réalisant des traitements hydrothermaux ou solvothermaux, suivant le solvant employé. Le sol est placé en autoclave et traité thermiquement à basse température (200°C) et sous pression. Ces synthèses permettent un meilleur contrôle de la taille, la forme et la cristallinité des particules. Une suspension de particules de TiO₂ cristallisées est alors obtenue. Ces solutions sont également disponibles commercialement. Elles

peuvent être appliquées directement sur les supports ou récupérées sous forme de poudre et redispersées. Comme les particules sont déjà formées, le séchage des films se fait à basse température ce qui permet d'utiliser un grand nombre de substrats, inorganiques ou organiques.

Cette technique est largement employée pour la synthèse des textiles photocatalytiques. Les particules de TiO_2 sont déposées sur une grande variété de substrats polymériques.

Zhang *et al*⁷⁷ immergent directement un textile polyamide dans un sol de titane et traitent thermiquement le tout par autoclave (Figure 30a). Cela permettrait d'améliorer l'accroche des particules sur le substrat. Zhiyong *et al* déposent une suspension de particules commerciales (Evonik, P25) sur plusieurs substrats : polyéthylène⁷⁸(Figure 30b), parylène⁷⁹ et un support commercial fluoré⁸⁰ (Tedlar). Les films sont plongés dans une suspension alcoolique de P25 à 10g/L pendant 10 heures avant d'être séchés à 180°C entre 6 ou 10 heures. A. H. Fostier *et al*⁸¹ recouvrent également l'intérieur de bouteilles en PET de P25 pour des applications en décontamination de l'eau. Tan *et al*⁸² comparent les propriétés autonettoyantes d'un coton revêtu soit d'un sol soit d'un hydrosol de TiO_2 . Le sol traité par le procédé hydrothermal possède des nanoparticules d'anatase plus cristallines et plus grosses, 10-15 nm contre 3-5 nm sans le traitement. Le coton recouvert de particules cristallisées serait plus performant par rapport à la dégradation du méthylorange et du vert de malachite.

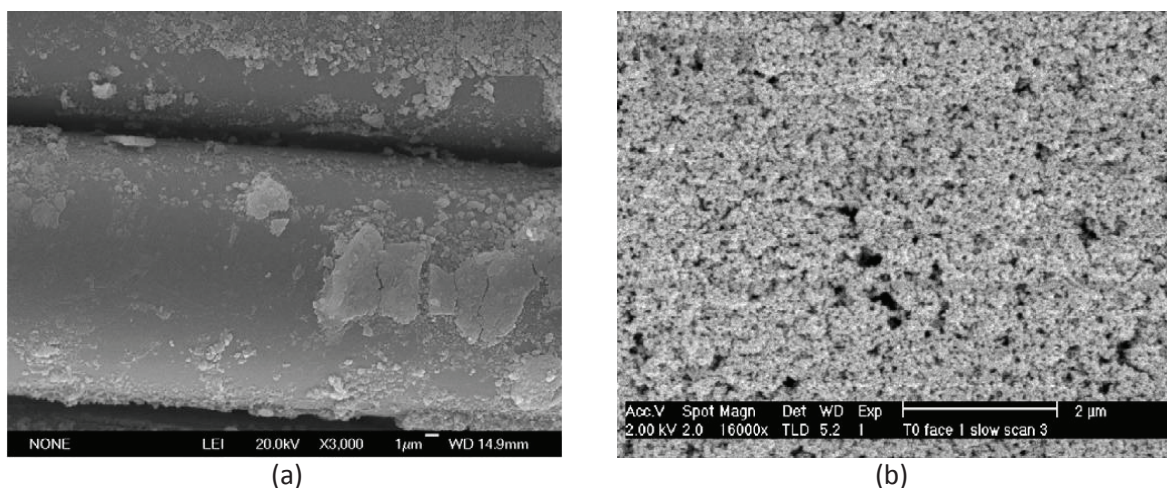


Figure 30. Clichés de microscopie (MEB) de la surface d'un tissu (a) polyamide⁷⁷ et (b) polyéthylène⁷⁸ recouverts de nanoparticules de TiO_2

De façon générale, cette technique est facile à mettre en œuvre mais présente plusieurs désavantages. Tout d'abord, les revêtements possèdent une faible tenue mécanique due à une mauvaise accroche des particules sur les substrats. Généralement, pour augmenter la compatibilité des surfaces, deux approches sont observées. La surface des particules ou du substrat est modifiée c'est-à-dire que des fonctions réactives sont apportées. Meilert *et al*⁸³ greffent sur le coton différents polyacides carboxyliques capables de réagir avec les groupements hydroxyles présents à la fois à la surface du substrat et des particules de titane. Pasqui *et al*⁸⁴ apportent des fonctions amines aux particules de TiO_2 , grâce à l'hydrolyse d'un aminosilane, afin de créer des liaisons covalentes avec un support polyester. Une autre méthode consiste à augmenter le nombre de groupements réactifs à la surface du textile par divers traitements de surface : plasma, corona, UV... Depuis 2003, l'équipe de Kiwi a reporté de nombreux travaux concernant l'amélioration de l'adhésion des nanoparticules de TiO_2 par ces différentes techniques. Une variété de substrats organiques a été étudiée : coton⁸⁵,

polyester^{86,87}, laine/polyamide⁸⁷ ou encore le nylon⁸⁸, pour des applications de dépollution, d'auto-nettoyance ou antibactérien.

Le second inconvénient de cette méthode est l'interaction directe du photocatalyseur avec le substrat polymérique. Pour palier à ce problème, Kasanen *et al*⁸⁹ réalisent une première couche en polyuréthane qui doit à la fois favoriser l'adhésion des particules et protéger le support en polyéthylène. Le plus souvent c'est la silice qui est choisie et donne lieu à la formation de matériaux composites.

3.2.3 Composites TiO₂/SiO₂

Les matériaux composites se développent donc pour allier protection des substrats et cohésion des particules de titane. La silice est majoritairement utilisée pour ses propriétés : inertie chimique, résistance mécanique, résistance aux UV, transparence, facilité de mise en œuvre, faible coût. Sa présence serait également bénéfique pour l'activité photocatalytique. En effet, l'ajout de silice aurait trois impacts majeurs⁹⁰ : l'augmentation de la surface spécifique au voisinage du photocatalyseur, l'accroissement de l'acidité de surface et l'amélioration de la dispersion des particules. L'augmentation du nombre de groupements hydroxyles permettrait d'adsorber plus de polluants et d'augmenter leur concentration près du photocatalyseur⁹¹. Cependant, par la suite, il ne faut pas négliger l'accessibilité de ces polluants aux sites actifs. La présence de groupements -OH renforce également le caractère hydrophile des films qui présentent un angle de contact plus faible et plus persistant dans le noir. Cette meilleure affinité avec l'eau permettrait d'accroître les propriétés autonettoyantes des revêtements⁹².

La silice est introduite principalement de deux manières : sous forme de colloïde ou de sol. Les solutions colloïdales utilisées sont souvent commerciales. Yuranova *et al*⁹³ protègent du coton en insérant des particules de SiO₂ dans un sol de TiO₂. La silice a été achetée (Ludox SM-30) et le titane synthétisé par hydrolyse acide du tétra-isopropoxyde de titane (TTIP). Le film obtenu est majoritairement amorphe. L'activité photocatalytique est déterminée par la décoloration du vin rouge. Le film composite présenterait de meilleurs résultats qu'un film en pur TiO₂. La silice favoriserait l'adsorption du vin et son contact avec le photocatalyseur.

Les sols de silice sont synthétisés majoritairement par l'hydrolyse d'un alcoxy silane type Si(OR)₄ c'est-à-dire que le réseau généré est totalement inorganique. Pakdel *et al*^{90,94} réalisent un revêtement photocatalytique SiO₂/TiO₂ par mélange d'un sol de silice et d'un sol de titane. Chaque sol est synthétisé par hydrolyse acide du TEOS et du TTIP. Avec ce procédé, c'est une matrice mixte qui est formée avec la génération de ponts Si-O-Ti (Figure 31a). Des fibres de laine ou de coton sont enduites et séchées 2 minutes à 120°C (Figure 31b). Les propriétés autonettoyantes sont évaluées en suivant la décoloration de tâches de café et de bleu de méthylène. La présence de la silice permettrait d'augmenter l'activité des matériaux. L'auteur relie cette amélioration à la superhydrophilie des films qui apparaîtrait dès un rapport 1:1 en TiO₂/SiO₂. Mais également aux liaisons Si-O-Ti qui augmenteraient l'acidité de surface. Cependant, un compromis est à trouver pour ne pas bloquer tous les sites actifs du photocatalyseur.

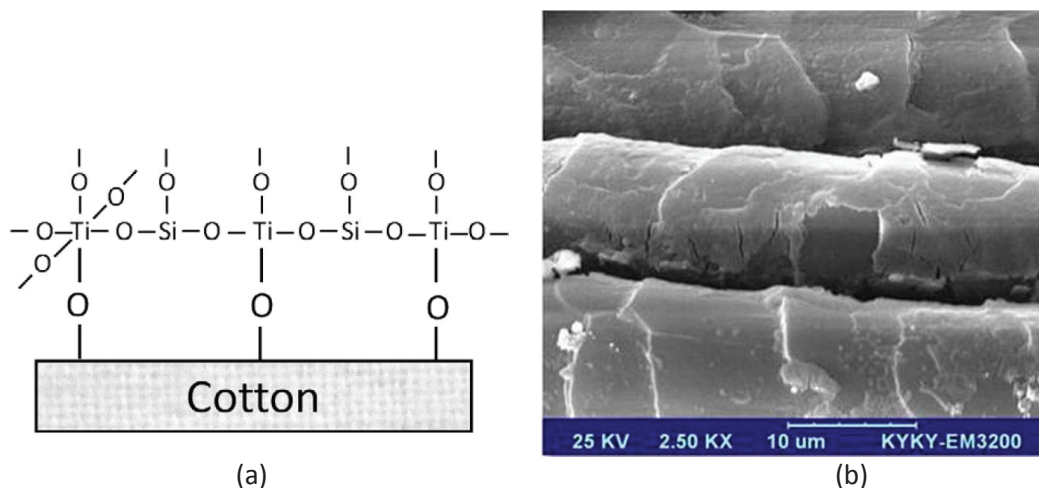


Figure 31. (a) Ponts Si-O-Ti générés à la surface du coton⁹⁰. (b) Fibres de laine enduites par un revêtement composite SiO₂/TiO₂ synthétisé à partir du mélange d'un sol de titane et d'un sol de silice⁹⁴

Une autre voie de synthèse des films composites consiste à insérer des particules de titane déjà cristallisées. Goncalves *et al*⁹⁵ forment une première couche de silice amorphe, protectrice et compatibilisante, autour de fibres cellulosiques. Celles-ci sont ensuite immergées dans une suspension aqueuse de TiO₂ cristallisés. La résistance des fibres face aux réactions photocatalytiques est visible à l'œil nu avec le non jaunissement du matériau même après plusieurs semaines d'exposition à la lumière solaire (Figure 32).

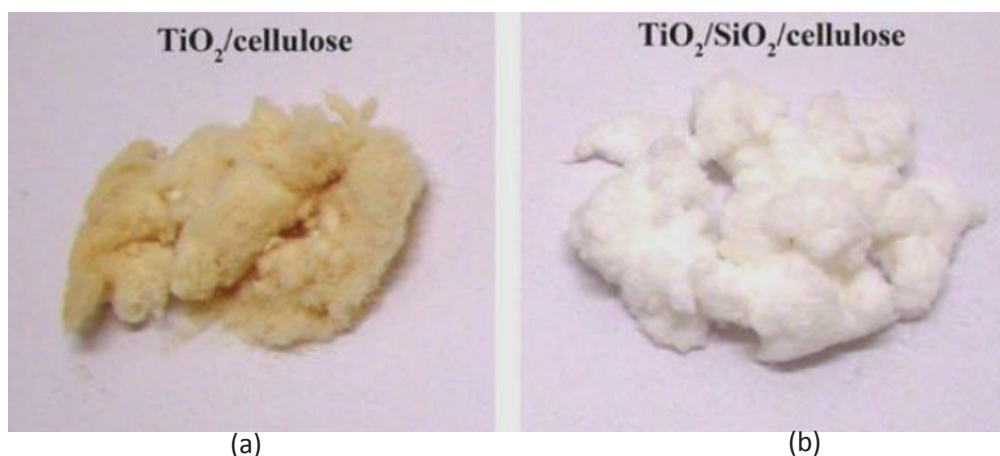


Figure 32. Etat des fibres de cellulose enduites de TiO₂ (a) sans protection ou (b) avec une première couche de silice après plusieurs semaines d'exposition à la lumière solaire⁹⁵

Les particules de titane peuvent être directement ajoutées au sol de silice. Mejia *et al*⁹⁶ synthétisent un sol de silice inorganique et y insèrent des particules commerciales (P25). Un substrat polyester est immergé dans la solution entre 2 et 24 heures avant d'être séché 1 heure à 100°C. L'objectif est de piéger les particules dans la porosité du réseau silicaté (Figure 33a). Ainsi, le P25 serait maintenu dans le film mais resterait actif. La silice sert à la fois de liant entre les particules et le polyester et de matrice protectrice contre la dégradation photocatalytique. Le revêtement obtenu est uniforme et ne présente aucune coloration ou délamination lors des tests de dégradation du méthanol (Figure 33b). L'auteur constate que l'activité photocatalytique est dépendante du temps d'immersion des échantillons. Un temps trop long va générer de plus gros agrégats apparemment responsables de la diminution des performances photocatalytiques. Un maximum d'activité est obtenu après 11 heures de trempage correspondant à la plus petite taille d'agrégat formée. Une bonne reproductibilité des

résultats est constatée sur 6 essais consécutifs de dépollution. Les mêmes travaux ont été menés par l'auteur sur un substrat nylon⁹⁷.

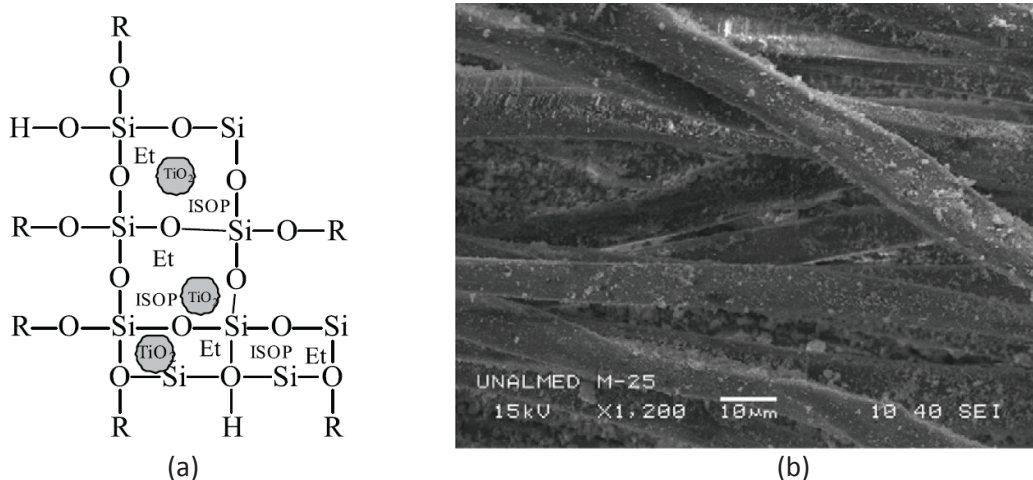


Figure 33. (a) Schématisation du film composite $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. (b) Textile polyester enduit du revêtement composite synthétisé à partir d'un sol de silice inorganique et de particules commerciales de titane⁹⁶

4 Conclusions et voies d'étude

Le projet COMPHOSOL a pour objectifs de réaliser des textiles dépolluants et autonettoyants par la synthèse d'un nouveau vernis photoactif. Cependant, l'utilisation de substrats organiques induit des enjeux supplémentaires. En plus des propriétés photocatalytiques, les films doivent allier la protection des supports, le non relargage du photocatalyseur et la conservation de la souplesse des matériaux. Plusieurs challenges ont ainsi été mis en évidence : comment protéger les supports ? Comment lier les particules aux supports sans perdre leur activité ? Comment insérer et conserver des groupements organiques ? Comment synthétiser un film photoactif à faible température ?

L'étude bibliographique nous a permis de définir les différents mécanismes mis en jeu et les différentes voies de synthèses aujourd'hui proposées dans la littérature. Ainsi, le Laboratoire de Chimie (LC) a choisi de développer un film composite hybride en insérant un photocatalyseur commercial (TiO_2 , P25) dans une matrice de silice. La matrice servira à enrober les nanoparticules pour à la fois les fixer aux supports, éviter leur relargage et protéger les textiles. La matrice a été synthétisée par le procédé sol-gel qui permet de travailler à faible température et d'apporter des groupements organiques au réseau inorganique. L'utilisation d'un photocatalyseur déjà cristallisé et commercial assure l'activité des nanoparticules et une facilité de mise en œuvre. Le projet s'est déroulé en plusieurs étapes. L'optimisation du protocole de synthèse et des propriétés du film s'est d'abord faite sur un support modèle en silicium. La meilleure formulation a ensuite été appliquée aux substrats organiques fournis par les entreprises partenaires. L'activité photocatalytique en phase gazeuse ou aqueuse des matériaux a été étudiée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement (IRCELYON). Les caractérisations physico-chimiques de surface ont été menées par l'entreprise Science et Surface et l'Institut des Sciences Analytiques (ISA). Les tests de photo-vieillesse ont été réalisés à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Enfin, le Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble a procédé aux analyses mécaniques.

Chapitre II

Elaboration des films photocatalytiques et
méthodes de caractérisation

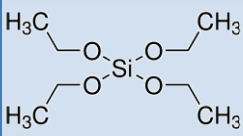
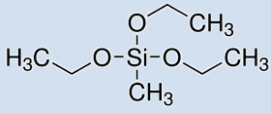
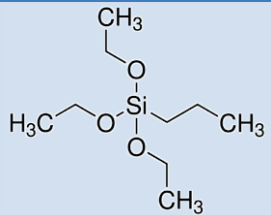
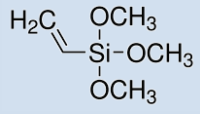
Chapitre II : Elaboration des films photocatalytiques et méthodes de caractérisation

1 Synthèses des films photocatalytiques par voie sol-gel

Afin d'apporter protection, souplesse et photoactivité, nous avons choisi de synthétiser un matériau composite par insertion de nanoparticules de TiO₂ dans une matrice hybride organominérale silicatée.

Le procédé sol-gel nous a permis de travailler sur les propriétés de la matrice en ajoutant, notamment, une partie organique au réseau inorganique. Ainsi, différents précurseurs (Tableau 3) ont été utilisés afin d'obtenir des matrices inorganiques ou hybrides.

Tableau 3. Propriétés des précurseurs

Précurseur	Tétraéthoxysilane (TEOS)	Méthyltriéthoxysilane (MTEOS)	Propyltriéthoxysilane (PTEOS)	Vinyltriméthoxysilane (VTMOS)
Formule				
Masse molaire (g/mol)	208,33	178,34	206,36	148,26
Masse volumique (g/cm ³)	0,934	0,895	0,891	0,971

La synthèse des matériaux s'est divisée en plusieurs étapes : préparation du sol à partir d'alcoxysilanes, dispersion du TiO₂, formulation de la solution photocatalytique et réalisation du revêtement.

Afin d'améliorer l'activité des films, différents traitements ont été étudiés : thermique et lumineux. L'objectif étant d'utiliser la sensibilité des groupements organiques face à la chaleur et au rayonnement UV (dégradation photocatalytique) pour générer des matériaux poreux.

Les différents protocoles sont détaillés dans les parties suivantes.

1.1 Préparations des sols de silice

La stabilité des sols et leur bonne conservation à long terme sont des critères importants. Par conséquent, la synthèse des sols inorganiques ou hybrides a été réalisée en hydrolysant les précurseurs en milieu acide afin de limiter les réactions de condensation.

1.1.1 Sol inorganique

Le sol inorganique est synthétisé par l'hydrolyse en milieu acide du tétraéthoxysilane (TEOS). 1 mole de précurseur est ajoutée à une solution composée de 3 moles d'eau acidifiée ($\text{pH} = 2,5$; HCl) et de 3 moles d'éthanol. Le mélange est laissé une nuit sous vive agitation, à température ambiante. Le sol est ensuite stocké à -24°C . Dans ces conditions, le sol présente un extrait sec de 18% en masse.

1.1.2 Sols hybrides

Afin d'introduire une partie organique au réseau silicaté, des alcoxy-silanes fonctionnels supportant des groupements organiques, introduits via des liaisons Si-C non hydrolysables, ont été utilisés. Les fonctionnalités apportées peuvent être variables.

1.1.2.1 Différentes techniques de synthèse

Le plus petit groupement organique qui peut être apporté au réseau silicaté est le groupe méthyle. Les groupements méthyles sont introduits par l'utilisation du méthyltriéthoxysilane (MTEOS) comme précurseur. Plusieurs méthodes de synthèse existent pour produire un sol hybride méthylé.

- Méthode 1 : « par simple hydrolyse en milieu acide »

Cette méthode se réfère au protocole déjà employé pour la synthèse de sols inorganiques.

- Méthode 2 : « chauffage et distillation »

1 mole de précurseur est hydrolysé par 14 moles d'eau acidifiée ($\text{pH} = 3,8$; HCl). La solution est laissée toute la nuit sous agitation vigoureuse, à température ambiante.

L'alcool généré pendant l'étape d'hydrolyse du précurseur est ensuite retiré par distillation à 130°C (température du bain). Le chauffage est arrêté au blanchiment de la solution correspondant à la démixtion entre la phase aqueuse et le sol de silice hydrophobe. De l'eau est ajoutée pour refroidir le système et accentuer la séparation de phase. La phase aqueuse est éliminée. Les dernières traces d'eau sont extraites par ajout d'éther dans le milieu. Deux rinçages à l'eau sont réalisés pour retirer

les traces d'HCl restées piégées dans le sol. Une partie de l'éther est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif et remplacée par de l'éthanol, le solvant final. Les dernières traces d'éther sont éliminées par une nouvelle évaporation sous vide. Le sol obtenu est stocké à -24°C. Il possède, dans ces conditions, un extrait sec de 34% en masse.

- Méthode 3 : « chauffage à reflux »

1 mole de précurseur est hydrolysé par 14 moles d'eau acidifiée (pH = 3,5 ; HCl). La solution est alors laissée chauffer à reflux à 120°C pendant 18 heures. L'alcool généré par l'étape d'hydrolyse est ensuite retiré par évaporation sous vide. Ceci entraîne une séparation de phase entre le sol hydrophobe et l'eau. L'eau est retirée. Les dernières gouttes sont extraites par addition d'éther. L'éther est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Le sol est alors redispersé dans l'éthanol, le solvant final. Le sol est conservé à -24°C. Dans ces conditions, l'extrait sec du sol est de 30% en masse.

- Méthode 4 : « hydrolyse par un acide faible »

Le sol de silice est préparé en hydrolysant du MTEOS par de l'eau acidifiée préparée avec de l'acide citrique (10 g/L). L'acide citrique étant un triacide faible, les réactions de condensation seront alors plus favorisées qu'avec un acide fort. Le rapport molaire eau/précurseur est de 12/1. La solution est chauffée une nuit à 35°C. L'alcool généré par l'étape d'hydrolyse est retiré par évaporation sous vide. La phase aqueuse est éliminée par séparation de phase après ajout d'éther. Plusieurs lavages à l'eau sont réalisés pour éliminer les traces d'acide citrique restées bloquées dans le sol. Puis, l'éther est évaporé sous vide et remplacé par de l'éthanol, le solvant final. Le sol est conservé à -24°C et possède un extrait sec de 31% massique.

1.1.2.2 Différents groupements organiques

Nous avons choisi de faire varier la taille des groupements organiques afin d'étudier l'impact de la longueur de la chaîne sur la structuration du revêtement et sa photoactivité. En plus du méthyle, des sols propylés et vinylés ont été synthétisés.

- Groupements propyles :

La synthèse de ce sol est réalisée dans les mêmes conditions et proportions que celles décrites précédemment pour la méthode 2. Pour incorporer des groupements propyles, c'est le propyltriéthoxysilane (PTEOS) qui a été utilisé comme précurseur. L'extrait sec du sol obtenu est de 28% en masse.

- Groupements vinyles :

Le vinyltriméthoxysilane (VTMOS) a été utilisé comme précurseur. Pour préserver la double liaison, nous avons choisi une méthode sans étape de chauffage. Afin d'obtenir un taux de condensation élevé du sol sans chauffer, nous avons choisi d'utiliser la méthode 4 qui acidifie le milieu par l'acide citrique, à la place de l'acide chlorhydrique. L'extrait sec du sol synthétisé est de 31% massique.

Les méthodes de synthèse des différents sols sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Méthodes de synthèse des différents sols

Méthodes de synthèse	TEOS	MTEOS	PTEOS	VTEOS
Méthode 1 : Simple hydrolyse en milieu acide	X	X		
Méthode 2 : Chauffage et distillation		X	X	
Méthode 3 : Chauffage à reflux		X		
Méthode 4 : Hydrolyse par un acide faible		X		X

1.2 Préparation des films composites photocatalytiques

L'objectif étant de réaliser des matériaux composites à partir de nanoparticules de TiO_2 et de sols silicatés, nous nous sommes intéressés à la dispersabilité du photocatalyseur dans nos sols.

Afin d'obtenir une meilleure dispersion du dioxyde de titane dans le sol, une pâte est préparée en mélangeant du TiO_2 commercial (P25, Evonik) avec un dispersant, comme par exemple l'acide acétique. En effet, les groupements carboxyliques présentent une forte affinité pour la surface du TiO_2 et permettent une accroche efficace. La pâte est ensuite dispersée dans l'éthanol par sonication (sonde) durant 1 minute (amplitude=30). Le rapport massique en TiO_2 /acide acétique/éthanol est de 1 : 0,8 : 6,4. Le sol silicaté est ensuite ajouté à la dispersion de TiO_2 . La masse de sol est ajustée en fonction des extraits secs des préparations afin d'obtenir une solution finale composée à 10% massique en silice et à 10% massique en TiO_2 . La solution est de nouveau soniquée 1 minute avant d'être déposée.

Les supports ont été lavés avant enduction. Le silicium a été trempé successivement dans plusieurs bains : acétone/détergent (TFD4)/eau/éthanol. Les substrats textiles ont été nettoyés par lessivage de leur surface à l'éthanol.

Des échantillons de 9 cm^2 ont été enduits par dip-coating (50 mm/min). Des surfaces plus importantes (format A4) ont pu être revêtues par pulvérisation (pistolet à peinture, Meiji fs-g05r) ou foulardage (réalisé à l'IFTH, $v=1 \text{ m/min}$, $P=1 \text{ bar}$). Les supports ont ensuite été séchés en étuve à 120°C pendant 20 heures.

1.3 Traitements des films

Afin de stabiliser le matériau final (microstructure, élimination de résidus organiques), il est nécessaire de faire subir un traitement au film composite. Deux post-traitements ont été étudiés :

- Thermique : les dépôts sont séchés à 120°C ou 200°C pendant 20 heures ou 7 jours.
- Lumineux : les films sont irradiés sous UV après séchage. Ils sont immergés dans l'eau et placés dans une chambre d'irradiation (Bio-link, Fisher Scientific, LxPxH = 260x330x145 mm) composée de 6 lampes de longueur d'onde de 254 nm ou 365 nm. Les échantillons sont exposés pendant différents temps à une intensité lumineuse de 5 mW/cm².

2 Méthodes de caractérisation

Les caractérisations ont été réalisées soit directement sur les supports enduits, soit à partir de poudre. Celle-ci a été obtenue en séchant une partie des solutions photocatalytiques pendant 20 heures à 120°C. Le traitement lumineux appliqué sur la poudre a été le même que celui des films.

2.1 Caractérisations structurales et chimiques des films

Afin de caractériser la microstructure des films composites et faire le lien entre la structure et les propriétés physicochimiques (photocatalyse, mécaniques, optiques), un certain nombre de méthodes de caractérisations complémentaires ont été mises en œuvre.

2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface des échantillons ou de leur coupe. C'est une technique qualitative qui renseigne sur l'homogénéité, la morphologie et l'épaisseur des dépôts. La réalisation de coupe sur les textiles a nécessité une préparation spécifique des échantillons : les tissus ont d'abord été enrobés par une résine puis polis avant d'être analysés.

Les clichés obtenus ont été réalisés sur un appareil FEI Quanta 250FEG équipé d'un détecteur SDD Bruker. Aucune métallisation n'a été nécessaire. Les paramètres de travail ont été les suivants (Tableau 5) :

Tableau 5. Conditions expérimentales des analyses MEB

Tension d'accélération	15 kV
Distance de travail	4-7 mm
Agrandissement	x 30 000 à 100 000

2.1.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface. Elle est fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un échantillon (Figure 34). C'est une méthode indirecte, elle ne donne pas directement accès aux paramètres physiques de l'échantillon. Pour décrire les données ellipsométriques, il est nécessaire de réaliser des modélisations et de les confronter aux spectres obtenus. Cette technique présente l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre et d'être non destructive. Elle permet, principalement, de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction de couches minces.

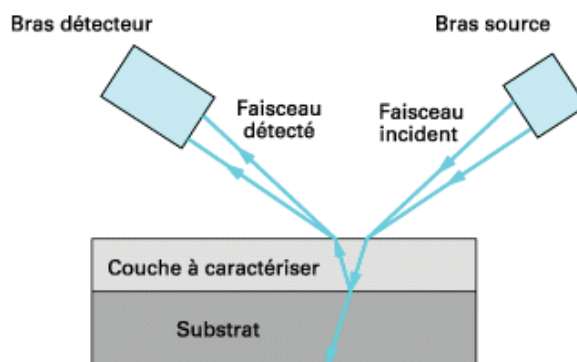


Figure 34. Principe des mesures ellipsométriques

Cependant, l'ellipsométrie n'est pas adaptée à tous les matériaux. La précision des mesures est moindre avec des échantillons non idéaux. Une surface rugueuse génère une diffusion du faisceau réfléchi provoquant la perte d'une partie de la lumière. Les irrégularités de planéité, les inhomogénéités de composition ou en épaisseur sont également responsables de la mauvaise qualité des mesures.

L'ellipsomètre utilisé pour nos mesures est un Sopra GES-5E composé d'une lampe xénon (75 W). Les acquisitions ont été réalisées avec un angle d'incidence de 60° et le détecteur placé à 45° . Le traitement des données s'est fait par le logiciel Winelli avec insertion dans la méthode d'analyse d'un modèle de Lorentz simulant une absorption à 320 nm.

2.1.3 Spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS)

Au cours d'une analyse XPS, des photons sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons qui sont ensuite collectés et classés par un analyseur. La technique XPS est une méthode physique d'analyse chimique qui permet d'avoir des informations qualitatives et semi-quantitatives : qualitatives car elle renseigne sur les éléments présents en surface (sauf H et He) et leurs environnements chimiques ; et semi-quantitatives car elle renseigne sur les proportions relatives de chaque élément ainsi que des fonctions chimiques. C'est une technique d'analyse de surface dont la profondeur d'information est de quelques dizaines de nanomètres.

Pour notre projet, il a été intéressant de suivre la variation des paramètres suivants :

- La variation des pourcentages atomiques (dont le rapport Ti/Si)
- L'environnement chimique de l'oxygène (dont O-Ti et O-Si)
- L'environnement chimique du carbone
- L'environnement chimique du silicium
- L'environnement chimique du titane

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre PHI Quantera SXM équipé d'une source monochromatique d'aluminium (Al K α = 1486.6 eV). La calibration des spectres XPS a été réalisée sur le pic Ti2p_{3/2}⁹⁸.

2.1.4 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La technique ToF-SIMS est une méthode physique donnant des informations sur la composition chimique de surface. Suite à un bombardement d'ions primaires, les ions atomiques et moléculaires émis par le matériau vont être récupérés et séparés en fonction de leur m/z (analyse en masse). Les spectres obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction de leur masse. C'est une technique d'analyse d'extrême surface dont la profondeur d'information correspond aux premières monocouches atomiques. Elle est plus sensible que l'XPS et a une limite de détection plus basse (ppm voire ppb). Cette technique d'analyse donne une information moléculaire mais reste difficile à quantifier.

L'intérêt de cette analyse est d'apporter des informations complémentaires à celles observées par XPS c'est-à-dire :

- Une analyse plus en extrême surface
- Une identification plus aisée des fragments moléculaires pour suivre en particulier l'évolution de la partie organique de la matrice hybride
- Une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents en surface

Les mesures ToF-SIMS ont été réalisées sur un instrument Physical Electronics TRIFT III ToFSIMS composé d'une source pulsée d'ions primaires Au⁺ possédant une énergie de 22 keV.

2.1.5 Spectroscopie RMN

C'est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN). Lorsqu'ils sont soumis à un

rayonnement électromagnétique, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. En phase liquide ou solide, la RMN permet d'avoir des informations sur la composition chimique et la structuration des matériaux.

Dans notre cas, la RMN va nous permettre de connaître l'environnement chimique du silicium et de déterminer les liaisons formées. Il est ainsi possible de suivre l'évolution du réseau inorganique Si-O-Si et du groupement organique. La notation conventionnelle pour décrire les spectres de silicium est la suivante : T^n dans lequel T représente l'atome de silicium et n le nombre d'atomes d'oxygène pontant. Les différentes liaisons et leur dénomination sont représentées dans la Figure 35. En l'absence de groupements organiques dans la matrice, le terme T est remplacé par Q. Dans ce cas, le silicium peut former jusqu'à 4 ponts Si-O-Si et se dénommer Q^4 .

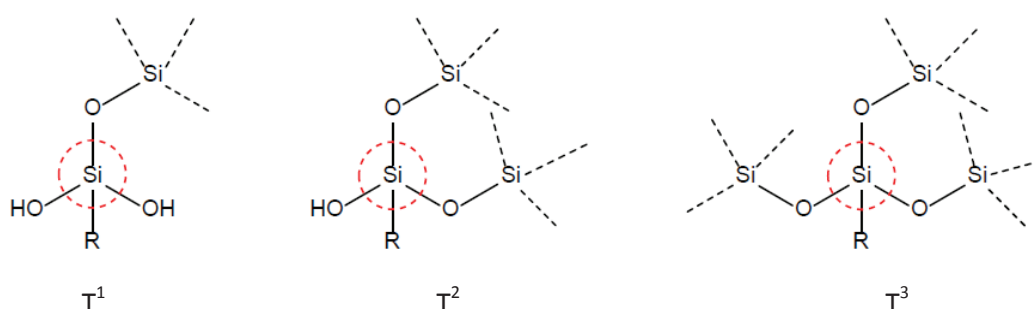


Figure 35. Représentation des différents types de liaisons possibles du silicium (R = groupement organique)

Les analyses de RMN liquide du ^{29}Si ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker DRX400 à température ambiante. Les mesures du silicium 29 (79.49 MHz) ont été enregistrées en utilisant une durée d'impulsion de 8 μs et un délai de recyclage de 5s. Les échantillons ont été placés dans un tube de 5 mm de diamètre contenant un capillaire de 1 mm rempli d'acétone deutéré (D6) et de la référence Tétraméthylsilane (TMS). 128 scans ont été accumulés pour chaque échantillon.

Le taux de condensation (T_c) du sol de silice peut ainsi être défini par l'équation suivante (Éq. 14) :

$$T_c = \frac{0,5 (\text{aire } T^1) + 1,0 (\text{aire } T^2) + 1,5 (\text{aire } T^3)}{1,5} \quad \text{Éq. 14}$$

Les spectres en RMN du solide ont été enregistrés sur la poudre avec un spectromètre 500MHz WB Avance III Bruker équipé d'une sonde DVT 4mm. Les fréquences de résonance sont de 500,16 MHz pour le ^1H et de 99.36 MHz pour le ^{29}Si . La vitesse de rotation à l'angle magique est de 10 KHz. L'analyse a été réalisée par excitation directe avec découplage proton (découplage spinal 80KHz) avec un délai de relaxation de 300 s et un nombre de scans de 200.

2.1.6 Analyses par ICP

L'ICP (Inductively Coupled Plasma) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Elle consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma. Lorsque les électrons des atomes excités retournent à l'état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément.

Avant analyse, l'échantillon doit être dissout. Dans notre cas, les films ont été mis en solution par attaque acide en bombe ($H_2SO_4 + HNO_3 + HF$) et chauffage en étuve à 150 °C pendant 12 heures.

Le dosage de l'élément Ti s'est fait par ICP-OES (Optical Emission Spectrometry). Les mesures ont été réalisées sur un appareil « Activa » de marque Jobin Yvon. Celui-ci permet de couvrir un domaine spectral allant de 160 nm à 800 nm.

2.2 Caractérisations de l'activité photocatalytique et autonettoyante des films

L'activité des films photocatalytiques a été évaluée en suivant la dégradation de polluants en phase aqueuse et en phase gazeuse. Les différents protocoles et polluants étudiés sont décrits dans la partie suivante.

2.2.1 Tests en phase aqueuse : dégradation de l'acide formique et du bleu de méthylène

Les tests de dégradation en phase aqueuse ont été réalisés dans un réacteur en Pyrex de 90 mL présentant une fenêtre optique de 4,5 cm de diamètre. Les expériences ont été effectuées en utilisant une lampe HPK (Philips, 125 W) et un système de réfrigération pour éviter la surchauffe de la lampe. Une cuve à eau équipée de filtres optiques est positionnée devant la lampe pour prévenir tout échauffement de la solution et permettre de sélectionner les longueurs d'onde émises. Deux filtres optiques ont pu être utilisés : Pyrex ou 0.52. Le filtre Pyrex coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à 290 nm et le filtre 0.52 celles en dessous de 340 nm. Les intensités lumineuses ont été mesurées par un radiomètre (VLX-3W, UVItec) équipé de détecteur à 365 nm et à 312 nm.

Les échantillons à tester ont été placés à l'intérieur du réacteur à 1 cm de son fond, le réacteur étant lui-même positionné au-dessus de la lampe UV et de la cuve à eau. Le schéma du montage est représenté en Figure 36. Les substrats de 9 cm² ont été immergés dans une solution aqueuse de polluant à dégrader. Le système a été laissé dans le noir pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Au temps t_0 , la solution a été irradiée et des prélèvements (0,3 mL) ont été réalisés toutes les 30 min. Les tests de dégradation photocatalytique ont été menés à température ambiante (20°C).

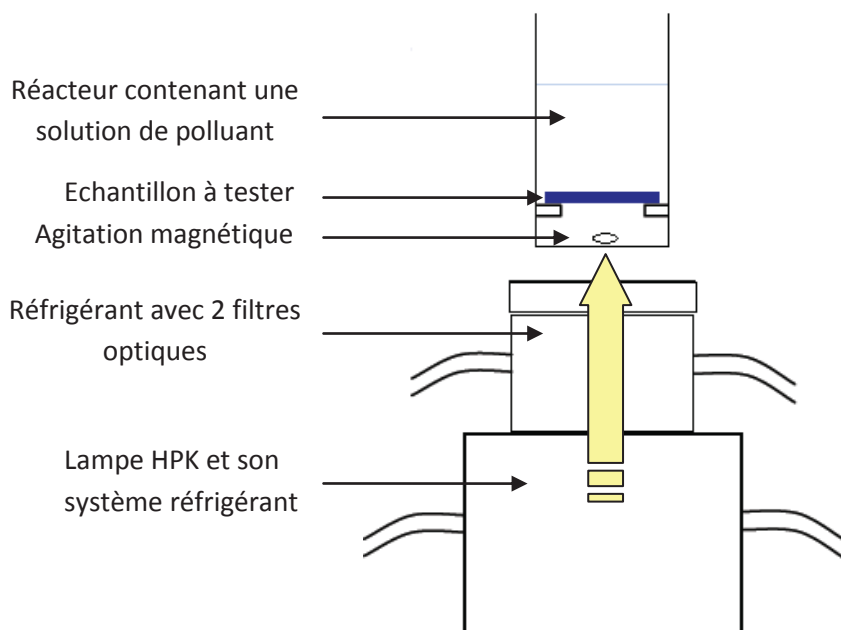


Figure 36. Dispositif expérimental des tests en eau

- Dégradation de l'acide formique (AF) :

Une solution aqueuse de 30 mL d'AF à une concentration de 50 ppm ($1086 \mu\text{mol/L}$) a été introduite dans le photoréacteur. Les filtres Pyrex ont été utilisés pour ces expériences. L'échantillon a été exposé aux intensités lumineuses suivantes : 10 mW/cm^2 à 365 nm et 3 mW/cm^2 à 312 nm. La dégradation de l'acide formique au cours du temps d'irradiation a été suivie par chromatographie ionique en phase liquide. Cette technique est mise en œuvre pour la séparation des espèces ioniques ou polaires, organiques ou inorganiques. La phase mobile est constituée d'un milieu ionique et la phase stationnaire est un solide jouant le rôle d'échangeur d'ions.

Dans notre étude, le système de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) comprend une pompe Varian Prostar 410 et un détecteur à barrette photodiode UV Varian Prostar 325 ajusté à 210 nm. Une colonne échangeuse de cations H^+ (Sarasep CAR-H 7,8 mm x 300 mm), efficace pour la séparation des acides organiques et des alcools, a été utilisée. Une solution d'acide sulfurique (5 mM) a été choisie comme phase mobile avec un débit de 0,7 mL/min. Le volume d'échantillon injecté a été fixé à 20 μL .

- Dégradation du bleu de méthylène (BM):

Les mesures ont été menées suivant la norme ISO 10678. L'échantillon a été placé dans 35 mL d'une solution de BM à $10 \mu\text{mol/L}$. Les filtres 0.52 ont été utilisés pour ces expériences. Les intensités lumineuses de travail ont été fixées à 1 ou 10 mW/cm^2 à 365 nm. La décoloration du milieu est contrôlée par spectroscopie UV/visible. Cette méthode est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Une partie du rayonnement

sera donc absorbée et une autre transmise. Le spectrophotomètre compare ainsi l'intensité lumineuse passant à travers l'échantillon à celle d'une référence. Le spectre obtenu permet de représenter l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette technique d'analyse est souvent utilisée pour déterminer la concentration d'un produit par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (Éq. 15):

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.c \quad \text{Éq. 15}$$

Avec A : Absorbance ; I_0 : intensité transmise ; I : intensité incidente ; ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mol/cm) ; l : épaisseur de la cuve (cm) ; c : concentration de la solution (mol/L).

La décoloration du BM a été suivie à 664 nm par un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda45. Les spectres ont été enregistrés de 800 à 200 nm avec un intervalle de données de 1 nm et une vitesse de scan de 240 nm/min.

Dans le cas de l'acide formique, les cinétiques de dégradation ont été déterminées en suivant l'évolution de l'aire du pic en fonction du temps d'exposition UV. Pour le bleu de méthylène, nous avons suivi l'absorbance du pic à 664 nm en fonction du temps d'irradiation. L'établissement de courbes d'étalonnage a permis de relier l'aire ou l'absorbance du pic à la concentration en polluant. Les vitesses de dégradation ont été calculées à partir de la pente des courbes représentant la concentration en polluant en fonction du temps d'irradiation.

2.2.2 Angle de contact

Le caractère superhydrophile des films peut être déterminé par des mesures d'angle de contact. Celles-ci rendent compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

L'appareil utilisé est un Contact Angle Meter Digidrop GBX. La Figure 37 décrit son principe de fonctionnement. Celui-ci est muni d'une source de lumière (1) et d'une caméra (2) permettant de filmer et photographier la goutte de liquide (3). L'angle de contact est mesuré à l'aide du logiciel Windrop ++ (4). La goutte d'eau distillée (10 μ L) est déposée automatiquement sur le solide (5) à l'aide d'une microseringue (6).

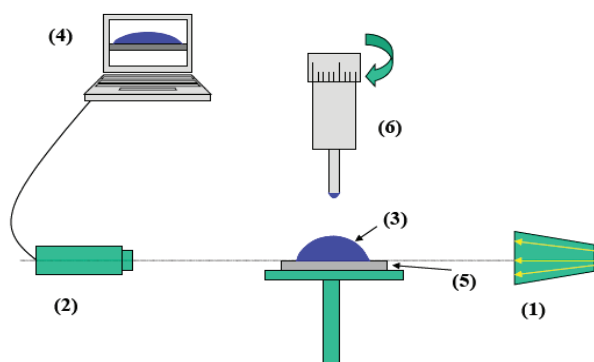


Figure 37. Dispositif de détermination des angles de contact

2.2.3 Tests en phase gazeuse : dégradation du toluène

Le montage utilisé correspond à celui décrit dans la norme ISO 2297-3. Celui-ci est illustré par la Figure 38. Une lampe UVA (1) est utilisée pour illuminer, à travers une vitre de Pyrex (2), l'échantillon (3) de dimensions 5 cm x 10 cm. Le polluant (4), le toluène, est mélangé à de l'air (5), humidifié à 50% (25°C) par l'utilisation d'une bouteille de Drechsel (6). Le débit des différents gaz est contrôlé par des régulateurs de débit massique (7). Les flux de gaz en entrée ou en sortie sont analysés par raccord des valves d'échantillonnage au système analytique (8).

Le réacteur a été construit dans un matériau inerte par rapport au polluant et aux UV (PTFE). La Figure 39 représente une vue de profil du réacteur utilisé pour l'analyse. Le gaz (2) circule dans l'espace formé entre la vitre (1) et l'échantillon (3), situé sur un plateau ajustable (4).

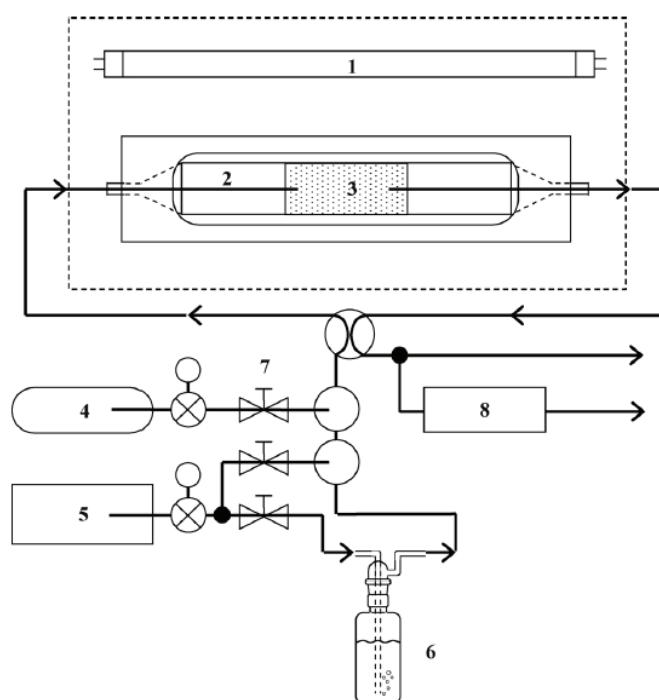


Figure 38. Dispositif expérimental des tests en air⁵⁵

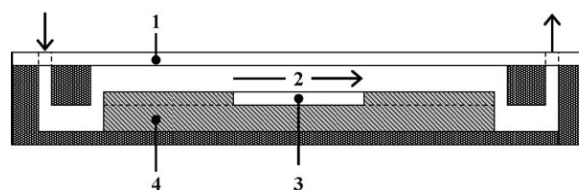


Figure 39. Réacteur utilisé pour l'analyse en air de matériaux⁵⁵

L'échantillon est placé dans le photoréacteur et laissé sous flux de toluène pendant plusieurs heures dans le noir jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Ensuite, l'échantillon est irradié et laissé sous irradiation jusqu'à obtention d'une concentration stable en toluène. La concentration en polluant est suivie à intervalle régulier pendant la phase d'adsorption et d'illumination (du temps t_0 à t).

Les conditions expérimentales ont été les suivantes (Tableau 6) :

Tableau 6. Paramètres expérimentaux utilisés lors des tests en air

Lampe	PLL, Philipps (36 W)
Intensité lumineuse	4 mW/cm ² (à 365 nm)
Concentration en toluène	1 ppmv
Débit	1L/min

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La dégradation du toluène est suivie par un GC-PID (gas chromatography - photo ionization detector) dont la limite de détection se situe à 6 ppbv. La minéralisation du polluant est suivie par détection du CO-CO₂ généré grâce à un GC-PED (gas chromatography - plasma emission detector) de limite de détection de 12 ppbv.

A partir de ces analyses, nous pouvons déterminer le taux de minéralisation (Éq. 16) et le taux de conversion (Éq. 17) du toluène.

$$\text{Minéralisation (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{généré}}}{7 ([\text{toluène}]_{t_0} - [\text{toluène}]_t)} \times 100 \quad \text{Éq. 16}$$

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[\text{toluène}]_{t_0} - [\text{toluène}]_t}{[\text{toluène}]_{t_0}} \times 100 \quad \text{Éq. 17}$$

2.3 Photovieillissement accéléré

La tenue des revêtements et des substrats face aux UV a été étudiée en irradiant les échantillons dans des conditions soutenues (durée, température). Plusieurs techniques analytiques nous ont permis de suivre leur évolution physicochimique en fonction du temps d'exposition.

2.3.1 Protocole expérimental

Les irradiations des films en condition de photovieillissement accéléré ont été effectuées dans une enceinte SEPAP 12/24 (Figure 40) à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm afin que le vieillissement soit représentatif du comportement en exposition naturelle.

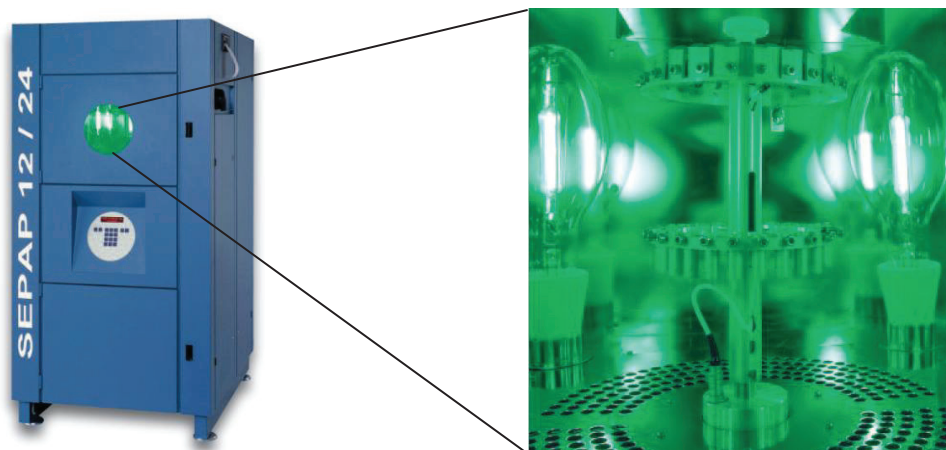


Figure 40. Appareil SEPAP 12/24 et son carrousel rotatif

Ce dispositif, conçu par le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM), se présente sous la forme d'une enceinte dont les quatre angles sont équipés d'une lampe à mercure à moyenne pression de puissance 400 W (Figure 40). Celle-ci émet un rayonnement intense dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 650 nm environ (Figure 41). En son centre, l'enceinte est équipée d'une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme (4 tours/min) pouvant recevoir jusqu'à 48 échantillons (67 x 12 mm) placés à environ 20 cm des lampes. Dans notre étude, les échantillons ont été irradiés pendant 1000 heures à une température de 60°C.

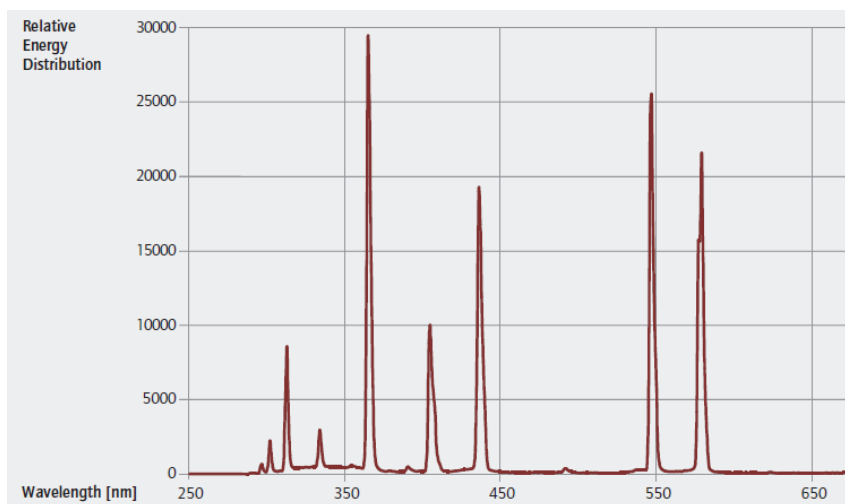


Figure 41. Spectre d'une lampe à mercure, moyenne pression, 400 W

2.3.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). L'analyse IR permet de fournir des informations sur la structure et la

composition chimique des matériaux. C'est une technique adaptée au suivi de l'évolution chimique et de la cinétique de photooxydation des matériaux polymères : elle permet de caractériser et de quantifier l'apparition et la disparition des fonctions chimiques à partir des modes de vibration des liaisons des molécules.

2.3.3 Colorimétrie

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis au point le système colorimétrique CIE-LAB où la couleur est définie par les coordonnées cartésiennes L^* , a^* et b^* . La composante L^* représente l'axe de la clarté gradué de 0 (noir) à 100 (blanc). L'axe a^* décrit l'évolution du vert au rouge et l'axe b^* celle du bleu au jaune. Ces coordonnées sont représentées dans la Figure 42. Le suivi colorimétrique a été réalisé sur les substrats industriels en fonction du temps de photovieillissement.

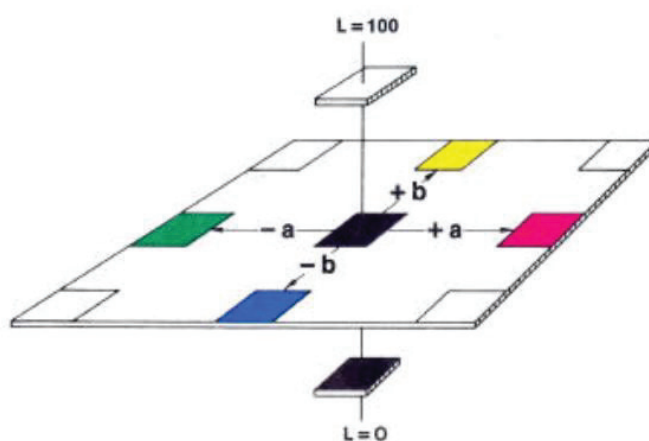


Figure 42. Volume des couleurs L,a,b

2.4 Caractérisations mécaniques

Les films doivent être photoactifs mais ils doivent également résister aux diverses sollicitations mécaniques que subira, au final, le matériau commercial. Les différentes caractérisations ont pour objectif de déterminer quelles sont les propriétés de tenue et de flexibilité du revêtement.

2.4.1 Résistance à l'arrachage

- Cires Dennison

Des bâtonnets de cire d'adhésion croissante sont collés à la surface des différents substrats (Figure 43). Les cires sont numérotées de 1 à 26. Les essais sont menés suivant la norme TAPPI T459. Après

refroidissement (15 min), les bâtonnets sont décollés et le plus haut numéro pour lequel il n'y a toujours pas d'arrachage est relevé.

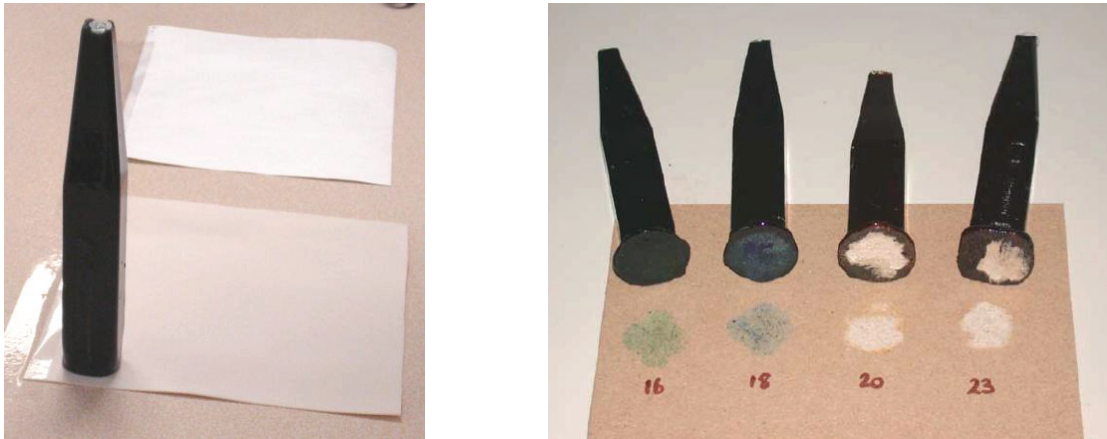


Figure 43. Exemples de test d'arrachage aux cires Dennison

- Encre d'arrachage IGT

Le test d'arrachage IGT permet de chiffrer la cohésion superficielle (couche/fibre) en simulant l'impression industrielle d'un échantillon avec des encres à tirant gradué pour des charges et vitesses différentes. Au moment où la forme d'impression quitte le substrat, l'encre exerce une certaine force sur ce dernier. Cette force augmente avec la viscosité et l'adhérence de l'encre, et avec la vitesse d'impression. Dans des conditions prédéfinies, la vitesse maximale à laquelle se produit l'arrachage permet de définir la résistance à l'arrachage (Figure 44).



Figure 44. Presse IGT modèle AIC2-5 et exemples de test d'arrachage avec des encres à tirant gradué

Pour nos essais, les conditions opératoires ont été les suivantes (Tableau 7) :

Tableau 7. Paramètres expérimentaux du test d'arrachage par IGT

Dimensions des échantillons	bandes de 4,5 cm x 15 cm
Encre d'arrachage IGT	viscosité moyenne, définie dans l'ISO 3783
Tension du ressort de l'appareil IGT	350N/cm
Largeur des molettes d'impression	10 mm
Taux d'encrage	1 cm ³
Vitesse d'impression accélérée	de 0,5 à 7 m/s

2.4.2 Résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion des substrats a été effectuée suivant la méthode TABER (norme NF Q03-055). L'abrasimètre TABER permet d'effectuer des essais d'usure accélérée sur une grande variété de matériaux. L'échantillon est fixé sur un plateau tournant horizontal, puis soumis à l'action de deux meules abrasives montées sur des bras articulés et appliquées avec une charge ajustable (1000 g dans notre cas) (Figure 45). La quantité de matière perdue est ensuite déterminée en fonction du nombre de tour appliqué.

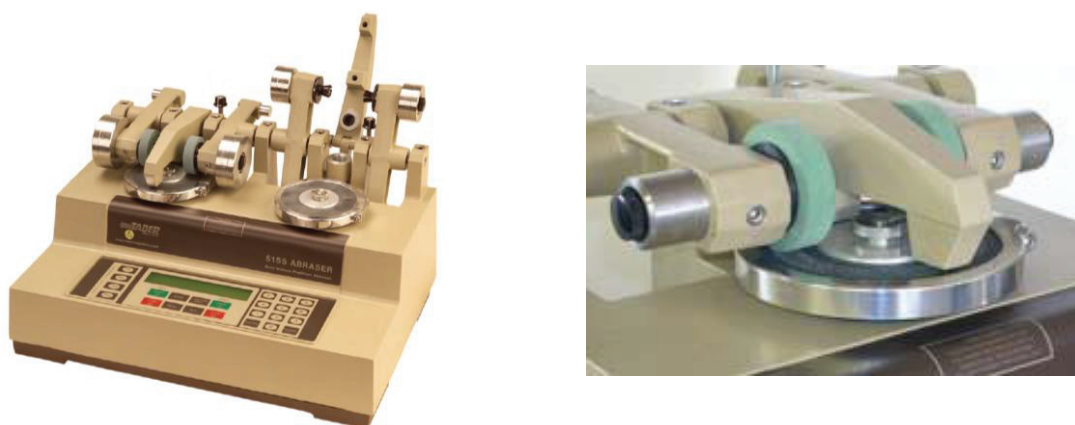


Figure 45. Abrasimètre TABER composé de 2 meules abrasives

2.4.3 Résistance à la flexion

La résistance à la flexion est évaluée suivant la méthode par résonance (NF Q 03-025). Elle consiste à faire vibrer à une fréquence stable une éprouvette rectangulaire du matériau à étudier, dont l'une des extrémités est engagée entre deux mâchoires vibrantes et l'autre extrémité étant libre. Cette

technique permet de déterminer la longueur de résonance (l'amplitude de vibration maximale) de l'éprouvette qui est fonction de la rigidité et du grammage de l'échantillon.

Les mesures ont été menées sur un rigidimètre KODAK (Noviprofibre) à une fréquence de vibration de $25,0 \pm 0,25$ Hz (Figure 46).



Figure 46. Rigidimètre KODAK (Noviprofibre)

Chapitre III

Structuration et optimisation des films
photocatalytiques sur substrats modèles

Chapitre III : Structuration et optimisation des films photocatalytiques sur substrats modèles

Le projet COMPOHOSOL a pour objectif de commercialiser un nouveau revêtement photoactif qui soit à la fois efficace, stable et applicable sur des supports organiques flexibles.

Pour se faire, l'étude s'est portée sur les axes suivants :

- i. La protection des substrats face aux UV et à la dégradation photocatalytique
- ii. L'amélioration de l'activité photocatalytique en augmentant, notamment, l'accessibilité des polluants vers le photocatalyseur
- iii. Le développement d'un procédé approprié aux phases d'industrialisation

L'optimisation du matériau et la compréhension des différents mécanismes mis en jeu ont été étudiées, dans un premier temps, sur des substrats inorganiques de silicium considérés comme des supports modèles.

1 Contrôle de la structuration du film composite

L'activité des matériaux est reliée non seulement au type de photocatalyseur, mais aussi à la morphologie des couches. Pour favoriser les interactions polluants/photocatalyseur, la formation de films poreux est un paramètre essentiel. Dans l'optique d'une application industrielle sur substrats organiques, la porosité doit être générée sans ajout de surfactant et à faible température. Pour cela, la structuration du composite a été réalisée en utilisant l'auto-organisation des particules de photocatalyseur pour la macro/méso porosité et l'élimination d'un dérivé organique, par l'application d'un post-traitement (lumineux ou thermique), pour la microporosité. Ainsi, un matériau à porosité hiérarchique peut être obtenu en peu d'étapes, sans avoir à utiliser d'agents structurants qui sont contraignants à l'élimination et au vieillissement.

1.1 Préparation des matériaux composites : formation d'une méso/macro porosité

Les films photocatalytiques ont été préparés en utilisant le procédé sol-gel. Cette technique de synthèse, basse température, nous a permis de préparer des matrices de silice hybrides incorporant différents groupements organiques : méthyles, vinyles ou propyles.

Le dioxyde de titane, plus précisément TiO₂ P25 Evonik, a été choisi comme photocatalyseur pour cette étude de part son efficacité, sa disponibilité commerciale à grande échelle et à des coûts raisonnables pour l'application industrielle. Les nanoparticules ont été dispersées dans un sol, après fonctionnalisation avec l'acide acétique. Les solutions ont ensuite été déposées sur des supports en silicium et séchées 20 heures à 120°C.

Ainsi, nous avons pu étudier l'influence de différents paramètres, propre à la préparation des matériaux, sur la structuration des films.

1.1.1 Influence de la méthode de synthèse

Le groupement méthyle est le plus petit groupe organique qui peut être introduit dans la matrice silicatée. Plusieurs méthodes de synthèse ont été employées pour produire un sol hybride méthylé. Le taux de condensation des sols a été caractérisé par RMN liquide du ²⁹Si (Tableau 8). Plus cette valeur est élevée, plus le réseau de silice est réticulé. Un sol présentant un faible taux de condensation possèdera plus de groupements hydroxyles capables de réagir avec la surface du dioxyde de titane. A part la méthode 1 (63%), l'ensemble des méthodes permet de produire des sols présentant de hauts taux de condensation (88%).

Tableau 8. Taux de condensation des sols méthylés suivant la méthode de synthèse employée

Méthodes	Méthode 1 : Simple hydrolyse en milieu acide	Méthode 2 : Chauffage et distillation	Méthode 3 : Chauffage à reflux	Méthode 4 : Hydrolyse par un acide faible
Taux de condensation (%)	63%	88%	86%	88%

L'influence de la préparation des sols sur la structuration des films a été étudiée grâce à la MEB (Figure 47). Nous constatons que, quelle que soit la méthode de synthèse, une macro/méso porosité est générée spontanément. Cette porosité est formée sans agent structurant, simplement par l'auto-assemblage des nanoparticules et de la matrice lors du procédé de dépôt et de séchage. La même structure poreuse est obtenue pour toutes les synthèses. La taille des pores varie entre 50 à 300 nm. De même, les épaisseurs déposées se situent entre 200 et 300 nm, excepté pour la méthode 1 qui génère des films plus épais (500 nm) due à une plus grande viscosité de la solution.

Le taux de condensation et les différentes méthodes de préparation n'influent donc pas sur la structuration du revêtement. Les films synthétisés par la méthode 2 seront utilisés comme comparatifs dans les études suivantes.

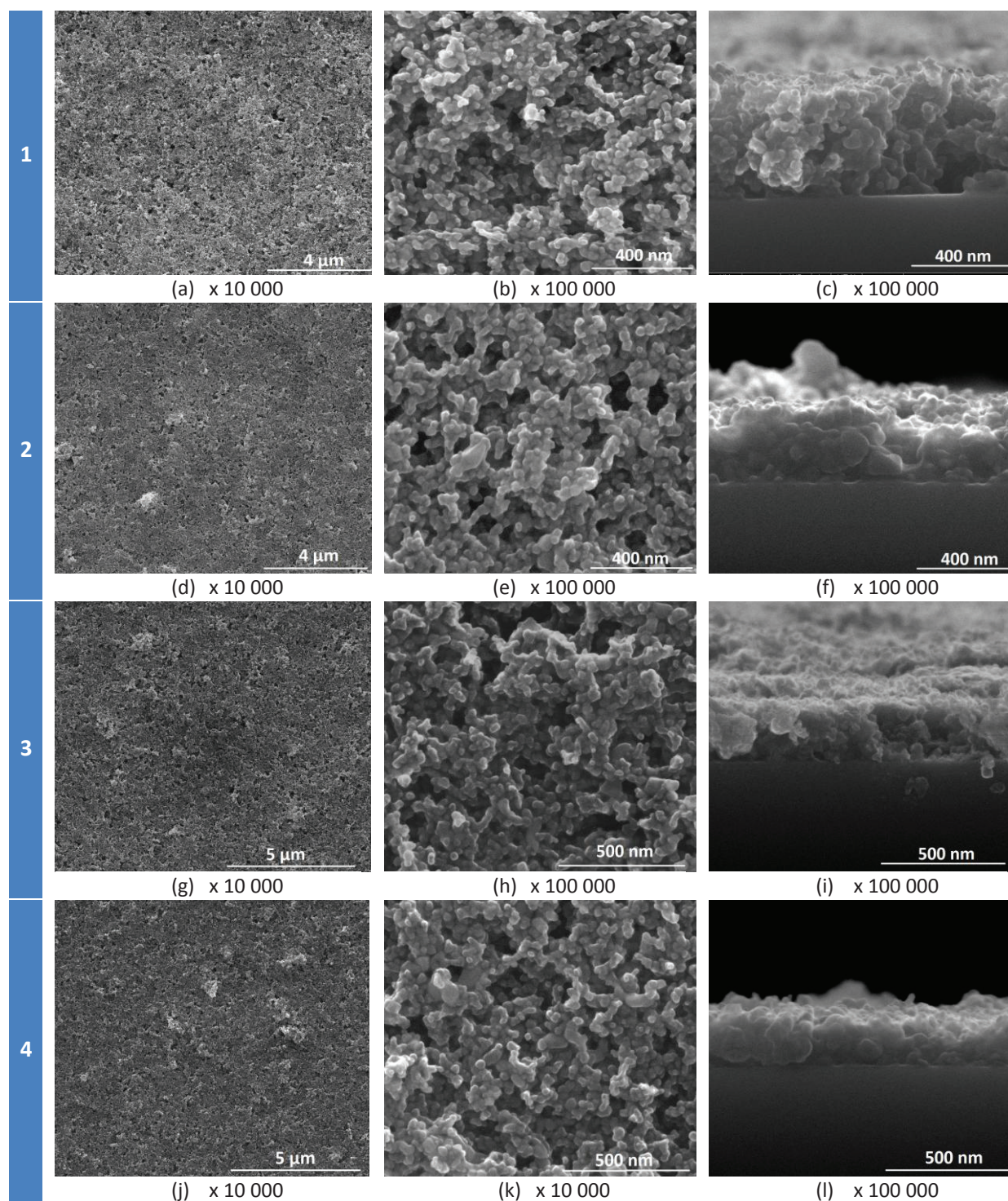


Figure 47. Clichés MEB (électrons secondaires) de la surface et en coupe de films préparés à partir de la méthode (a, b, c) 1, (d, e, f) 2, (g, h, i) 3 et (j, k, l) 4

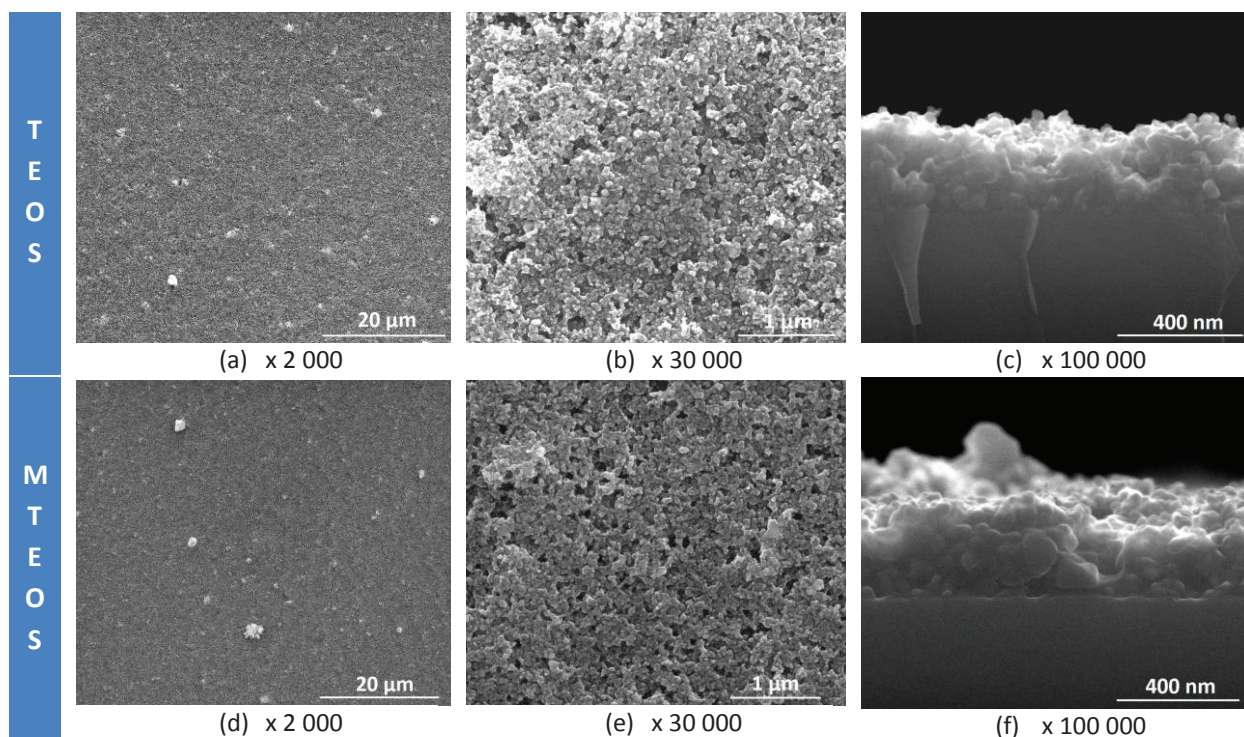
1.1.2 Influence de la nature des groupements organiques

La présence de groupements organiques dans la matrice de silice permet d'apporter de la flexibilité au revêtement, c'est pourquoi nous avons fait varier la taille des groupements organiques. Le taux de condensation des sols a été caractérisé par RMN liquide du ^{29}Si (Tableau 9). Les sols préparés à partir du TEOS, MTEOS et VTMOSS possèdent de hauts taux de condensation ($\geq 80\%$). Le sol de PTEOS est moins réticulé avec un taux de condensation de 62%.

Tableau 9. Taux de condensation des sols de silice suivant le groupement organique présent

Précurseur	TEOS	MTEOS	PTEOS	VTMOSS
Groupement organique	aucun	méthyle	propyle	vinyle
Taux de condensation (%)	80 %	88 %	62 %	88 %

La Figure 48 montre les images MEB de la surface et de la coupe des films photocatalytiques obtenus à partir des différents sols. L'utilisation des sols de TEOS, MTEOS et VTMOSS génère des revêtements d'épaisseur similaire, environ 300 nm. Ces films présentent spontanément une méso et macroporosité avec des pores entre 50 et 300 nm. L'utilisation du sol de PTEOS génère des films plus épais (680 nm) et plus blancs. Le matériau est également poreux mais possède des tailles de pores plus importantes situées entre 1 et 5 μm . Cette porosité est probablement liée à la moins bonne stabilité de la solution due au caractère plus hydrophobe du sol. Cette formulation est plus sensible à la température et au temps de dépôt.



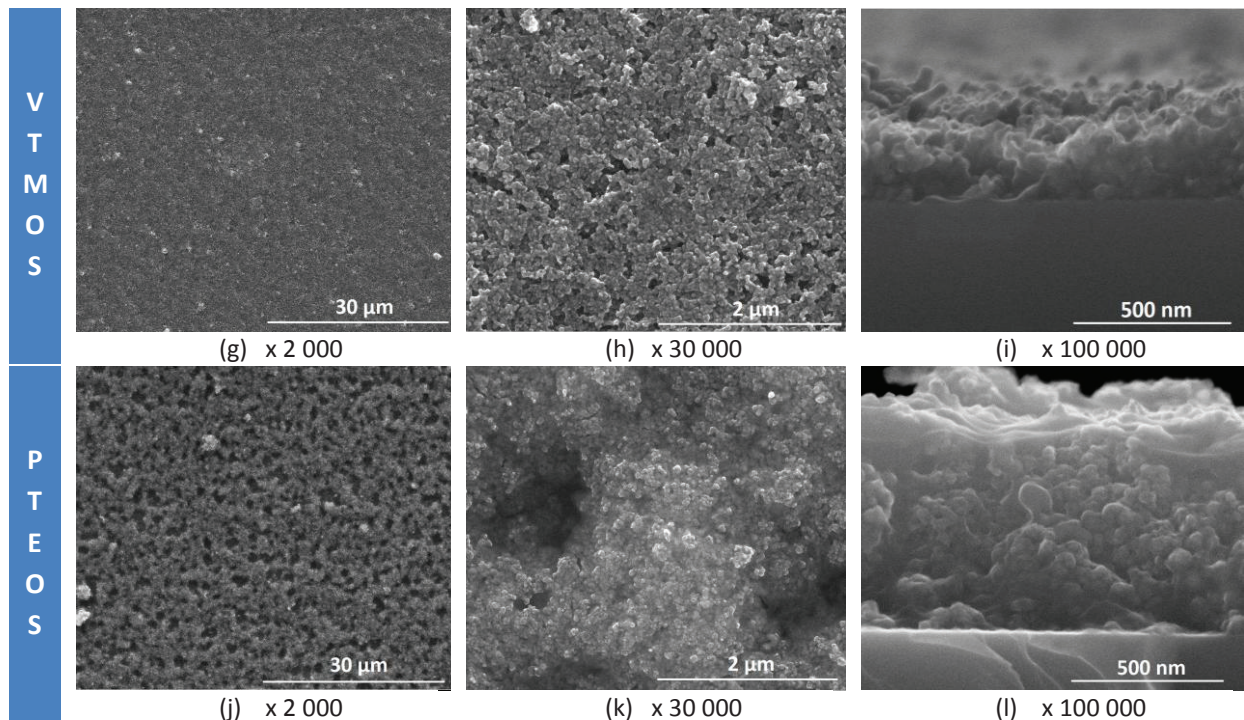


Figure 48. Clichés MEB (électrons secondaires) de la surface et en coupe de films préparés à partir d'un sol de (a, b, c) TEOS, (d, e, f) MTEOS, (g, h, i) VTMOs et (j, k, l) PTEOS

La présence de groupements organiques modifie les propriétés de surface du matériau et plus particulièrement leur hydrophilie. L'angle de contact augmente de 12 à 123° avec l'utilisation d'une silice hybride (Tableau 10). Cependant, aucune influence de la taille des groupements n'est observée : méthyles, vinyles et propyles forment des films possédant un angle d'environ 120°.

Tableau 10. Influence du groupement organique de la matrice sur l'angle de contact

Précurseurs	TEOS	MTEOS	PTEOS	VTMOs
Angle (°)	12°	123°	116°	119°

1.1.3 Influence du dispersant

La formation d'une pâte de TiO_2 par l'ajout d'acide acétique permet de mieux fonctionnaliser la surface des nanoparticules. L'acide acétique vient former un complexe avec le titane qui stabilise sa dispersion dans le solvant, l'éthanol⁹⁹. Le dispersant est ensuite éliminé lors du séchage du film (120 °C, 20 heures). Cette opération permet d'obtenir des films plus homogènes et transparents (Figure 49b). Sans dispersant, les couches sont plus épaisses, environ 530 nm (Figure 50c), et blanches par phénomène de diffusion (agrégats de particules, gros pores) (Figure 49a).

La Figure 50 présente les clichés MEB d'un film préparé à partir d'un sol de MTEOS sans l'utilisation de dispersant. Nous constatons la présence d'amas de nanoparticules d'environ 2 μm répartis à la surface du film (Figure 50a). Cependant, la structure poreuse du matériau est préservée et possède des pores plus grands, entre 100 et 800 nm (Figure 50b), contre 50 à 300 nm avec dispersant (Figure

48d, e, f). La présence de dispersant joue également sur la stabilité de la solution photocatalytique. Celle-ci décante moins vite et est plus facile à redisperser.

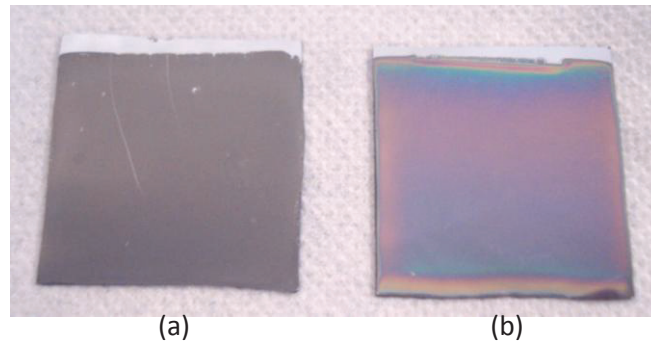


Figure 49. Films photocatalytiques (3x3 cm) préparés (a) sans ou (b) avec dispersant

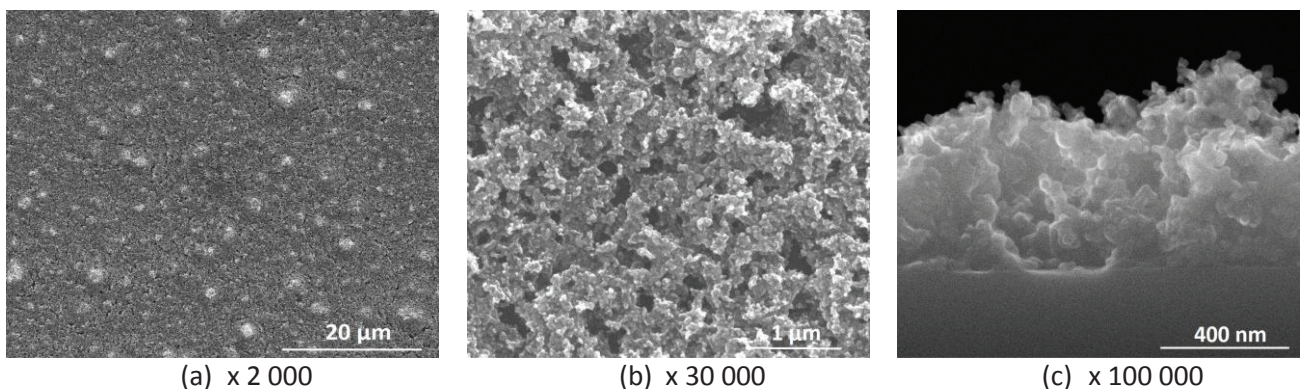


Figure 50. Images MEB (électrons secondaires) de la surface (a et b) et en coupe (c) d'un film préparé sans dispersant

1.1.4 Influence du % massique en SiO_2 et TiO_2

Pour étudier l'influence de la silice et des nanoparticules de TiO_2 sur la structuration du film, nous avons fait varier le % massique en SiO_2 et en TiO_2 de la solution photocatalytique. La concentration en silice a été fixée à 10% wt lorsque la concentration en TiO_2 a été modifiée. Et inversement, la concentration en TiO_2 a été fixée à 10% wt lors de la variation de concentration en silice.

Les clichés MEB (Figure 51) nous permettent de suivre l'évolution de la morphologie des revêtements en fonction des différentes concentrations. Les films ont été préparés à partir d'un sol de MTEOS.

Il ressort que la structuration du film est principalement apportée par la présence des nanoparticules de TiO_2 . La porosité générée correspond à une porosité interstitielle qui est déjà présente lors des dépôts sans matrice (Figure 51e). Cependant, une concentration de 10% wt en TiO_2 est nécessaire pour obtenir une structuration bien définie (Figure 51c).

La silice vient donc servir de liant et consolider la structure poreuse du matériau. Les nanoparticules sont enrobées et figées entre elles par la matrice. Aucune évolution de morphologie n'est observée avec l'augmentation de la concentration en silice. Néanmoins, ce paramètre pourra avoir une influence sur l'activité photocatalytique du matériau.

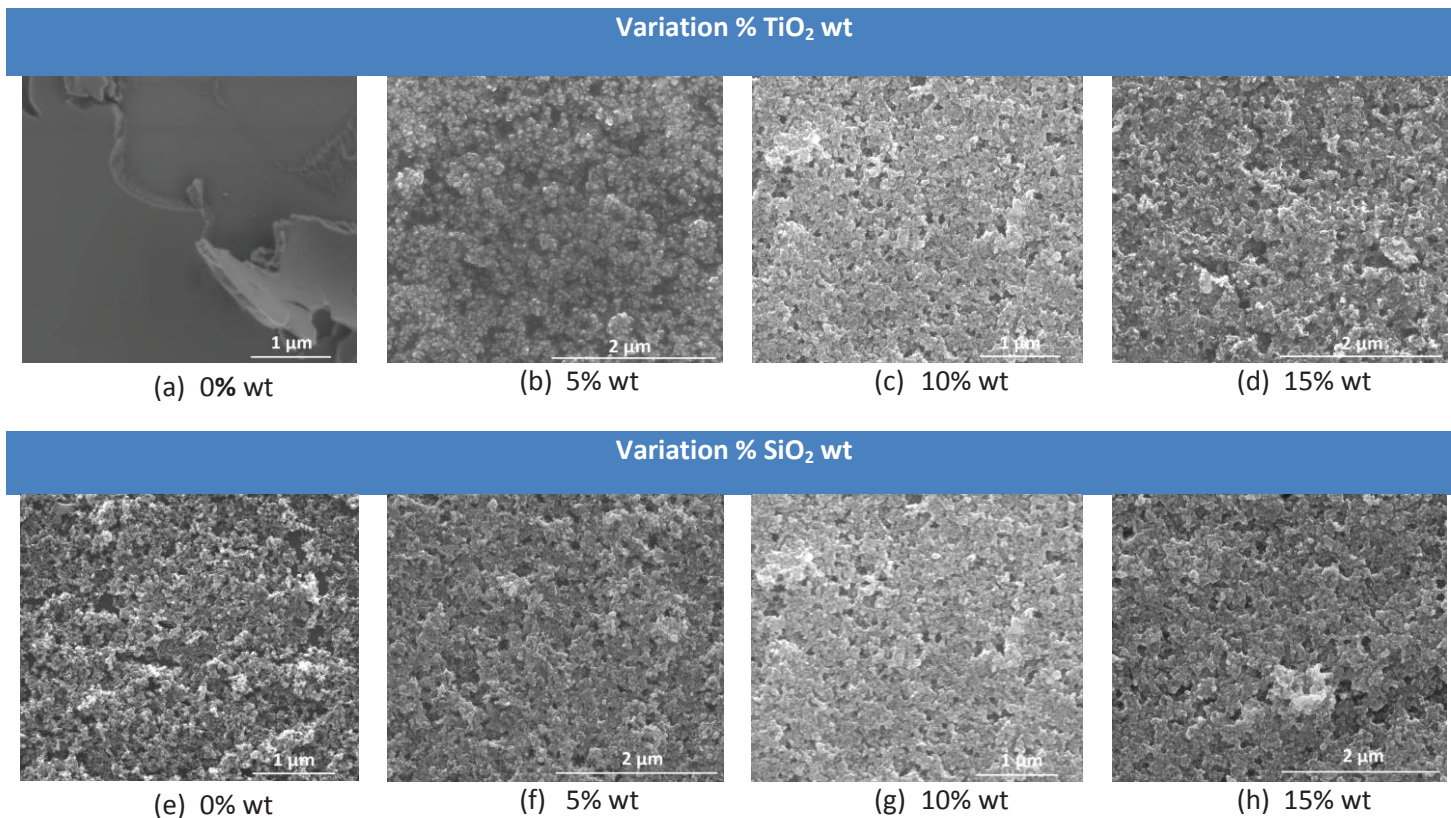


Figure 51. Evolution de la structure du film composite en fonction du % massique de TiO₂ (a - d) et SiO₂ (e - h). Grossissement x 30 000 (électrons secondaires).

1.1.5 Influence de la méthode de dépôt

Notre projet vise à préparer des revêtements pour des applications industrielles à grande échelle. Dans ce cadre, il est important de vérifier quelles sont les méthodes de dépôt industrielles les plus efficaces du point de vue du procédé (coût, vitesse d'enduction, propriétés).

Une solution photocatalytique, préparée à partir d'un sol de MTEOS, a été déposée sur silicium par deux méthodes différentes : dip-coating et pulvérisation. Ce sont deux techniques simples, rapides et couramment employées dans l'industrie. La structuration des matériaux lors du dépôt par dip-coating a été présentée dans les parties précédentes.

La morphologie des films déposés par pulvérisation a été suivie grâce aux clichés MEB (Figure 52). Nous constatons avoir formé des couches homogènes, sans agrégation de nanoparticules. Les films obtenus présentent une épaisseur importante (2,5 μm) mais conservent leur porosité en surface et en profondeur. La solution photocatalytique serait donc suffisamment stable pour être appliquée par des techniques de pulvérisation, méthodes qui sont intéressantes pour des applications industrielles ultérieures.

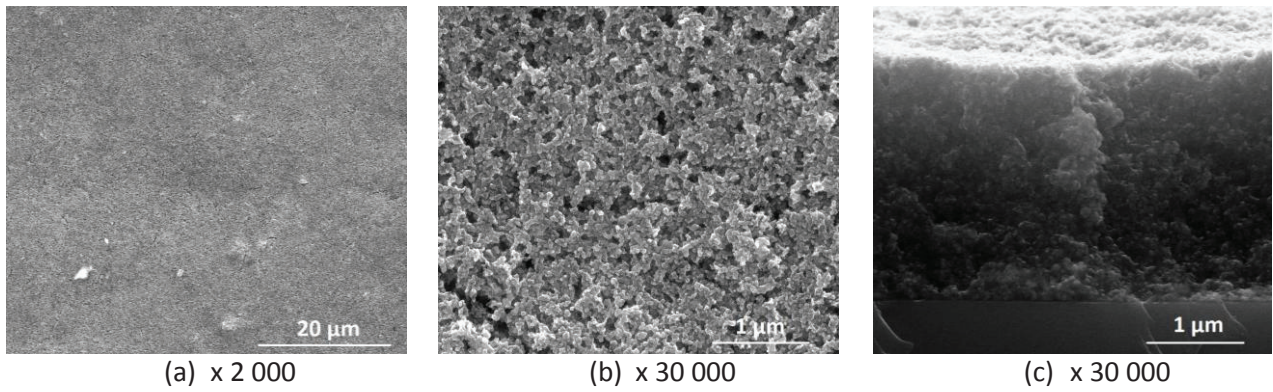


Figure 52. Images MEB (électrons secondaires) de la surface (a et b) et en coupe (c) d'un film composite déposé par pulvérisation sur silicium

1.1.6 Influence de l'épaisseur

Il est important de déterminer l'influence de l'épaisseur des films afin de pouvoir optimiser le revêtement d'un point de vu photocatalyse, propriétés mécaniques et coût.

L'épaisseur du film a été augmentée par dip-coating en réalisant plusieurs couches, sans sécher entre les dépôts. Deux techniques ont été utilisées pour la mesurer : la MEB (coupe) et l'ellipsométrie. L'épaisseur obtenue en fonction du nombre de couches déposées est représentée Figure 53. Celle-ci augmente logiquement proportionnellement avec le nombre de dépôt. Sur les faibles épaisseurs, les valeurs sont concordantes pour les deux méthodes. Des différences se profilent sur les grandes épaisseurs (3 et 5 couches) à cause du phénomène de diffusion des films qui limite l'analyse ellipsométrique.

Les clichés MEB montrent clairement la conservation de la méso/macro porosité avec l'augmentation de l'épaisseur (Figure 54). Celle-ci est présente en profondeur sur toute l'épaisseur des couches. L'accessibilité des polluants aux sites d'adsorption du TiO_2 devrait ainsi être possible.

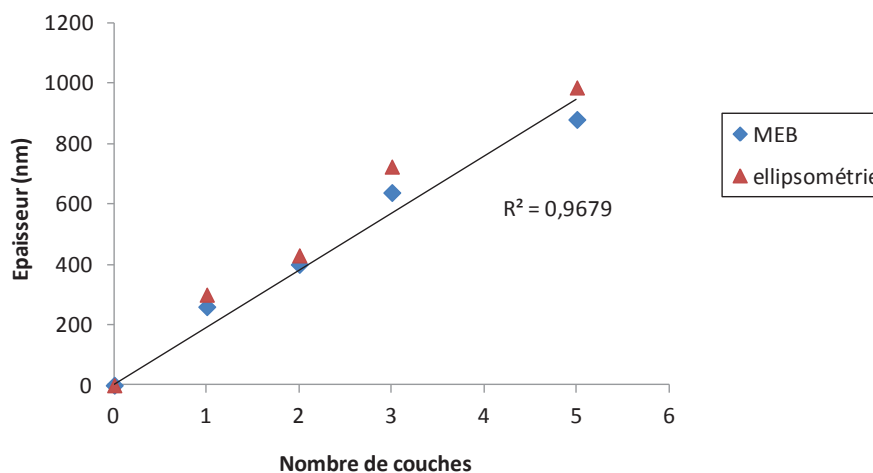


Figure 53. Epaisseur en fonction du nombre de couches déposées

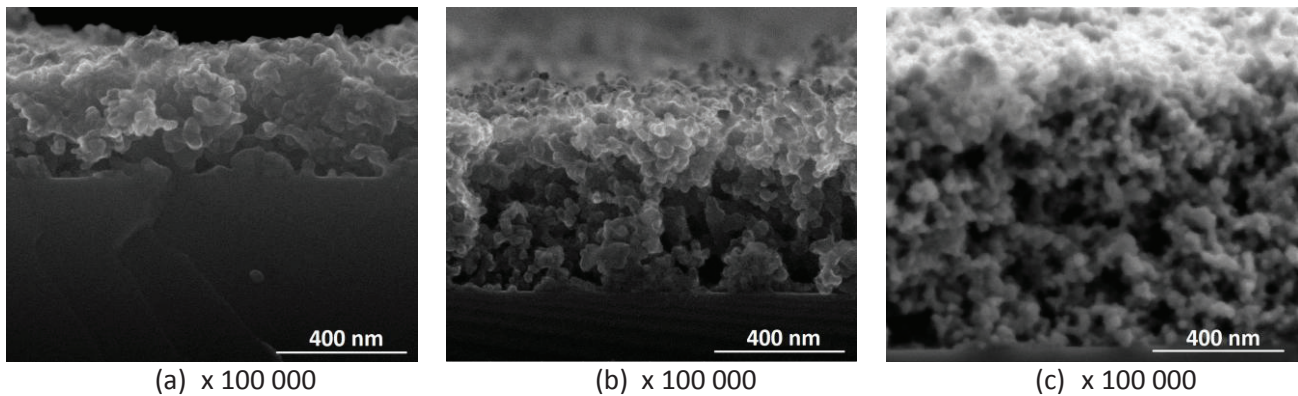


Figure 54. Coupes MEB (électrons secondaires) de films de (a) 2 couches, (b) 3 couches et (c) 5 couches

1.2 Traitements des matériaux composites : formation d'une microporosité

Une fois la macro/méso porosité obtenue, il est important d'ouvrir la gangue de silice recouvrant le TiO_2 afin d'optimiser l'interaction polluant/photocatalyseur.

L'emploi de matrices hybrides combine, en réalité, deux fonctions :

- i. L'apport de flexibilité au revêtement
- ii. La possibilité de générer une seconde porosité, une microporosité, par la dégradation d'une partie des groupements organiques de la silice

En utilisant la sensibilité des composés organiques face à la chaleur et aux rayonnements UV, deux traitements ont été étudiés : thermique et lumineux. Grâce aux réactions photocatalytiques, le traitement UV permettra de plus axer la dégradation des groupements organiques au contour des nanoparticules de TiO_2 .

Une partie seulement des groupements doit être dégradée pour conserver la flexibilité des couches.

La stabilité et l'élimination des groupements ont été suivies par diverses méthodes analytiques : XPS, ToF-SIMS et RMN solide du ^{29}Si , sur des films préparés à partir d'un sol de MTEOS.

1.2.1 Traitement thermique

Nous avons étudié la possibilité de retirer une partie des groupements organiques par traitement à faibles températures. Pour cela, les échantillons ont été séchés à 120°C ou 200°C pendant 20 heures ou 7 jours. Aucune modification de structure n'a été observée en MEB (Figure 55). La méso/macroporosité est conservée quel que soit le traitement thermique appliqué.

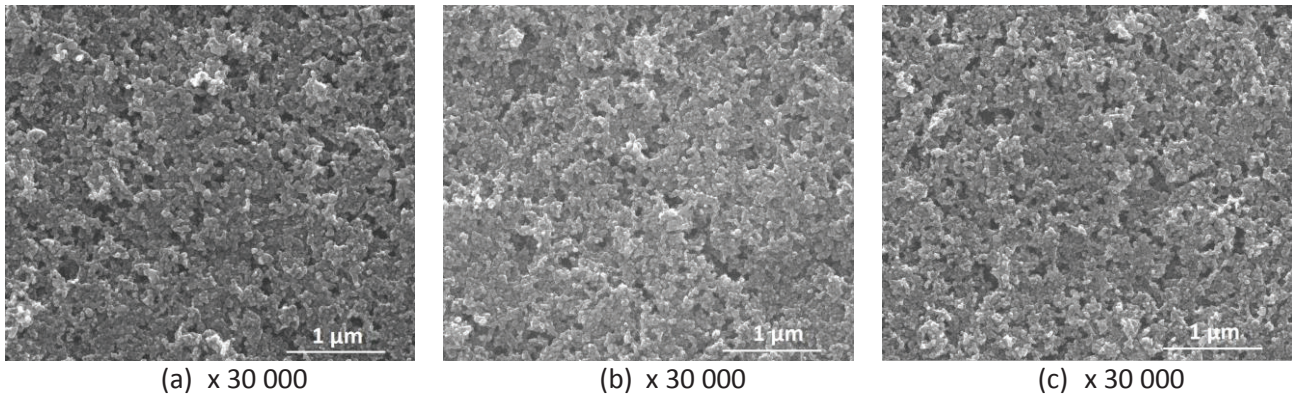


Figure 55. Surfaces des films traités à (a) 120°C/7j, (b) 200°C/20h et (c) 200°C/7j (électrons secondaires)

La stabilité des groupements a été suivie par XPS grâce à la déconvolution des pics C1s, Si2p, Ti2p et O1s. Cela nous a permis de calculer différents rapports, caractéristiques de la matrice, résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Différents rapports obtenus en XPS en fonction du traitement thermique appliqué

Traitement thermique	Temps de traitement	Ti/Si	O-Si/Si	C-Si/Si
120°C	20 heures	0,4	1,5	1,04
	7 jours	0,6	1,6	0,9
200°C	20 heures	0,5	1,5	0,8
	7 jours	0,6	1,5	1,0

Le rapport Ti/Si permet de connaître la proportion de TiO_2 observées en surface par rapport à la proportion en matrice hybride. Dans notre cas, ce ratio est inférieur à 1. Ceci confirme l'enrobage des nanoparticules de TiO_2 par la matrice de silice. Ce rapport ne varie pas avec les différents traitements thermiques.

Le rapport O-Si/Si permet de connaître l'environnement chimique du silicium. Lorsque ce rapport est proche de 2, l'environnement majoritaire du silicium est celui du groupement SiO_2 . Quand ce rapport est proche de 1,5, l'environnement chimique majoritaire du silicium est de type $\text{R-SiO}_{1,5}$ c'est-à-dire que le silicium est lié à 3 atomes d'oxygène et à un groupement organique. Les traitements thermiques n'affectent pas ce ratio qui reste aux environs de 1,5 traduisant la conservation d'une matrice hybride.

Le rapport C-Si/Si permet de connaître l'environnement chimique du carbone. Lorsque ce rapport est proche de 1 alors le carbone est lié une fois au silicium ($\text{H}_3\text{C-Si-}$). Aucune modification de ce ratio n'est observée avec les traitements thermiques.

D'après les résultats XPS, la matrice ne subirait aucun changement de structure avec les traitements thermiques. Les méthyles seraient, apparemment, toujours présents et le motif $\text{H}_3\text{C-SiO}_{1,5}$ resterait inchangé.

Des analyses ToF-SIMS, plus sensibles, ont été réalisées sur les mêmes échantillons.

L'évolution de la matrice a été suivie, en mode négatif, grâce aux ions $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ ($m/z=74,99019$) qui sont caractéristiques de la matrice hybride et de la présence du groupement méthyle. Et, également, par les ions SiO_3^- ($m/z=75,96163$) correspondant à la matrice totalement inorganique. La variation d'intensité de ces pics en fonction du traitement thermique est résumée Figure 56. Nous constatons que l'intensité de ces pics varie avec les traitements thermiques. Pour un chauffage à 120°C pendant 20 heures, l'intensité du pic $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ est majoritaire face au pic SiO_3^- . Lorsque le traitement thermique est plus long (20 heures à 7 jours) ou plus élevé (120°C à 200°C), nous observons une diminution du pic $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ et une augmentation du pic SiO_3^- .

Le traitement thermique favoriserait le retrait d'une petite partie des groupements méthyles et le réarrangement de la matrice en une structure inorganique SiO_2 .

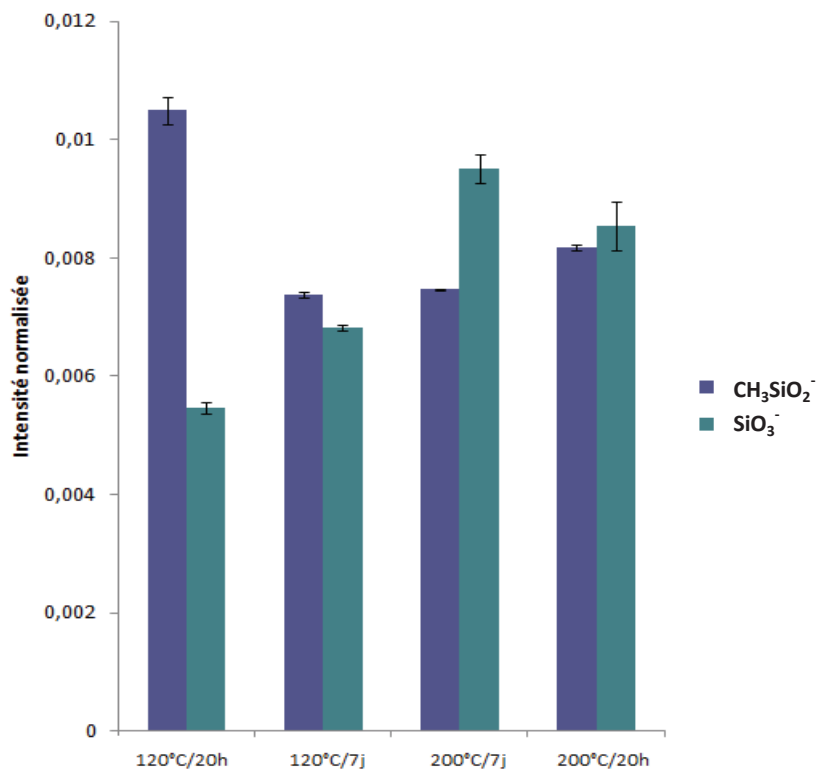


Figure 56. Evolution de l'intensité des pics $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ et SiO_3^- en fonction du traitement thermique

La modification de la matrice est confirmée par la légère variation du ratio Ti^+/TiO^+ (Figure 57). Ce rapport diminue avec l'augmentation du temps et de la température de traitement. Cette diminution traduit l'augmentation de la proportion en ions TiO^+ récupérés et donc une disponibilité sensiblement meilleure des nanoparticules de TiO_2 en surface.

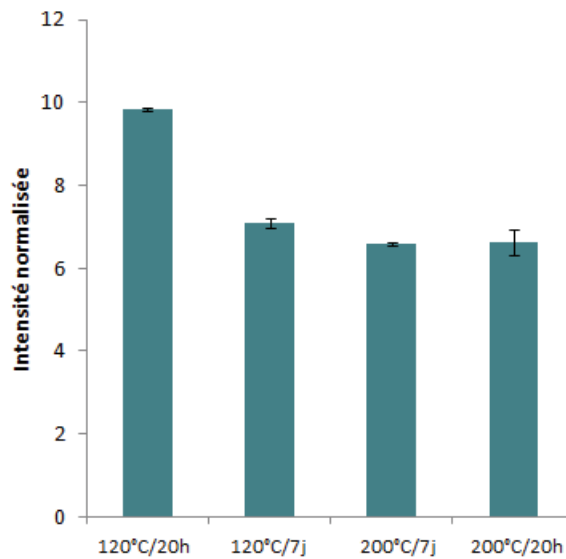


Figure 57. Evolution du rapport Ti^{+}/TiO^{+} en fonction du traitement thermique

La combinaison des analyses MEB, XPS et ToF-SIMS suggère que de faibles modifications interviendraient dans la matrice lors de l'application de traitements thermiques. Une petite partie des méthyles seraient dégradés et un réarrangement de la matrice, en faveur d'une structure SiO_2 , se ferait. Ces changements doivent intervenir en extrême surface car ils ne sont détectés que par ToF-SIMS et non par XPS.

1.2.2 Traitement UV

L'objectif du traitement lumineux est de décomposer les groupements organiques proches du TiO_2 grâce au procédé photocatalytique. Cette phase a pour finalité l'augmentation de la microporosité du film et l'obtention d'un matériau stable et non polluant. Aucune modification de structure n'est visible en MEB, la méso/macroporosité est observée (Figure 58).

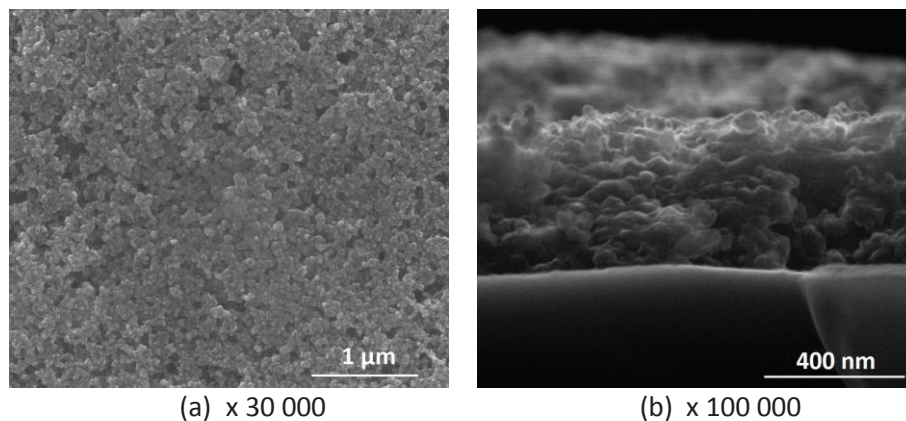


Figure 58. Clichés MEB (électrons secondaires) de (a) la surface et (b) la coupe d'un film traité sous UVC pendant 27 heures

La décomposition des groupes méthyles, en fonction du temps de traitement sous UVC, a été suivie par RMN solide du ^{29}Si (Figure 59). Les mesures ont été réalisées sur la poudre irradiée pendant 0, 27 ou 53 heures. Les échantillons ont été immergés dans l'eau pendant le traitement UV. Cette technique permet de suivre l'évolution de la matrice.

Un changement de composition est notable lorsque les échantillons sont exposés sous UV. Les pics T^2 et T^3 , caractéristiques de la matrice hybride, diminuent en faveur de la formation des pics Q^3 et Q^4 , caractéristiques d'une matrice inorganique. Cette évolution met en évidence le départ d'une partie des méthyles, environ 5% après 53 heures d'irradiation, et la réorganisation de la matrice avec la formation de liaisons Si-O-Si.

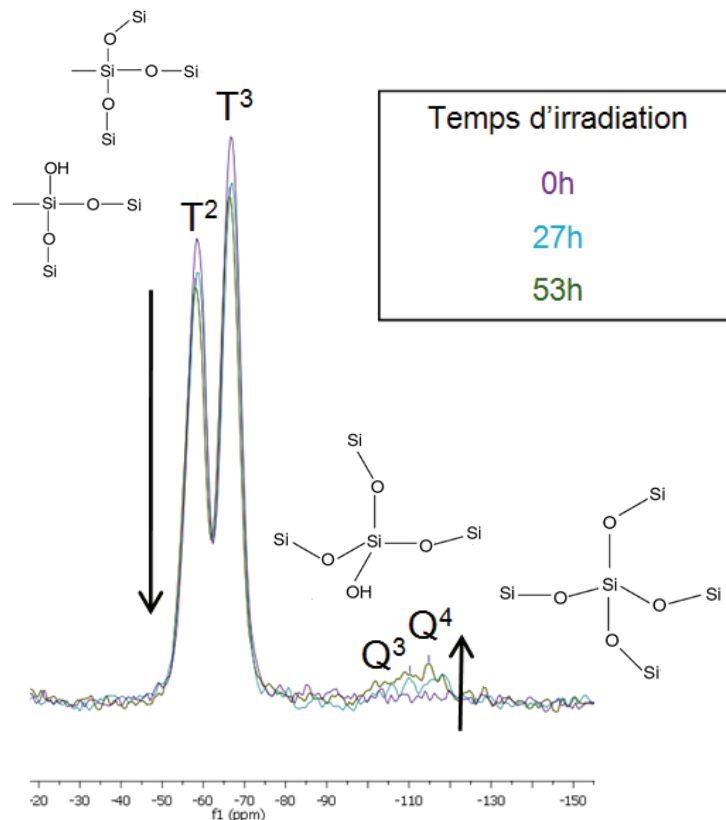


Figure 59. RMN solide du ^{29}Si : évolution de la composition de la poudre en fonction du temps de traitement UVC

Les analyses XPS confirment la modification de la matrice avec le traitement lumineux.

Après 27 heures d'irradiation, le pic Si2p est déplacé vers de plus hautes énergies. Par la décomposition du pic, nous constatons la forte diminution du pic caractéristique de la structure $\text{R-SiO}_{1,5}$ et, au contraire, l'augmentation du pic SiO_2 (Figure 60 a et b). Cette tendance est confirmée par le $\%\text{SiO}_2$ qui passe de 5% à 93% après exposition UV (Tableau 12). Similairement, le pic C1s se déplace vers de plus hautes énergies. Ceci est attribué à la diminution de l'intensité du pic correspondant aux liaisons C-Si (Figure 60 c et d).

Le calcul de certains rapports conforte les résultats obtenus par RMN (Tableau 13). Sans UV, le rapport O-Si/Si est de 1,5 correspondant à la liaison du silicium avec 3 atomes d'oxygène et un carbone (structure R-SiO_{1,5}). Ce ratio augmente à 1,8 (proche de 2) après traitement coïncidant à la structure SiO₂ où le silicium est lié à 4 atomes d'oxygène. La dégradation des méthyles est aussi observée par l'évolution du rapport C-Si/Si qui diminuent fortement de 1 à 0,1. Cette valeur traduit la perte quasi-totale en surface de la liaison C-Si. Quant au ratio Ti/Si, il reste stable (0,4 et 0,6). Ces résultats soulignent le fait que la silice est plus observée en surface que le dioxyde de titane concordant au bon enrobage des nanoparticules par la matrice de silice.

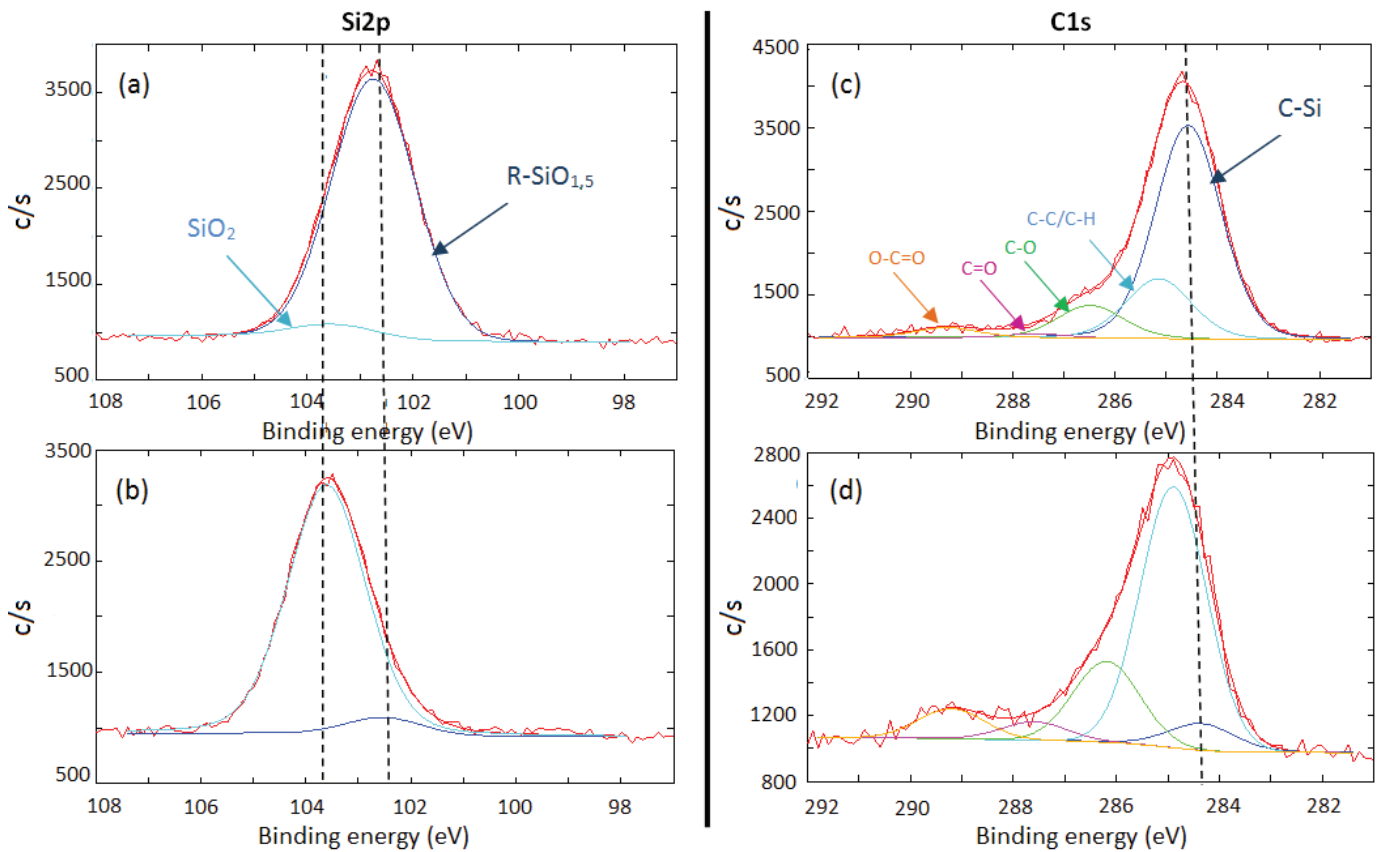


Figure 60. Influence du traitement UVC sur le pic Si2p et C1s avant (a et c) et après (c et d) 27 heures d'exposition

Tableau 12. Décomposition du pic Si2p avant et après 27 heures de traitement lumineux

%	R-SiO _{1,5}	SiO ₂
Avant traitement UVC	95	5
Après 27 heures de traitement UVC	7	93

Tableau 13. Variation des rapports XPS avant et après 27 heures de traitement UVC

Rapport	Ti/Si	O-Si/Si	C-Si/Si
Avant traitement UVC	0,4	1,5	1,04
Après 27 heures de traitement UVC	0,6	1,8	0,1

Des analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur les mêmes échantillons qu'en XPS.

En mode positif, nous avons pu suivre la stabilité des groupes méthyles par les ions de masse $m/z=43$, et plus particulièrement l'ion CH_3Si^+ ($m/z=43,00039$). Nous constatons que cet ion, caractéristique de la matrice hybride, diminue fortement avec le traitement lumineux (Figure 61a). De même, la variation notable du rapport Ti^+/TiO^+ confirme la présence de modifications dans le film. La diminution de ce ratio traduit la meilleure accessibilité des nanoparticules de TiO_2 en surface (Figure 61b).

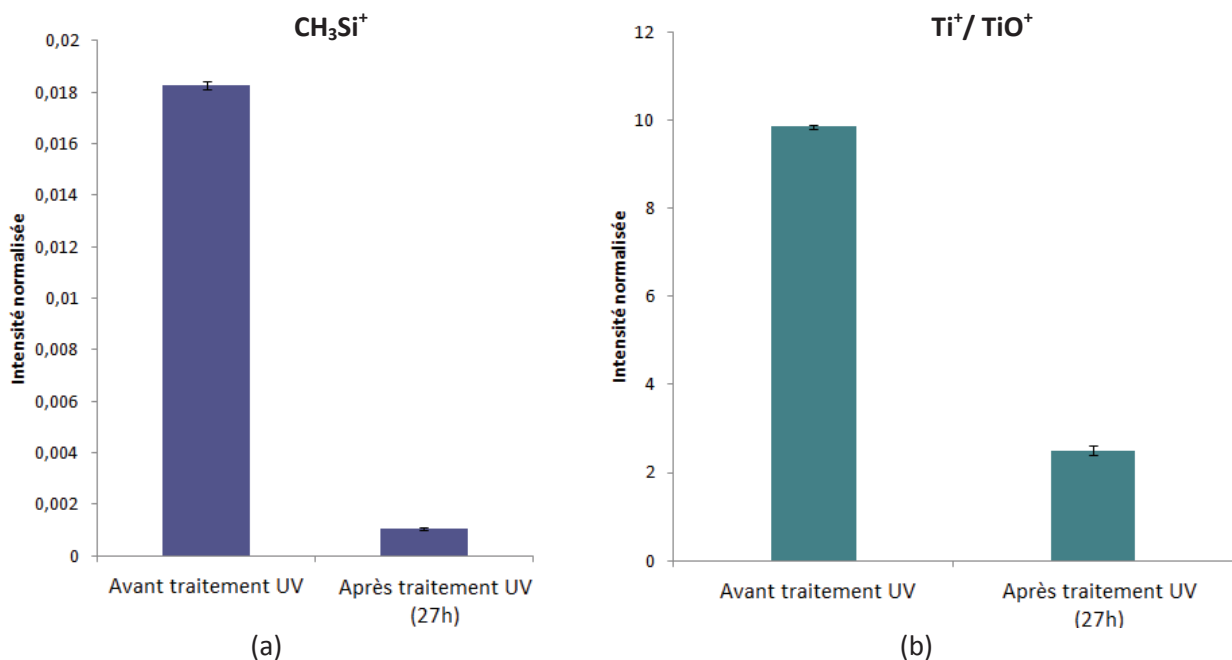


Figure 61. Influence du traitement UV sur (a) l'intensité du pic CH_3Si^+ et (b) le rapport Ti^+/TiO^+

En mode négatif, les modifications ont été observées par les ions $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ ($m/z=74,99019$) et SiO_3^- ($m/z=75,96163$). Comme précédemment, nous assistons à la forte diminution du pic caractéristique de la matrice hybride ($\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$) en faveur de l'accroissement du pic SiO_3^- , plus favorablement formé lorsque la matrice est inorganique (Figure 62).

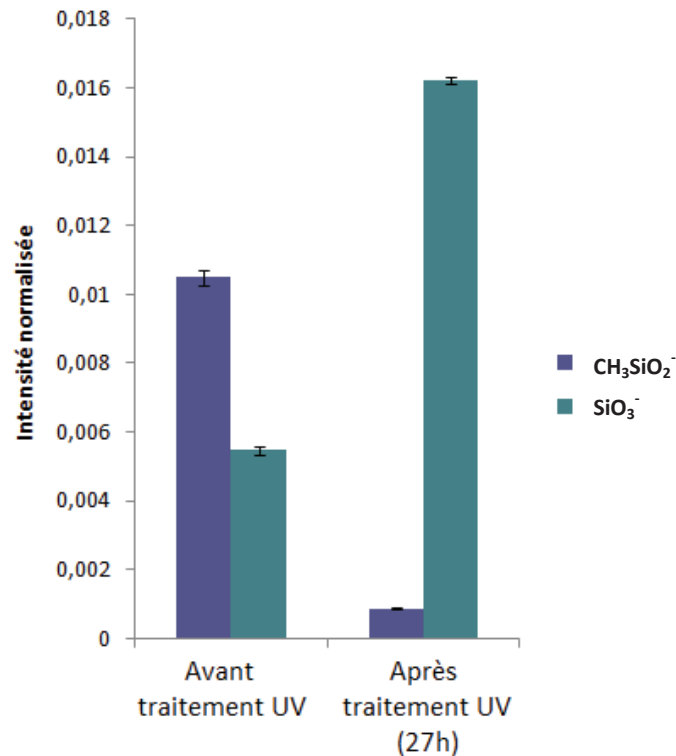


Figure 62. Evolution de l'intensité des pics $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ et SiO_3^- avec le traitement UV

Les différentes techniques d'analyse soulignent d'importantes modifications de la matrice en surface lors du traitement UVC. Une partie des groupements organiques est dégradée par le procédé photocatalytique correspondant à environ 5% d'après la RMN. Dans ce cas, seuls les groupements proches du TiO_2 seraient dégradés permettant ainsi de conserver une majorité de méthyle et donc la flexibilité du matériau. Le départ de ces groupements engendrerait une réorganisation de la silice en une structure SiO_2 . En plus de la méso/macroporosité naturellement formée, ce retrait partiel des méthyles permettrait de générer la formation d'une seconde porosité, une microporosité. Si cela est le cas, une augmentation d'efficacité devrait être notable lors des tests photocatalytiques.

1.3 Bilan et proposition de mécanismes de structuration

Le matériau présente donc une structuration en 2 étapes, résumée par la Figure 63 :

- i. Une méso/macroporosité est générée spontanément, sans ajout de surfactant et à faible température, grâce à l'auto-assemblage des nanoparticules de TiO_2 durant l'étape de séchage. La matrice de silice vient alors consolider la structure et figer les nanoparticules. Plusieurs paramètres lors de la synthèse du matériau peuvent influencer sa structuration : la nature du groupement organique, l'utilisation de dispersant, la concentration en SiO_2 et TiO_2 , la méthode de dépôt ou l'épaisseur.

- ii. La formation de micropores est obtenue par l'application de post-traitements thermiques ou lumineux. Ce phénomène est plus particulièrement développé lorsque le film est irradié sous UV. L'utilisation d'une matrice hybride présente ainsi deux avantages (i) la présence de groupements organiques permet d'augmenter la flexibilité du film, (ii) une partie d'entre eux peut être dégradée pour générer la microporosité. Les analyses de surface mettent en évidence cette élimination et la partielle réorganisation de la matrice en une structure SiO_2 .

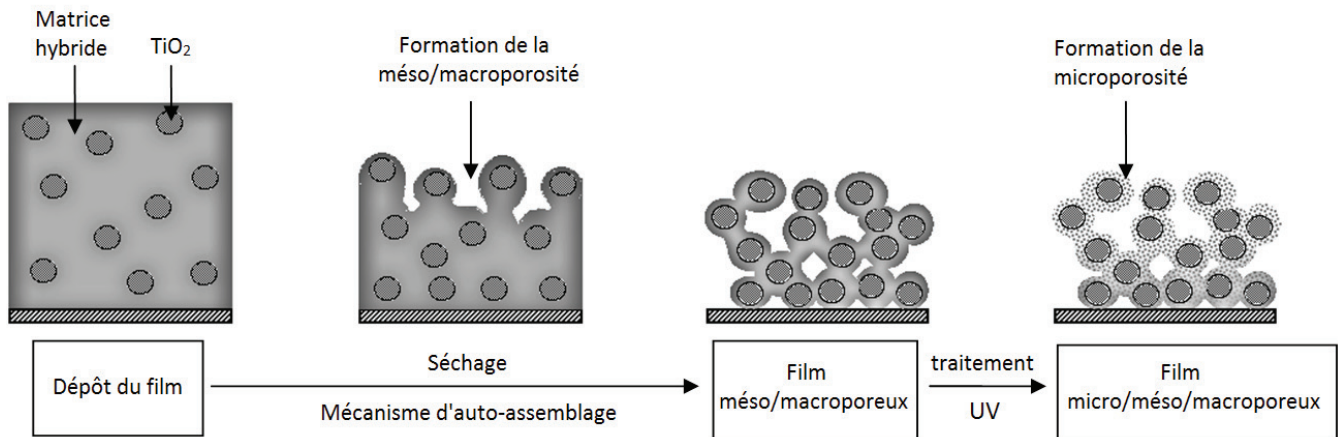


Figure 63. Mécanismes de structuration du film photocatalytique

2 Activité photocatalytique

Nous avons vu, précédemment, que les paramètres de synthèse et l'application de post-traitements, thermiques et lumineux, avaient un impact sur la structuration du matériau. L'influence de ces modifications sur les propriétés dépolluantes et autonettoyantes a été étudiée grâce à l'évaluation des propriétés photocatalytiques. Cette partie a pour objectif de déterminer les conditions essentielles à l'optimisation et à la réalisation de matériaux photoactifs avant application sur substrats organiques.

2.1 Propriétés dépolluantes

Les propriétés dépolluantes ont été évaluées par le suivi de la dégradation de l'acide formique (AF) en fonction du temps d'irradiation UV. L'acide formique est un polluant modèle qui se dégrade directement en CO_2 sans former d'intermédiaire¹⁰⁰. De plus, sa décomposition constitue une étape finale dans la majorité des réactions de dégradation photocatalytique. Il représente ainsi un modèle parfait pour cette étude.

2.1.1 Optimisation d'un matériau actif sans post-traitement

Pour le projet Comphosol et dans le cadre d'une application industrielle, les revêtements composites doivent présenter une photoactivité dès leur dépôt, c'est-à-dire sans traitements thermiques ou lumineux complémentaires qui représentent un coût non négligeable. Comme précédemment, la solution a été déposée sur substrat de silicium et séchée à 120°C pendant 20 heures. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du procédé d'élaboration sur l'activité photocatalytique.

2.1.1.1 Influence de la nature des groupements organiques

- Etude du comportement des films sans polluant

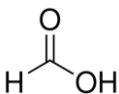
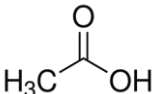
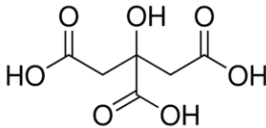
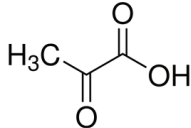
Pour valider la stabilité des films face aux UV, nous avons tout d'abord réalisé des analyses sans polluant. Les revêtements ont été immergés dans l'eau pure et irradiés pendant 6 heures.

Selon le type de matrice, les différents composés organiques générés ont été détectés par HPLC (Tableau 14). La structure chimique des produits est représentée dans le Tableau 15.

Tableau 14. Polluants générés par le film en fonction de la nature du groupement organique de la matrice

Composés générés	Sans organiques	Méthyle	Vinyle	Propyle
Acide formique	oui	oui	oui	oui
Acide acétique	non	oui	non	oui
Autres acides	non	non	Acide citrique	Acide pyruvique

Tableau 15. Structures chimiques des polluants générés

Acide formique	Acide acétique	Acide citrique	Acide pyruvique
			

L'acide formique (AF) est le principal composé relargué. La même concentration d'AF est générée, environ 50 µmol/L, quelle que soit la nature du groupement organique (Figure 64a). La génération d'AF est aussi observée pour les films préparés avec une matrice totalement inorganique, environ 20 µmol/L. Ces résultats suggèrent que la formation d'AF pourrait avoir plusieurs origines : la

dégradation des groupements organiques de la matrice ou, également, d'un composé commun aux formulations, le dispersant ou le solvant.

De l'acide acétique (ACOH) est relargué par les films possédant des groupements méthyles et propyles (Figure 64b). Dans le cas du propyle, l'ACOH peut résulter de la dégradation du groupement organique. Cependant, dans le cas du méthyle, la génération d'un composé comportant plus de carbone peut provenir soit de la recombinaison des groupements dégradés, soit, plus probablement, de la dégradation du solvant ou du dispersant. Ce phénomène n'est cependant pas observable dans le cas d'une matrice inorganique ou comportant des groupements vinyles.

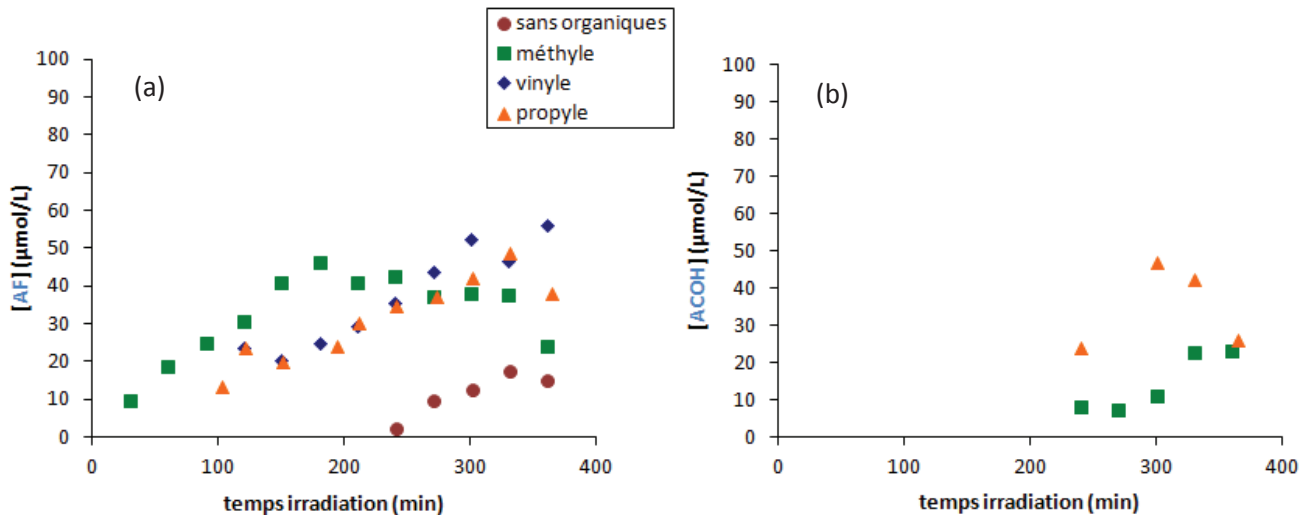


Figure 64. Quantité de (a) acide formique et (b) acide acétique relarguée en fonction de la nature des groupements organiques de la matrice

Il semblerait donc que de l'éthanol ou de l'acide acétique (dispersant) résiduels soient piégés dans le film et qu'ils soient décomposés, au contact des nanoparticules de TiO_2 , en acide formique et acétique. Ce mécanisme de dégradation est bien décrit par Muggli *et al*¹⁰¹ (Figure 65) :

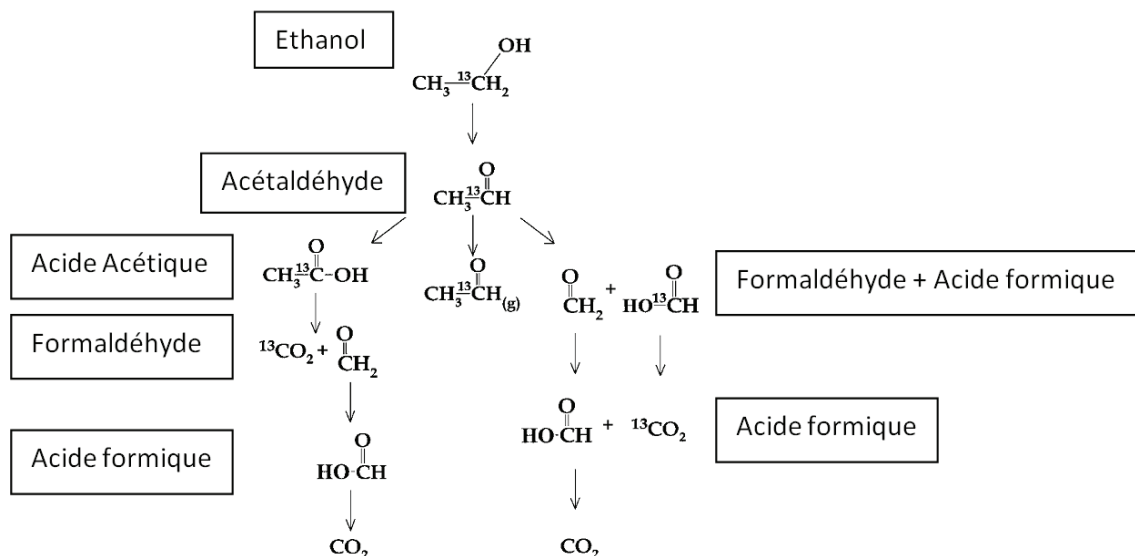


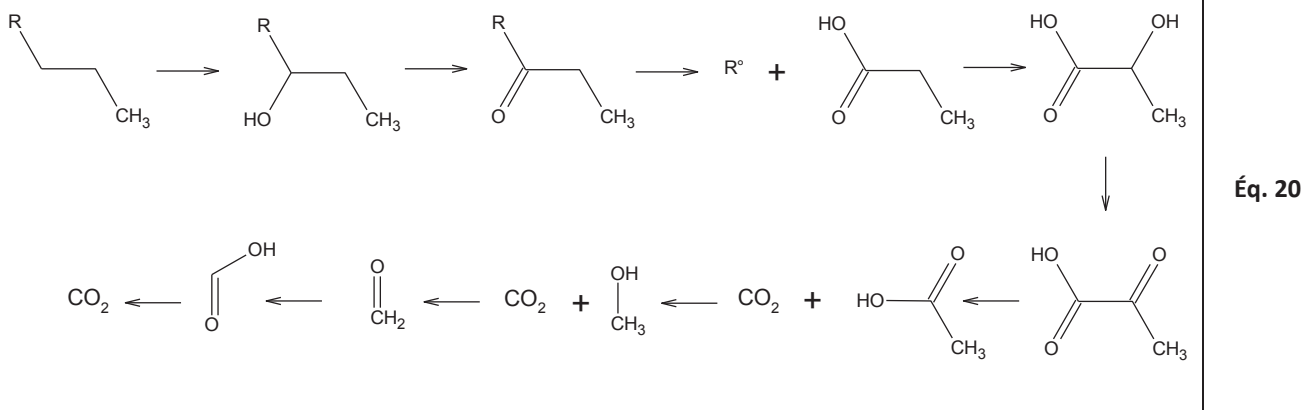
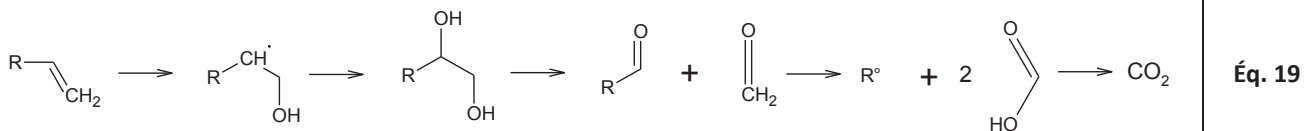
Figure 65. Mécanisme de photodégradation de l'éthanol résiduel en présence de TiO_2 (le chiffre 13 correspondant à l'isotope du carbone)

Nous avons émis comme hypothèse que les groupements organiques alkyles attachés au silicium, via les liaisons Si-C, sont décomposés suivant le mécanisme « classique » de photodégradation : génération de l'alcool correspondant, oxydation en aldéhyde/cétone et en acide, avant décarboxylation en CO_2 par la réaction de photo-Kolbe¹⁰². Des propositions de mécanismes de photodécomposition des groupements méthyles, vinyles et propyles sont présentées dans les équations 18 à 20, avec $\text{R}=\text{Si}$.

Les méthyles ne possédant qu'un carbone, ils ne présentent qu'un seul site d'attaque. Pour définir un mécanisme de photodégradation, nous pouvons nous référer au schéma de photodécomposition du méthanol qui s'oxyde en formaldéhyde puis en acide formique¹⁰³.

La décomposition des groupements vinyles peut être comparée à celle de l'éthylène. Selon Hauchecorne *et al*¹⁰⁴, sous exposition UV, les doubles liaisons s'ouvrent pour former un diol et se rompent en générant deux formaldéhydes puis deux acides formiques. Dans ce mécanisme, il n'y a aucune génération d'acide acétique. Avec cette cinétique, la formation d'acide citrique ne peut donc pas provenir de la dégradation des groupements vinyles. Cet acide a été utilisé lors de la synthèse des sols de vinyles. Sa présence correspond plutôt à des traces non éliminées lors de l'étape de lavage des sols.

Concernant les groupements propyles, peu d'auteurs observent la formation d'acide pyruvique¹⁰⁵. Ogata *et al*¹⁰⁶ reportent la formation d'acide pyruvique par la photo-oxydation de l'acide propanoïque avec le retrait successif d'atomes d'hydrogène en position α par attaques des radicaux hydroxyles. Cette possibilité d'éliminer un atome d'hydrogène en position α est également proposée par Guillard¹⁰⁷ pour la décomposition de l'acide butanoïque.



Sous irradiation UV, les films ne sont donc pas stables et relarguent des composés propres aux groupements organiques de la matrice et aux composés restés piégés dans l'épaisseur de la couche.

- Etude de l'efficacité photocatalytique sur polluant modèle (AF) :

L'activité photocatalytique de chaque film a été évaluée par le suivi de la dégradation d'AF en fonction du temps d'irradiation. Les cinétiques de dégradation suivant la nature du groupement organique sont présentées en Figure 66.

Nous constatons que, quel que soit le groupement de la silice, aucune décomposition d'AF n'intervient avant 150 minutes d'exposition. Après ce temps, la disparition de l'AF varie en fonction de la nature du groupement organique. Les vitesses de dégradation ont été déterminées par le calcul de la pente de la courbe à partir de 150 min. Les résultats sont résumés Tableau 16. Une nette différence d'activité est visible. Le film contenant du méthyle présente une meilleure activité photocatalytique que le vinyle et le propyle : 3,0 $\mu\text{mol/L/min}$ d'AF dégradé par minute contre, respectivement, 0,6 et 1,2 $\mu\text{mol/L/min}$.

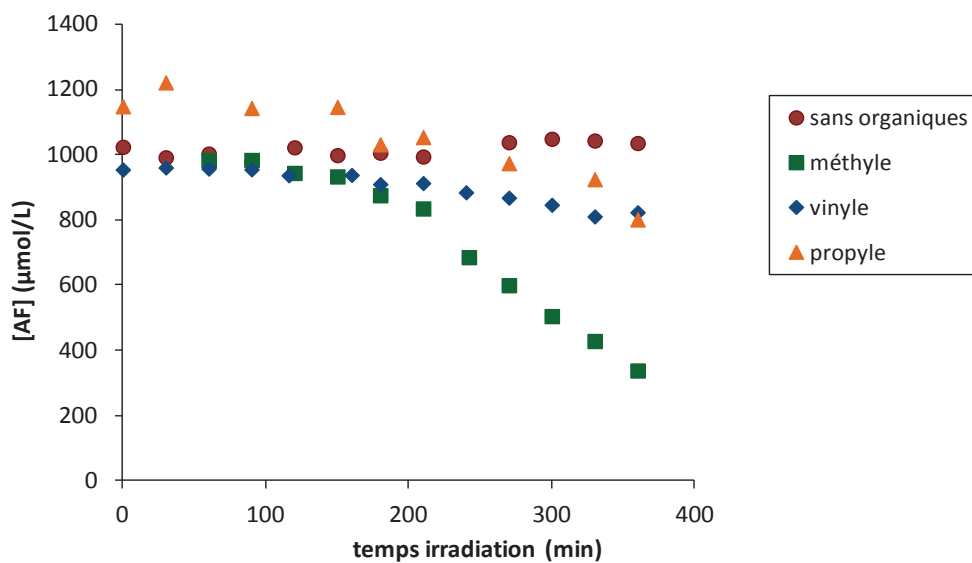


Figure 66. Cinétiques de dégradation d'AF suivant la nature des groupements organiques de la matrice

Tableau 16. Activités photocatalytiques des films en fonction de la nature des groupements organiques

Groupement organique	Sans organiques	Méthyle	Vinyle	Propyle
ICP ($\text{mg TiO}_2 \text{ actif/cm}^2$)	0,06	0,05	0,04	0,07
Vitesse de dégradation d'AF ($\mu\text{mol/L/min}$)	0	3,0	0,6	1,2

Ainsi, les films ont besoin d'une première période « d'auto-nettoyage » avant d'être actifs. Les films dégradent, en premier, les groupements organiques de la silice avant de décomposer l'AF. Ensuite, la photoactivité varie en fonction du groupement organique de la matrice. L'insertion de petits groupements organiques (méthyles) dans la silice permet une meilleure vitesse de dégradation. En effet, plus le groupement introduit est grand, plus sa décomposition présente d'intermédiaires et demande de temps pour être totalement dégradé. Comme nous l'avons vu précédemment (Éq. 18 à

20), le mécanisme de photodécomposition du méthyle comporte moins d'étapes que celui du vinyle et du propyle. De plus, nous pouvons noter que la quantité d'AF générée (test en eau, Figure 64a) par la décomposition du groupe méthyle diminue après 150 min d'irradiation, contrairement à celles des groupements vinyliques et propyles. Ceci explique la meilleure photoactivité du film possédant les méthyles. Un temps plus important est nécessaire pour éliminer les autres groupements.

Il est intéressant de souligner que le film purement inorganique est inactif. La dégradation des groupements favorise donc l'augmentation de l'activité photocatalytique certainement par la formation de micropores. Cette microporosité permet d'accroître l'accessibilité des polluants au photocatalyseur.

2.1.1.2 Influence de la méthode de synthèse

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour préparer le sol méthylé. Précédemment, nous avons constaté que la technique de synthèse n'influait pas la structuration des matériaux. Il est intéressant de vérifier s'il en est de même pour la photoactivité.

Contrairement aux caractérisations structurales, le procédé de synthèse a un impact sur l'activité photocatalytique des films (Figure 67). La méthode 1 génère des revêtements non actifs après 360 minutes d'irradiation. Les sols préparés par cette méthode présentent un taux de condensation plus faible et, donc, un nombre plus important de groupes -OH disponibles. La plus grande affinité de ce sol avec la surface du photocatalyseur mènerait à un enrobage des nanoparticules et à un blocage des sites actifs par formation de liaisons Si-O-Ti. Les méthodes 2 à 4 permettent de synthétiser des films photoactifs. Bien que tous les sols présentent de hauts taux de condensation, la méthode 2, qui inclue une étape de distillation, permet d'obtenir de meilleures vitesses de dégradation. Il est probable que cette étape favorise le retrait d'impuretés provenant du précurseur ou des solvants. La méthode 2 est la technique qui permettrait d'avoir le sol le plus propre.

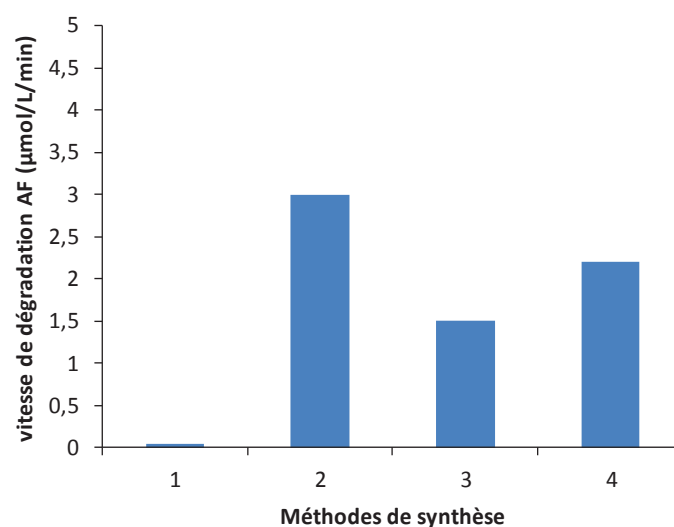


Figure 67. Activité des films en fonction de la méthode de synthèse employée

2.1.1.3 Influence du dispersant

Nous avons constaté que l'utilisation de dispersant permettait d'obtenir des films plus homogènes et transparents, sans agglomérats de TiO_2 à la surface du film.

La présence de dispersant n'a aucun effet sur l'activité photocatalytique (Figure 68). L'homogénéité de la dispersion de TiO_2 ne semble donc pas avoir d'impact sur les propriétés dépolluantes. L'utilisation de dispersant a seulement une influence sur les propriétés optiques et esthétiques des matériaux.

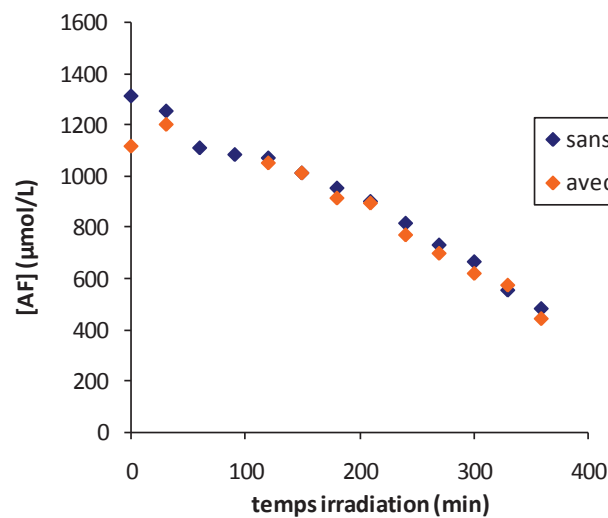


Figure 68. Activité photocatalytique des films préparés avec et sans acide acétique

2.1.1.4 Influence du rapport massique $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Afin d'optimiser les concentrations en silice et photocatalyseur, nous avons fait varier le rapport $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ suivant le Tableau 17 :

Tableau 17. Rapport massique $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

% en masse de TiO_2 dans la solution finale	% en masse de SiO_2 dans la solution finale	Rapport massique $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
5	10	33/67
10	15	40/60
10	10	50/50
15	10	60/40
10	5	67/33

Un optimum d'efficacité est atteint pour des rapports massiques en $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ compris entre 50/50 et 60/40 (Figure 69). Une augmentation de la quantité de photocatalyseur limite ensuite l'activité des matériaux. Un rapport 50/50 semble être suffisant pour absorber tous les photons émis. De même, une augmentation de la quantité de silice diminue les propriétés dépolluantes, probablement par un trop grand enrobage des nanoparticules de TiO_2 .

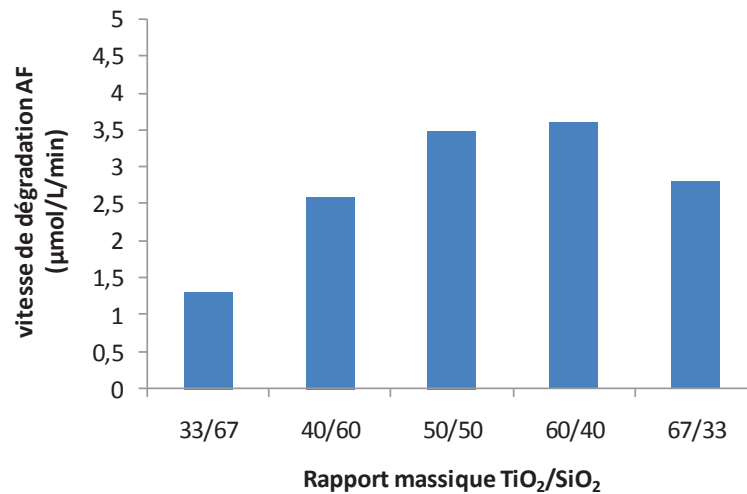


Figure 69. Influence du rapport massique $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sur l'activité photocatalytique

2.1.1.5 Influence de la méthode de dépôt

La solution photocatalytique a été déposée sur silicium selon deux méthodes susceptibles d'être utilisées par nos partenaires industriels : dip-coating et pulvérisation. Aucune différence d'activité n'a été détectée entre les deux techniques (Figure 70). Les cinétiques de dégradation de l'AF sont totalement similaires et superposables. La solution photocatalytique peut donc être déposée par plusieurs techniques sans perdre la structuration et la photoactivité des films.

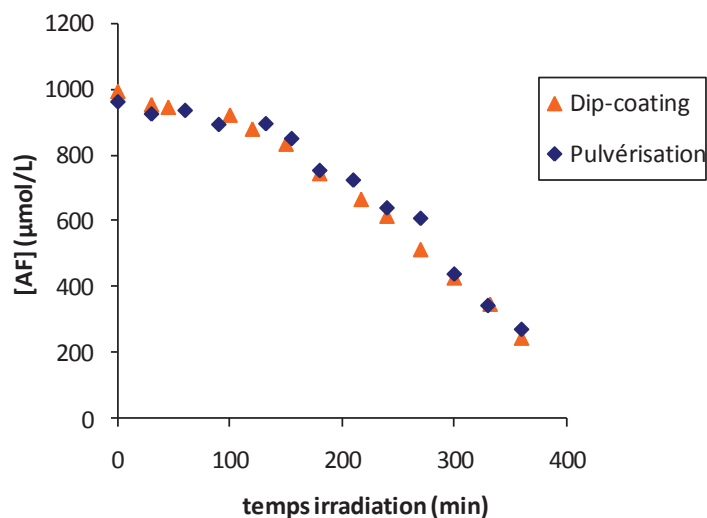


Figure 70. Influence de la méthode de dépôt sur l'activité du film

2.1.1.6 Influence de l'épaisseur

Nous avons augmenté l'épaisseur des films grâce à la réalisation de multicouches par dip-coating. La quantité de TiO_2 actif déposée augmente proportionnellement à l'épaisseur des revêtements (Figure 71). Cependant, l'augmentation de l'épaisseur n'améliore que légèrement l'activité photocatalytique (Figure 71). En triplant l'épaisseur, la vitesse de dégradation de l'AF passe seulement de 3,0 à 4,1 $\mu\text{mol/L/min}$. Selon Herrmann³⁸, nous sommes déjà sur le plateau pour lequel l'activité n'évolue plus. Cela signifie qu'une petite épaisseur (≤ 300 nm) est largement suffisante pour absorber tous les photons émis et obtenir un maximum d'activité.

La réalisation de films suffisamment épais constitue un moyen de protéger les substrats organiques. Comme l'ont décrit Wu *et al*³⁴, au-delà d'une certaine épaisseur, la lumière n'atteint plus les nanoparticules situées au cœur du film ce qui assure la protection des supports à l'interface film/substrat.

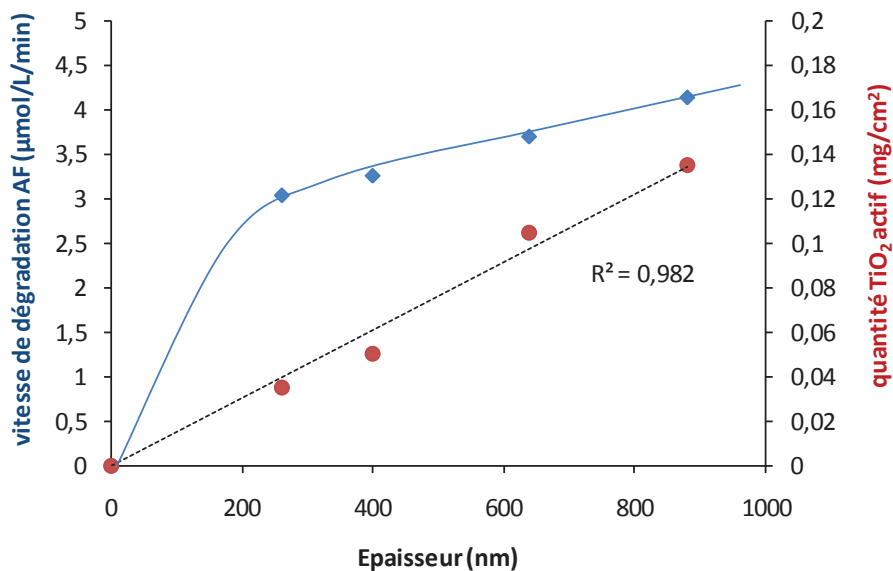


Figure 71. Influence de l'épaisseur sur l'activité photocatalytique et la quantité de TiO_2 actif déposée

Nous avons également étudié l'influence de l'épaisseur sur la génération de polluants par le film (test dans l'eau pure). Précédemment, nous avons constaté que les revêtements comportant du méthyle relarguaient de l'AF et de l'ACOH. Étonnamment, la même concentration en AF est obtenue en augmentant l'épaisseur du film (Figure 72a). Seule la concentration en ACOH varie. En triplant l'épaisseur du revêtement, la concentration d'ACOH relarguée triple aussi (Figure 72b).

Ces résultats confirment les conclusions précédentes sur l'origine de deux sources de pollution différentes. La dégradation des méthyles forme de l'AF (Éq. 18). Le fait que sa quantité ne varie pas signifie que la même proportion de méthyles a été dégradée. Cela concorde avec la constance de l'activité photocatalytique (Figure 71). Comme nos épaisseurs se situent déjà sur le palier de dégradation, nous avons la même profondeur de pénétration de la lumière et, donc, une dégradation des groupements organiques qui s'effectue sur la même épaisseur. À l'inverse, le relargage d'ACOH semble être proportionnel à l'épaisseur de la couche. Plus un dépôt est épais, plus il est difficile

d'évaporer en totalité le solvant. Les valeurs obtenues pour l'ACOH correspondent à la présence d'éthanol ou de dispersant résiduels restés piégés en plus grande quantité dans les films épais.

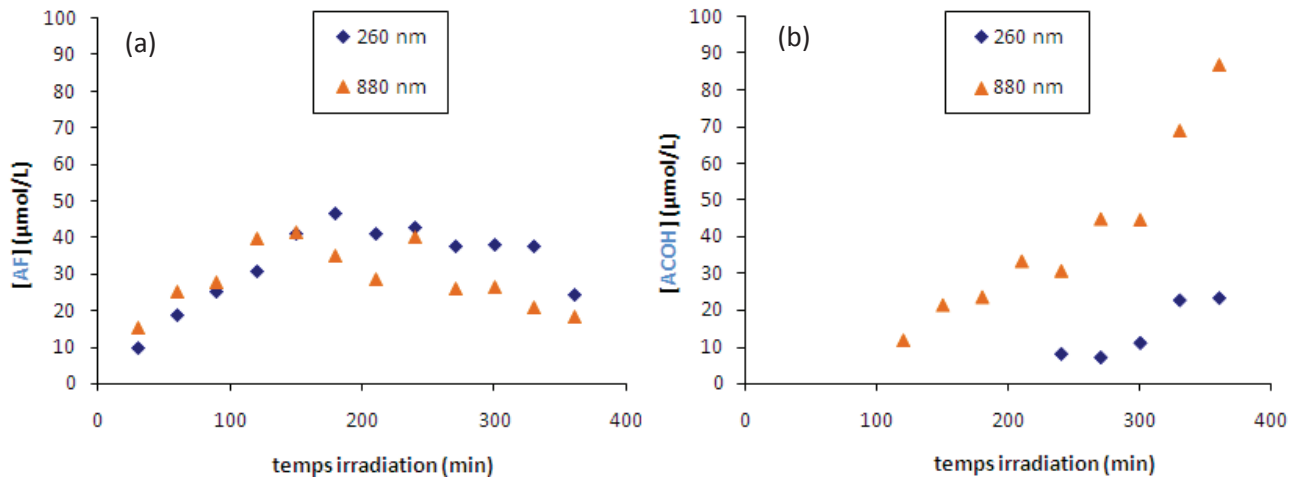


Figure 72. Concentration de (a) acide formique et (b) acide acétique relarguée en fonction de l'épaisseur

2.1.1.7 Reproductibilité et stabilité

Pour juger de la reproductibilité des matériaux, nous avons testé trois fois de suite le même échantillon (Figure 73). Nous constatons que le matériau devient de plus en plus efficace au fur et à mesure de son utilisation. Les courbes de dégradation ne présentent plus de palier « d'auto-nettoyage ». Après 2 tests, l'activité semble se stabiliser. Dans ce cas, les vitesses de dégradation sont déterminées par la pente de la courbe située entre 0 et 150 min d'irradiation. Les vitesses obtenues sont respectivement de 4,8 et 5,7 $\mu\text{mol/L/min}$ d'AF dégradé après 2 et 3 cycles de test.

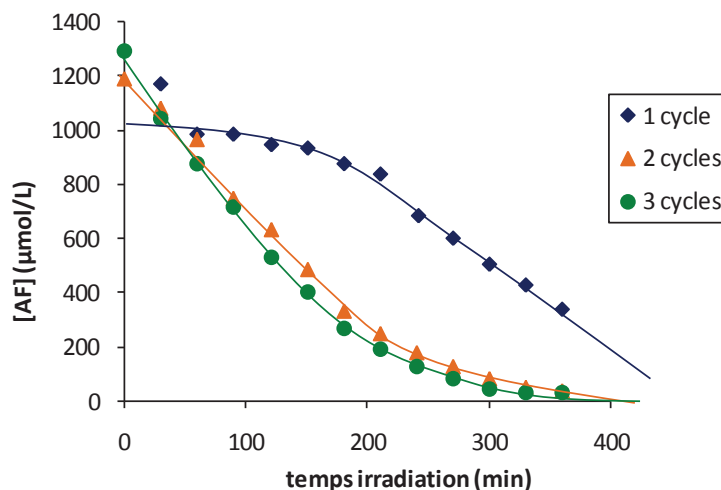


Figure 73. Reproductibilité des films sans traitements finaux

Nous avons suivi la stabilité du matériau en réalisant trois cycles photocatalytiques consécutifs dans l'eau pure. L'évolution de la génération de polluant en fonction du nombre de cycles est présentée dans la Figure 74. Le relargage d'AF diminue fortement, passant de 50 à moins de 10 $\mu\text{mol/L}$. Au

contraire, la concentration en ACOH généré augmente avec le nombre de tests allant jusqu'à 70 $\mu\text{mol/L}$. Il semble qu'une grande partie des méthyles soit dégradée dès le deuxième test pour ne quasiment plus générer d'AF. L'amélioration de l'accessibilité au TiO_2 explique l'accroissement des propriétés dépolluantes observée dans la Figure 73. Par contre, l'espace formé par leur retrait favorise la migration du solvant ou du dispersant résiduel vers la surface du film d'où l'augmentation de la quantité en ACOH.

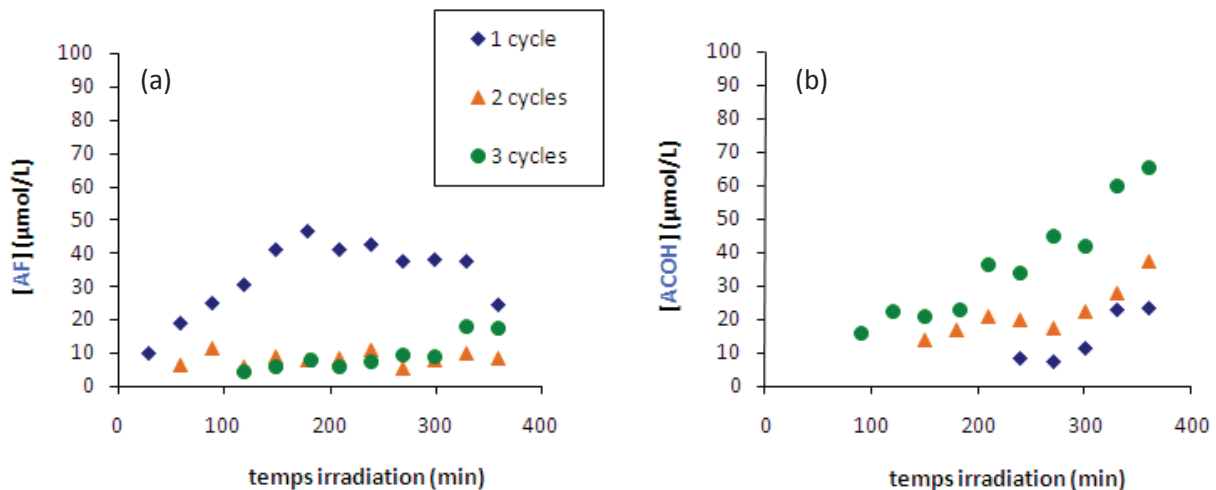


Figure 74. Quantité de (a) acide formique et (b) acide acétique relarguée en fonction du nombre de test

2.1.1.8 Conclusion

Par cette étude, nous avons pu définir les différents paramètres et mécanismes mis en jeu permettant d'obtenir des matériaux actifs, sans application de post-traitements particuliers. Il apparaît que, sous rayonnement UV, les revêtements relarguent différents polluants liés à la nature des groupements présents dans la matrice. Il a été mis en évidence que cette dégradation d'une partie des groupements organiques par photocatalyse est essentielle à l'amélioration des propriétés dépolluantes. Après une phase d'auto-activation, les films deviennent de plus en plus performants. Le retrait des groupements favorise la formation de micropores et, ainsi, les interactions polluant/photocatalyseur. Les petits groupements, tels que les méthyles, se dégradent plus vite en générant moins d'intermédiaires. L'utilisation de dispersant n'influe pas sur l'activité mais plutôt sur « l'esthétique » du film en diminuant la diffusion par les agrégats. Le maximum d'activité est obtenu par l'utilisation de solutions possédant un rapport massique en $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de 50/50 (solutions finales à 20% massique). Ces solutions peuvent être déposées par différentes techniques sans modification de la structuration et de la photoactivité des films. Un dépôt d'environ 300 nm est suffisant pour atteindre l'optimum d'efficacité.

2.1.2 Optimisation d'un matériau actif avec application d'un post-traitement

L'application de post-traitements thermiques ou lumineux a deux objectifs :

- i. Eliminer le relargage de polluants par le film et avoir des matériaux stables
- ii. Obtenir un matériau à son maximum d'efficacité

Ces deux conditions sont reliées à la dégradation des groupements organiques de la matrice.

L'influence des différents traitements ainsi que les conditions d'optimisation seront définies dans la partie suivante. L'étude se portera sur les matériaux précédemment optimisés c'est-à-dire des films d'environ 300 nm contenant du méthyle, préparés à partir de solutions photocatalytiques à 20% massique avec un rapport massique en $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de 50/50.

2.1.2.1 Traitement thermique

Les revêtements ont été séchés à 120°C ou 200°C pendant 20 heures ou 7 jours. Les analyses XPS et ToF-SIMS ont montré qu'une petite partie des méthyles, situés en extrême surface, étaient dégradés. Ce traitement thermique plus soutenu a également été appliqué pour essayer d'éliminer un maximum de solvant/dispersant résiduel et éviter le relargage d'ACOH.

La Figure 75 représente l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du traitement thermique appliqué. Une diminution de l'efficacité est observée avec l'augmentation du temps et de la température de séchage.

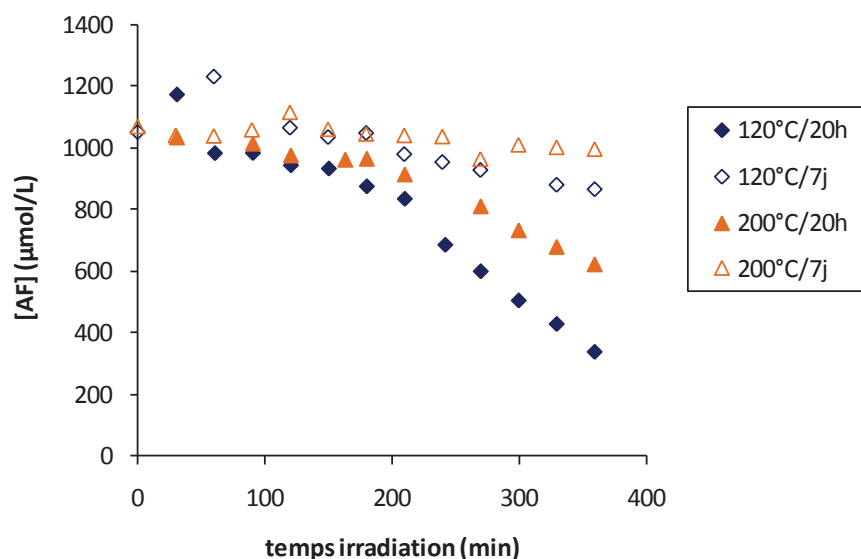


Figure 75. Influence de la température et du temps de séchage sur l'activité photocatalytique

La forme des courbes nous renseigne sur le fait qu'il reste encore trop d'organiques autour du TiO_2 pour obtenir une activité maximale (palier d'activité). Ce qui appuie l'hypothèse de faibles modifications se situant seulement en extrême surface car uniquement observables par ToF-SIMS. Par contre, les résultats photocatalytiques s'opposent aux conclusions tirées en ToF-SIMS (Figure 56). Plus le séchage était long et fort, plus cela favorisait le retrait des groupements et la réorganisation de la matrice en SiO_2 . Il est alors possible que les produits de dégradation soient piégés dans le film et aient saturé la surface du photocatalyseur. Une seconde hypothèse serait une perte de porosité et une réorganisation de la silice autour des nanoparticules avec la température, surtout si la matrice devient de plus en plus inorganique. Cependant, aucun changement de structuration n'a été observé par MEB.

La faible dégradation des méthyles par le traitement thermique est visible avec le relargage d'AF par le matériau (Figure 76). Le séchage le plus long et le plus chaud (200°C , 7 jours) génère la même quantité d'AF qu'un traitement à 120°C pendant 20 heures. Par contre, aucune formation d'ACOH n'a été détectée pour un séchage à 200°C pendant 7 jours. L'augmentation du temps et de la température de séchage permettrait donc de mieux éliminer le solvant mais aurait peu d'influence sur la décomposition des groupements méthyles.

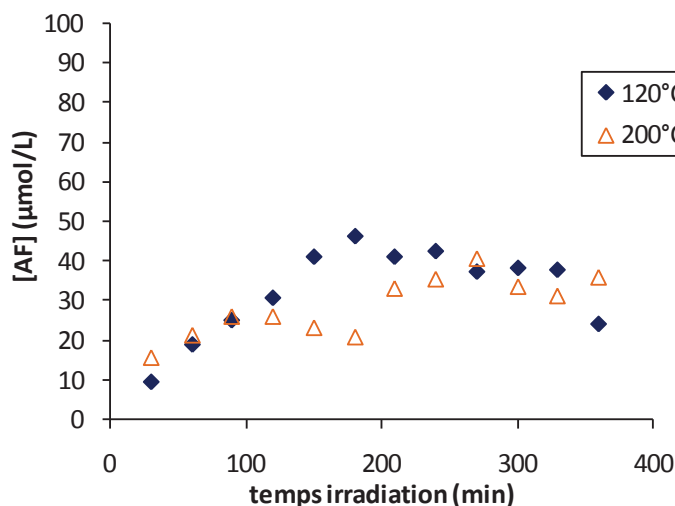


Figure 76. Génération d'AF par le film suivant le traitement thermique appliqué

Traiter en température les films ne semble donc pas être la meilleure technique pour augmenter l'activité et la stabilité des matériaux. Le choix d'un séchage à 120°C pendant 20 heures a été conservé.

2.1.2.2 Traitement UV

Contrairement au traitement thermique, les analyses de surface ont mis clairement en évidence la possibilité de dégrader les groupements organiques de la matrice par un post-traitement lumineux. De plus, cette méthode présente l'avantage de pouvoir cibler la dégradation des méthyles au contact des nanoparticules de TiO_2 et d'ainsi en conserver une partie pour la flexibilité des films.

Tout d'abord, nous avons déterminé les conditions optimales d'application du traitement UV. Puis, nous avons étudié l'influence de certains paramètres de synthèse et de photocatalyse sur l'activité des échantillons traités.

a) Conditions d'irradiation du traitement UV

i. Milieu de traitement

Les échantillons ont été irradiés sous UVC à une irradiance de 5 mW/cm^2 pendant 27 heures. Durant l'exposition, les films ont été laissés soit à l'air libre, soit totalement immergés dans de l'eau ultra-pure. L'activité des matériaux a ensuite été testée sur la dégradation de l'AF (Figure 77).

Des résultats complètement opposés sont obtenus suivant le milieu de traitement. Irradier le matériau sous air le rend totalement inactif. Au contraire, lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau, l'activité photocatalytique double. La courbe présente directement une droite de dégradation, sans palier d'auto-nettoyage. L'AF est alors dégradé à une vitesse de $5,9 \mu\text{mol/L/min}$ contre $3,0 \mu\text{mol/L/min}$ sans pré-traitement.

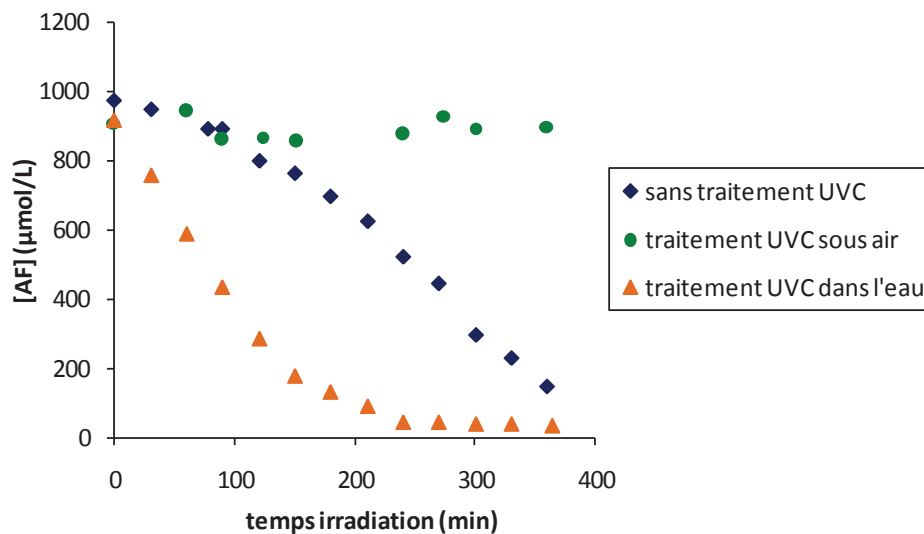


Figure 77. Influence d'un traitement UV de 27h et de ses conditions d'irradiation sur la photoactivité

La présence d'eau peut avoir deux rôles. Premièrement, favoriser la formation de OH^\bullet , radicaux très oxydants. Deuxièmement, aider à éliminer les polluants générés qui, sinon, restent piégés dans le film. Le retrait des groupements organiques et de leurs produits de décomposition permet de laisser une microporosité favorisant l'activité photocatalytique. Ces résultats confirment le mécanisme de structuration proposé en Figure 63.

De plus, les revêtements post-traités sous UVC en milieu aqueux pendant 27 heures sont stables et ne présentent plus aucun relargage d'AF ou d'ACOH lors des analyses en eau ultra-pure. Ainsi, dans

de bonnes conditions d'utilisation, le post-traitement UV s'avère être une méthode efficace pour obtenir des matériaux stables et performants.

ii. Temps de traitement UV

Le temps d'irradiation a été optimisé afin d'obtenir la meilleure photoactivité. Les échantillons ont été irradiés en phase aqueuse jusqu'à 40 heures sous UVC puis leur activité a été évaluée. L'influence du temps de traitement sur la vitesse de dégradation de l'AF est représentée en Figure 78.

L'activité photocatalytique des films croît avec l'augmentation du temps d'irradiation UV jusqu'à environ 30 heures, puis elle se stabilise. A partir de 27 heures, l'activité n'évolue plus et forme un palier. Cela suggère que cette durée est suffisante pour éliminer le maximum de groupements méthyles situés autour du TiO_2 .

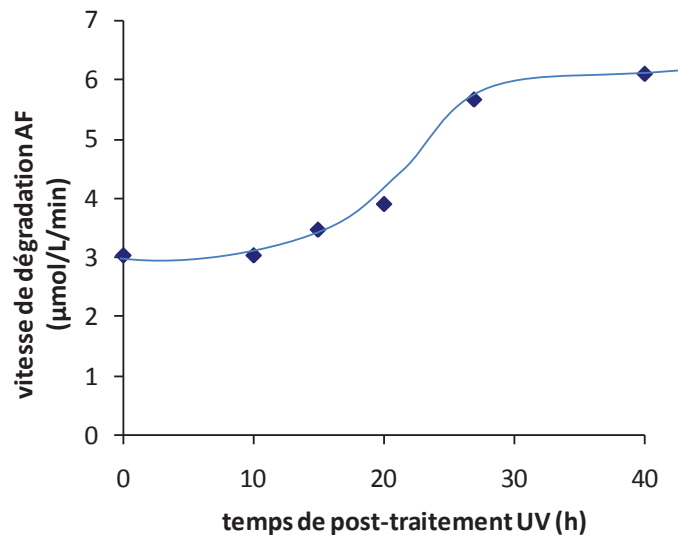


Figure 78. Optimisation du temps de traitement UV

iii. Longueur d'onde d'irradiation

Un traitement de 27 heures, en présence d'eau, a été réalisé sous UVA (365 nm) à une irradianance de 5 mW/cm^2 . La Figure 79 montre qu'une exposition sous UVC ou UVA conduit à une vitesse similaire de dégradation de l'AF. Les échantillons peuvent donc être traités sous UVA ou UVC.

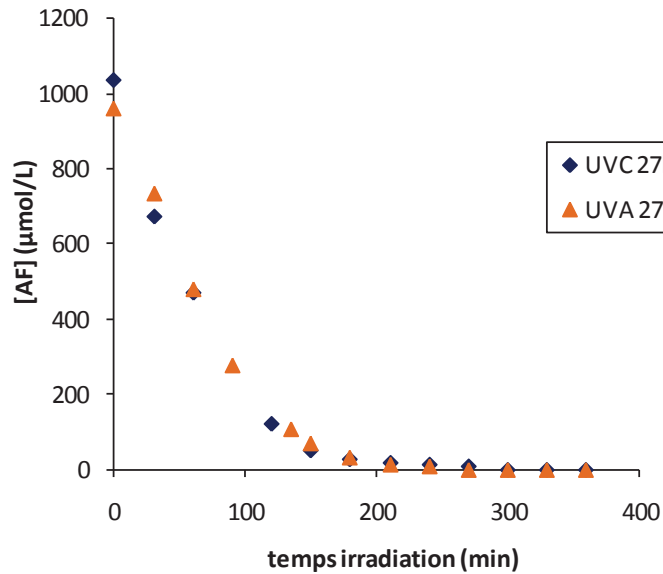


Figure 79. Influence de la longueur d'onde de post-traitement

b) Influence des paramètres de synthèse des films

i. Méthodes de synthèse

Précédemment, nous avons constaté que la méthode d'élaboration des sols impactait l'activité photocatalytique des matériaux, bien que la structuration poreuse des revêtements soient comparables. Avec un post-traitement UV, toutes les synthèses sont actives et présentent des vitesses de dégradation totalement similaires (Figure 80). Ainsi, après élimination des impuretés et des groupements méthyles, il n'y a plus aucune influence de la technique de synthèse. Ceci est en adéquation avec les caractérisations structurales.

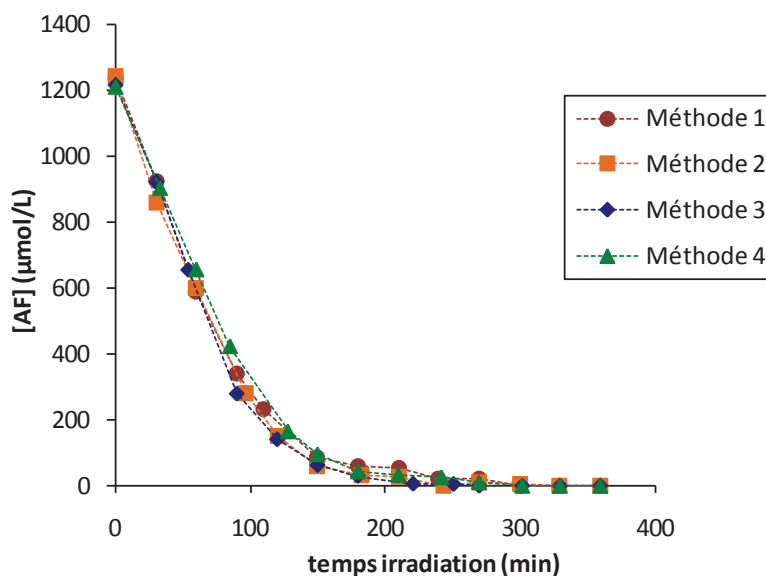


Figure 80. Activité des films post-traités 27 heures suivant la méthode de synthèse utilisée

ii. Quantité de groupements organiques

Afin d'étudier l'influence de la quantité d'organiques sur l'activité photocatalytique, nous avons associé, dans diverses proportions, un sol de méthyle (MTEOS) et un sol inorganique, préparé à partir de TEOS. Nous avons fait varier le rapport massique en MTEOS/TEOS tout en gardant, au final, une solution photocatalytique composée à 10% massique en silice et 10% massique en TiO_2 . Les films ont ensuite été traités 27 heures sous UVC. L'influence du rapport MTEOS/TEOS sur les vitesses de dégradation de l'AF est présentée Figure 81.

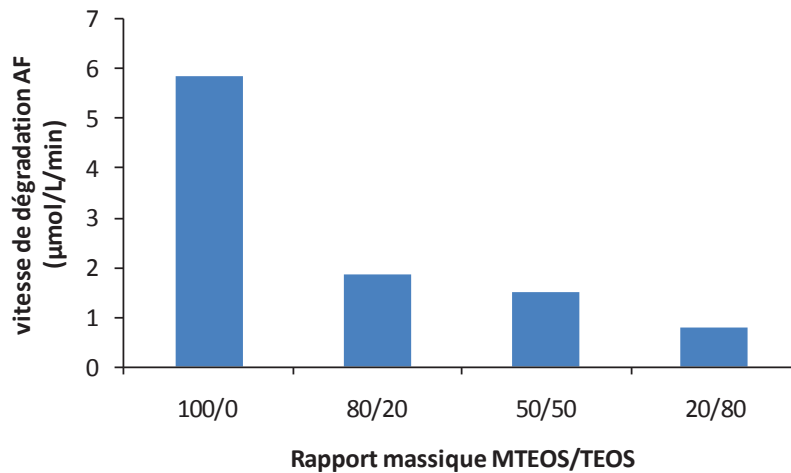


Figure 81. Influence du rapport massique en MTEOS/TEOS sur l'activité photocatalytique des films post-traités 27 heures

L'activité décroît rapidement avec l'augmentation de la quantité en sol inorganique. Ces résultats démontrent l'importance d'utiliser une matrice hybride constituée à plus de 80% massique en liaisons Si-C. Le retrait des groupements organiques est donc bien à l'origine de l'amélioration de l'activité photocatalytique des films.

iii. Nature des groupements organiques

Avec le traitement UV, l'introduction de plus grands groupements organiques peut s'avérer intéressant en favorisant, logiquement, la formation de pores plus larges. Des films, préparés à partir de VTMOs et PTEOS, ont été irradiés sous UVC pendant 27 heures.

Les analyses XPS et ToF-SIMS des différents échantillons confirment la perte des groupements organiques et le réarrangement de la silice quel que soit le groupement présent.

Cependant, aucune amélioration des performances photocatalytiques n'a été constatée (Figure 82). La même efficacité est observée pour les groupements méthyles, vinyles et propyles. L'augmentation de la taille des groupements ne semble pas influencer l'activité des films.

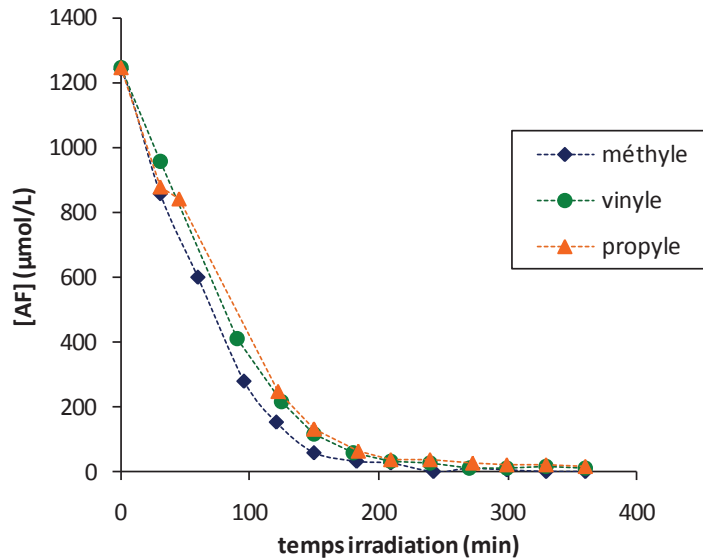


Figure 82. Activité du film suivant la nature des groupements organiques de la matrice.

De plus, pour chaque échantillon, plus aucun relargage d'AF et d'ACOH n'est observé lors des tests dans l'eau pure. Ainsi, il semble que 27 heures de traitement UV soit suffisant pour dégrader les différents groupements. Il est ici possible que l'écart de taille entre les groupements soit trop faible pour pouvoir modifier la microporosité et observer une réelle évolution de l'efficacité.

c) Influence des paramètres photocatalytiques

i. Concentration en AF

Les conditions expérimentales peuvent aussi avoir un impact sur l'activité du matériau. L'influence de la concentration initiale en AF a été testée sur un film prétraité sous UVC pendant 27 heures.

- Adsorption dans le noir

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Afin d'évaluer les quantités adsorbées (Q_{ads}) en AF, une étude de l'isotherme d'adsorption a été réalisée pour des concentrations allant de 500 à 4000 µmol/L. Q_{ads} est définie par l'équation suivante (Éq. 21) :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)}{S} \quad \text{Éq. 21}$$

Avec Q_{ads} : quantité AF adsorbée par surface de catalyseur ; C_0 : concentration initiale en AF ; C_e : concentration AF à l'équilibre d'adsorption ; S : ratio entre la surface de l'échantillon (9 cm²) et le volume de la solution aqueuse (30 mL).

Lorsque la concentration en AF introduit augmente, la quantité d'AF adsorbée par le film augmente également, avant de tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée (Figure 83). Selon la classification de Giles et al¹⁰⁸, cette isotherme est de type L signifiant qu'il n'existe pas de compétition forte entre le solvant et l'AF pour occuper les sites actifs du photocatalyseur.

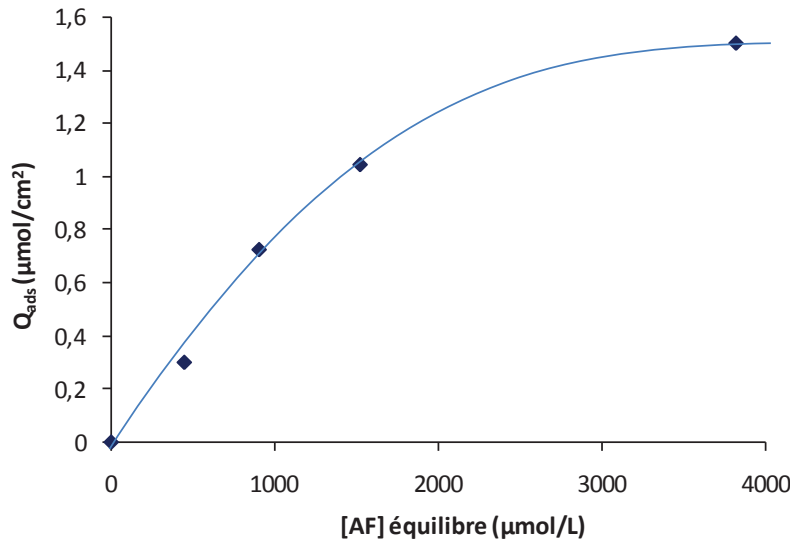


Figure 83. Quantité d'AF adsorbée en fonction de la concentration en AF introduit

En général, l'adsorption de composés organiques sur TiO_2 en phase aqueuse suit le modèle de Langmuir décrit par l'expression linéaire suivante (Éq. 22):

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_{ads} Q_{max} C_{\text{éq}}} \quad \text{Éq. 22}$$

Avec Q_{ads} : quantité d'AF adsorbée par surface de l'échantillon ; Q_{max} : quantité maximale d'AF adsorbée par unité de surface ; $C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre d'adsorption ; K_{ads} : constante d'adsorption à l'obscurité.

La résolution graphique de cette équation permet de déterminer Q_{max} et K_{ads} qui sont respectivement de $1,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ et $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ L}/\mu\text{mol}$.

- Dégradation de l'AF

Sous irradiation UV, la vitesse de dégradation de l'AF croît avec l'augmentation de la concentration en AF (Figure 84). Puis, à partir d'environ $1500 \mu\text{mol}/\text{L}$, elle se stabilise. Ces tendances sont conformes à la littérature et au modèle de Langmuir-Hinshelwood³⁸.

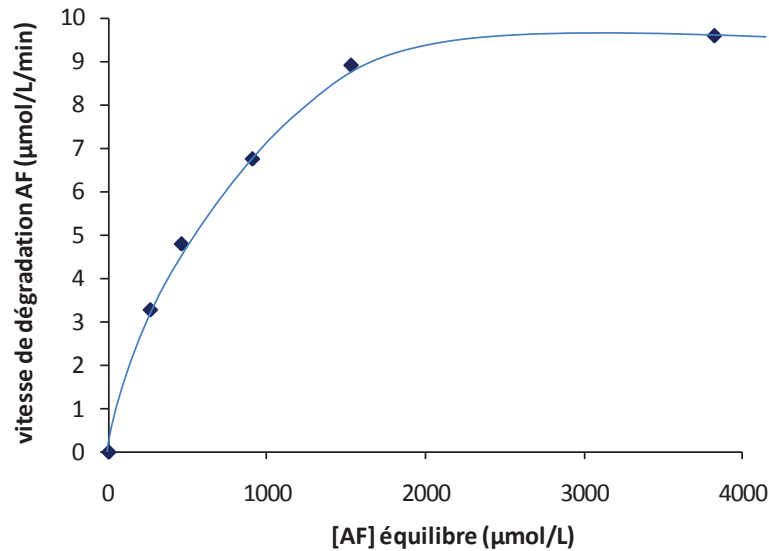


Figure 84. Influence de la concentration en AF sur la vitesse de dégradation

La constante cinétique de dégradation (k) et la constante d'adsorption (K_{LH}) ont été déterminées graphiquement par la linéarisation de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (Éq. 23). Les valeurs de k et K_{LH} sont respectivement de $12 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{L}$ et $8,3 \cdot 10^{-4} \text{L}/\mu\text{mol}$.

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_{LH} C_0} \quad \text{Éq. 23}$$

Avec V_0 : vitesse de dégradation AF ; k : constante cinétique de dégradation ; K_{LH} : constante d'adsorption ; C_0 : concentration AF.

La constante d'adsorption K_{LH} s'avère être supérieure à la constante d'adsorption mesurée dans le noir (K_{ads}). Cette différence peut être attribuée, entre autres, au changement des propriétés de surface du TiO_2 lorsqu'il est irradié sous UV¹⁰⁹.

ii. Flux lumineux

La dégradation de $1086 \mu\text{mol}/\text{L}$ d'AF a été suivie en variant l'irradiance entre 0 et $14 \text{mW}/\text{cm}^2$ (Figure 85). Dans le noir, le matériau prétraité n'est pas actif. A faible irradiance, la vitesse de dégradation est proportionnelle au flux de la lampe. Puis, vers $10 \text{mW}/\text{cm}^2$, l'activité atteint un plateau. C'est-à-dire, qu'à partir de cette valeur, les paires électrons-trous photogénérées se recombinent et ne sont plus efficaces³⁸.

L'efficacité quantique (ρ) de la réaction à $10 \text{mW}/\text{cm}^2$ est définie comme étant le rapport entre le nombre de moles d'AF dégradé (r) sur le nombre de moles de photons émis par la lampe (ϕ) en un temps donné : $\rho = r/\phi$. On émet comme hypothèse que tous les photons sont absorbés. Par calcul, ρ a été estimé à 1,1%. Ceci signifie qu'une seule molécule d'AF est dégradée pour 100 photons émis à 365 nm.

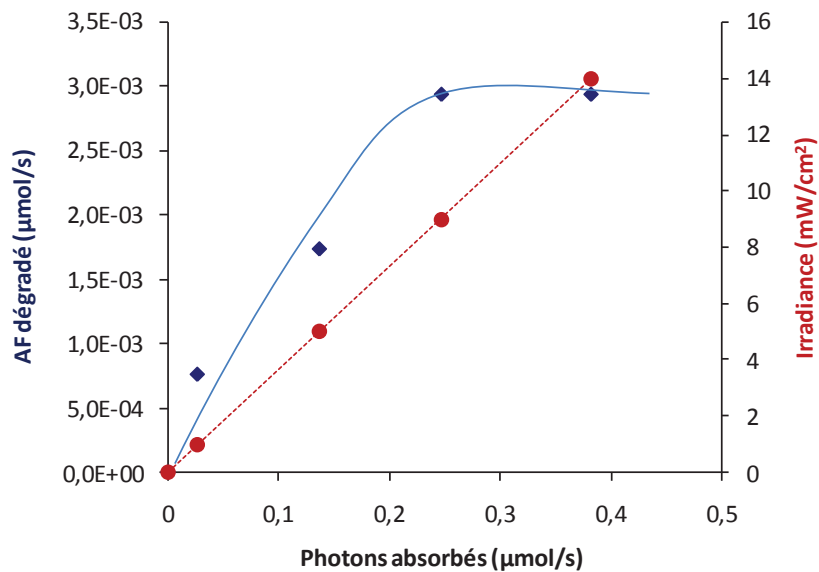


Figure 85. Influence du flux lumineux sur l'activité du matériau

2.1.2.3 Conclusion

Deux possibilités de post-traitements ont été étudiées : thermiques ou lumineux. Il s'avère que sécher plus longtemps ou à plus forte température les matériaux ne permet pas d'améliorer l'activité ni la stabilité des films. Au contraire, les analyses de surface et les tests photocatalytiques confirment l'amélioration de l'efficacité des matériaux traités par UV grâce à la dégradation par photocatalyse des groupements organiques situés autour du TiO_2 . L'irradiation doit se dérouler en phase aqueuse pendant au moins 27 heures sous une exposition UVC ou UVA à 5 mW/cm^2 . L'insertion de petits groupements (méthyles) suffit pour obtenir un optimum d'efficacité. En plus des conditions de traitement ou de synthèse, l'activité des matériaux est influencée par les paramétrages du dispositif d'analyse comme le flux lumineux appliqué ou la concentration initiale en polluant à dégrader.

2.2 Propriétés autonettoyantes

Le principe d'autonettoyance est défini par la capacité d'un matériau à dégrader des composés organiques et à présenter une mouillabilité élevée de sa surface par l'eau lorsqu'il est exposé aux UV. Ces propriétés ont été évaluées grâce à la mesure des angles de contact et au suivi de la dégradation du bleu de méthylène selon la norme ISO 10678. Les mesures ont été réalisées directement sur les matériaux optimisés avec et sans post-traitement UV.

2.2.1 Superhydrophilie

Le caractère superhydrophile permet aux revêtements de générer un film d'eau à leur surface qui favorise l'élimination des salissures. L'influence de différents paramètres sur la diminution de l'angle

de contact a été étudiée sur des échantillons non post-traités sous UV. L'exposition lumineuse s'est déroulée dans le réacteur servant aux tests de dégradation d'AF.

2.2.1.1 Milieu d'irradiation

Les films ont été irradiés sous UVA à 10 mW/cm^2 en étant soit immergés dans l'eau pure, soit laissés à l'air libre. La valeur de l'angle de contact a été suivie en fonction du temps d'exposition UV (Figure 86). Entre chaque point, l'eau des échantillons a été ôtée par application d'un vif flux d'air.

Les revêtements deviennent hydrophiles, c'est-à-dire ont un angle inférieur à 90° , à partir de 15 min d'irradiation pour l'échantillon recouvert d'eau et 280 min pour celui laissé à l'air. En présence d'eau, le revêtement est superhydrophile en moins de 60 min.

Ces résultats confirment l'importance de la présence d'eau pour diminuer la quantité d'organiques dans le film en favorisant soit la dégradation des méthyles, soit l'évacuation des polluants générés. Ces valeurs concordent avec la meilleure efficacité des post-traitements UV lorsqu'ils sont réalisés dans l'eau.

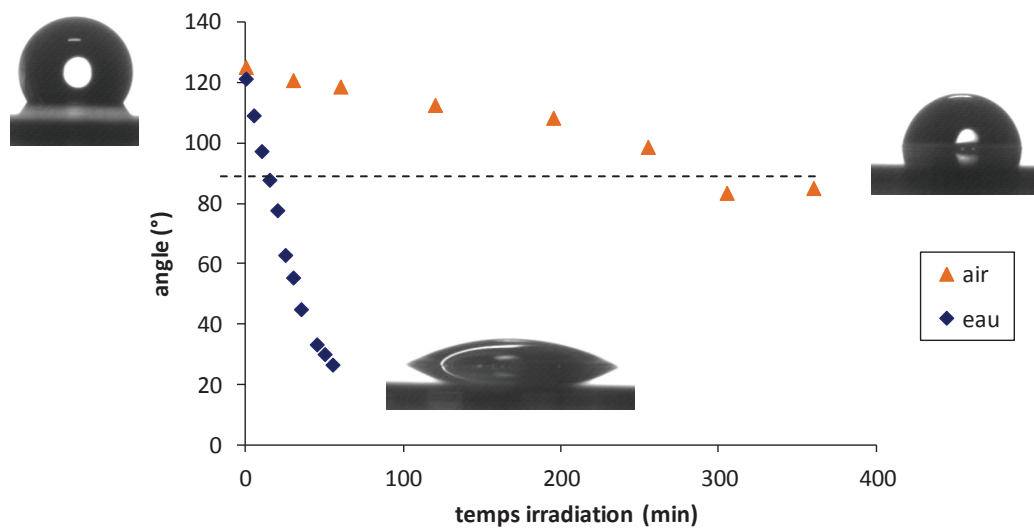


Figure 86. Influence du milieu d'irradiation sur la variation de l'angle de contact

2.2.1.2 Flux lumineux

L'obtention de la superhydrophilie des films varie avec certains paramètres comme l'irradiance. Les matériaux ont été exposés, en milieu aqueux, aux UVA à une irradiance de 1 ou 10 mW/cm^2 (Figure 87). A faible intensité, la diminution de l'angle de contact est moins rapide. Après 55 min d'irradiation, l'angle mesuré est de 70° contre 26° pour une illumination à 10 mW/cm^2 . Cependant, le caractère hydrophile est obtenu dans des temps proches : après 20 et 15 min d'irradiation pour une intensité lumineuse de respectivement 1 et 10 mW/cm^2 .

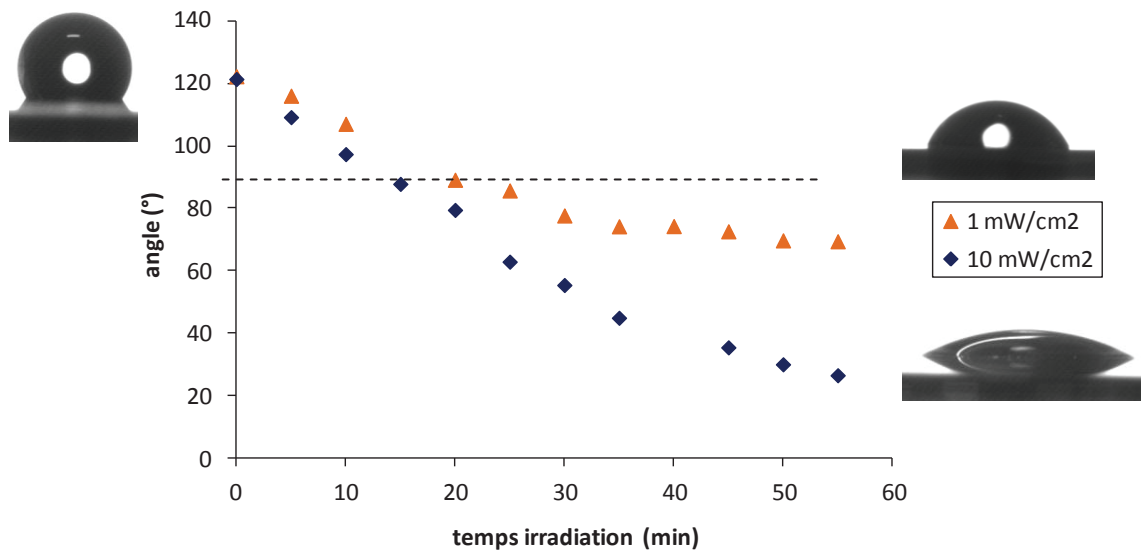


Figure 87. Influence de l'irradiance sur l'évolution de l'angle de contact

2.2.1.3 Epaisseur

Pour étudier l'influence de l'épaisseur, nous avons illuminé les films multicouches sous UVA à 10 mW/cm². L'évolution de l'angle de contact en fonction du nombre de couches est représentée en Figure 88. Plus le film est épais, plus les cinétiques de perte de l'angle sont rapides. L'hydrophilie est obtenue entre 5 et 15 min d'exposition pour des films entre 5 et 1 couche. Un revêtement de 5 couches est superhydrophile en 15 min alors qu'il faut 1 heure d'irradiation pour 1 couche.

Bien que la diminution de l'angle de contact varie avec l'épaisseur, l'activité photocatalytique est plus faiblement influencée. En effet, pour la dégradation de l'AF, 1 couche permet d'atteindre déjà plus de 75% de l'efficacité optimale.

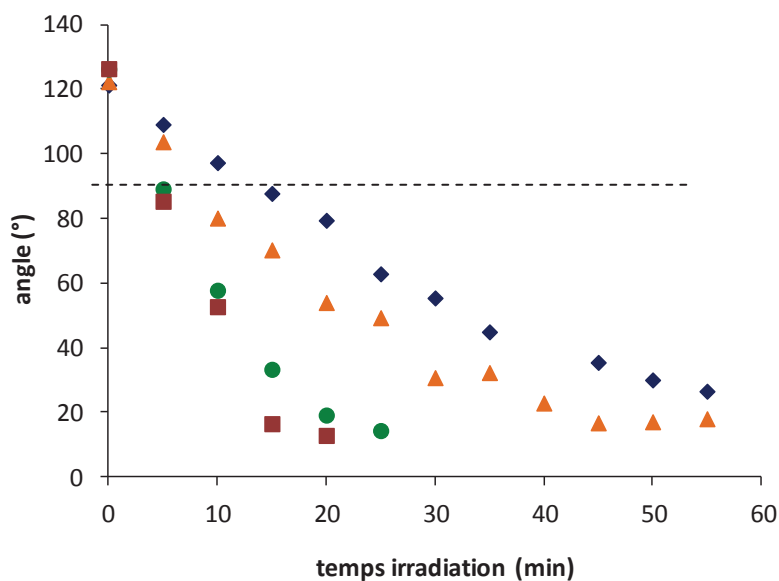


Figure 88. Influence de l'épaisseur des films sur la diminution de l'angle de contact

2.2.1.4 Tenue de l'angle de contact

Comme le film devient superhydrophile en moins d'une heure, il n'est pas surprenant de constater que son angle soit de 8° à la fin d'un test de dégradation d'AF ou après 27 heures de post-traitement UVC (Tableau 18). Par contre, il est intéressant de noter que cet angle ne varie pas après 1 mois de stockage dans le noir.

Ce maintien de l'angle met en évidence la perte des groupements organiques de la matrice. Comme la mesure de l'angle est une technique d'analyse de surface, il est normal de ne trouver aucune variation de valeur entre les différentes illuminations, bien que l'activité des films post-traités par UVC soit meilleure.

Tableau 18. Suivi de l'évolution de l'angle de contact dans le temps

Substrat silicium	Revêtement méthyle	Après un test d'AF = 6h d'UVA (10mW/cm ²)		Après un post-traitement = 27h d'UVC (5mW/cm ²)	
		t0	t+1mois	t0	t+1mois
46°	123°	8°	9°	8°	8°

2.2.1.5 Conclusion

Le revêtement composite possède un caractère superhydrophile qui s'acquiert en moins de 60 min d'irradiation (UVA à 10 mW/cm²). La perte de l'angle est favorisée par la présence d'eau, l'augmentation de l'irradiance et de l'épaisseur. Par la dégradation des groupements organiques, la superhydrophilie des films est conservée, au moins pendant 1 mois dans le noir, ce qui est intéressant pour les propriétés autonettoyantes.

2.2.2 Dégradation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est le composé le plus utilisé dans la littérature pour évaluer l'activité des matériaux. Les vitesses de dégradation du colorant ont été déterminées en suivant la décoloration de la solution en fonction du temps d'exposition sous UVA.

2.2.2.1 Influence du post-traitement UVC

Deux échantillons, dont un post-traité sous UVC pendant 27 heures, ont été irradiés sous UVA à une irradiance 10 mW/cm². Des différences s'observent avant même l'allumage de la lampe. Le film post-

traité adsorbe au départ plus de colorant. Une diminution d'environ 31% de la concentration initiale est visible, contre seulement 12% pour le film non post-traité (Figure 89). Sous irradiation, contrairement à la dégradation de l'AF, les courbes ne présentent pas de palier (Figure 90). Les vitesses de décomposition ont ainsi été estimées par le calcul de la pente entre 0 et 90 min d'irradiation. La même activité est obtenue, soit 0,05 $\mu\text{mol/L/min}$ de BM dégradé, quel que soit l'échantillon.

La meilleure adsorption de colorant par le matériau post-traité peut mettre en évidence une augmentation de la porosité grâce au départ des groupements méthyles. Elle peut également être favorisée par le caractère superhydrophile des films prétraités. Ce phénomène n'améliore pourtant pas les vitesses de dégradation du BM.

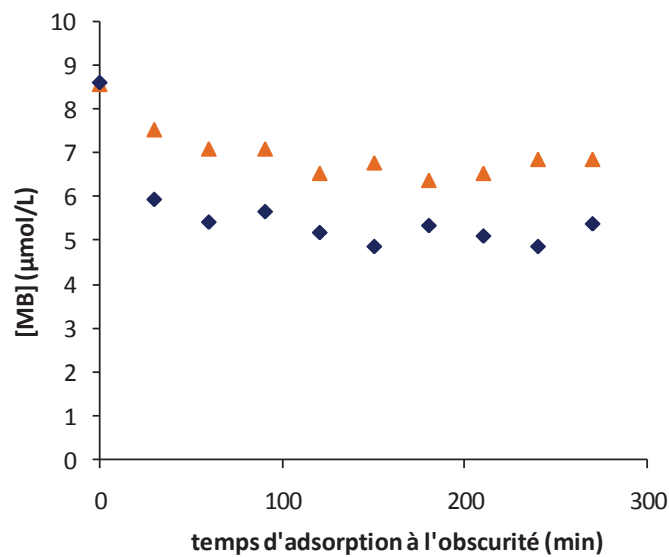


Figure 89. Influence du post-traitement UVC sur l'adsorption du MB à l'obscurité

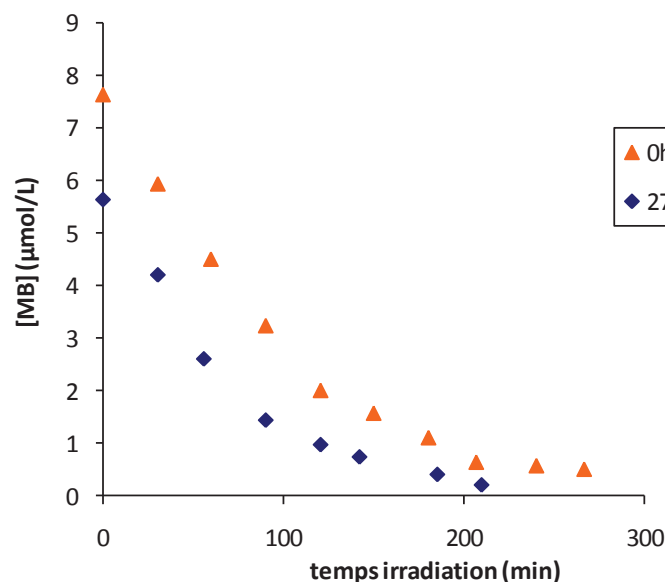


Figure 90. Influence du post-traitement UVC sur la décoloration du BM

2.2.2.2 Influence de la concentration en BM

Cette étude a été menée sur des films post-traités pendant 27 heures sous UVC. Similairement à la dégradation de l'AF, la vitesse de dégradation du BM augmente, dans un premier temps, proportionnellement à la concentration initiale en BM (Figure 91). Un maximum d'efficacité est atteint à partir d'environ 35 $\mu\text{mol/L}$. Cette concentration se situe à une valeur plus basse que celle de l'AF (1500 $\mu\text{mol/L}$). Puis, l'activité photocatalytique du film diminue avec l'augmentation de la concentration en BM. La plus grande taille du composé à dégrader, ainsi que l'augmentation de la coloration de la solution, expliquent une saturation plus rapide des sites actifs du TiO_2 et une diminution de la quantité de photons absorbés par le film. Ceci engendre alors le ralentissement de l'activité photocatalytique¹¹⁰.

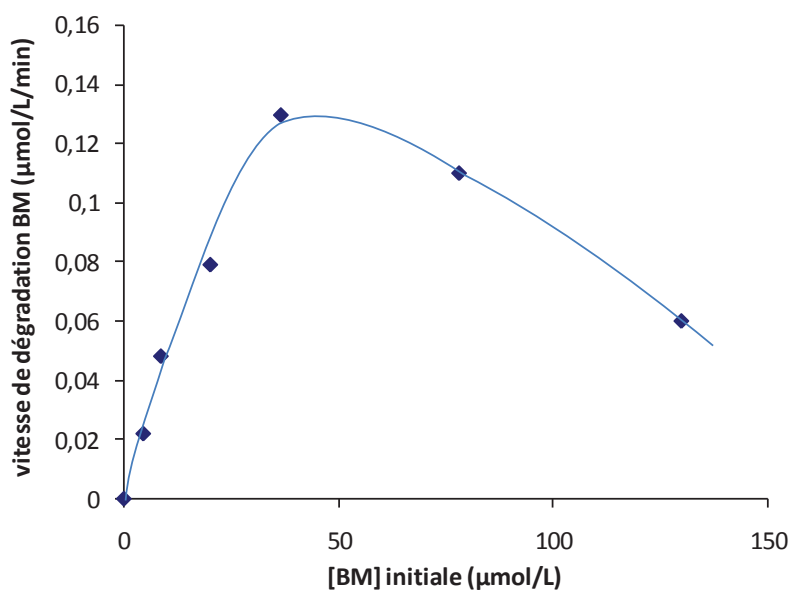


Figure 91. Influence de la concentration en BM sur l'activité du film

2.2.2.3 Influence du flux lumineux

L'effet de l'irradiance sur la vitesse de dégradation du BM a été réalisé sur des échantillons post-traités 27 heures. La concentration initiale en BM à décomposer était d'environ 10 $\mu\text{mol/L}$ pour chaque test. L'activité du film augmente rapidement avec l'irradiance jusqu'à environ 2 mW/cm^2 , puis n'évolue plus (Figure 92). L'irradiance optimale obtenue pour la dégradation du BM est plus faible que celle de l'AF (10 mW/cm^2). Les propriétés du film varient donc avec le type de polluant à dégrader et les conditions opératoires des tests.

L'efficacité quantique (ρ) de la dégradation du BM à 10 mW/cm^2 a été évaluée par calcul à 0,01%. Il est plus faible que ρ de la dégradation AF (1,1%). Dans le cas du BM, le nombre de photons participants à la réaction est sous-estimé car le BM est capable d'absorber des photons dans le visible et de transférer les électrons au TiO_2 , conduisant à sa décoloration.

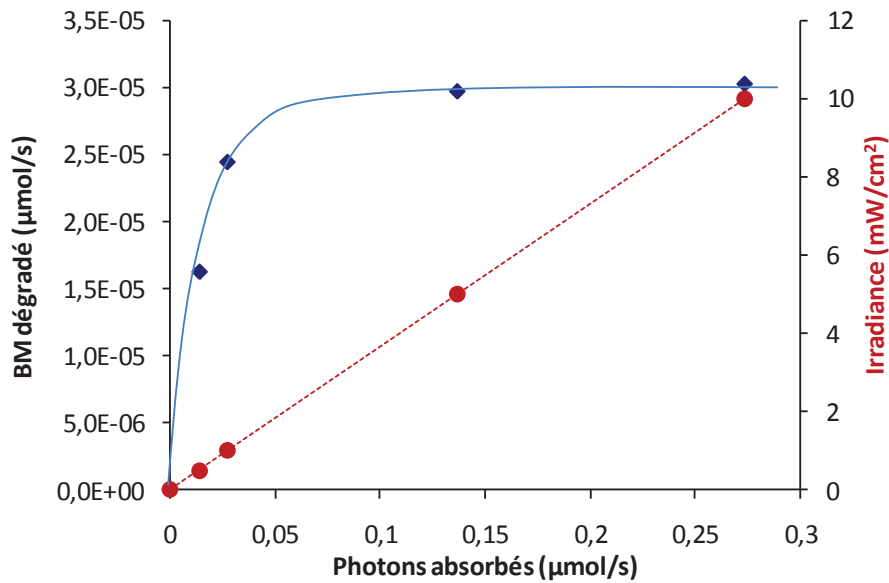


Figure 92. Influence du flux lumineux sur la vitesse de dégradation du BM

2.2.2.4 Conclusion

Cette étude a montré que le revêtement composite est actif avec ou sans post-traitement sur la dégradation du BM. Comme pour l'AF, son efficacité varie en fonction de la concentration en polluant et du flux lumineux appliqué.

La capacité du film à dégrader différents composés organiques, en plus de son caractère superhydrophile, permet de le définir comme étant autonettoyant.

3 Bilan général

Des revêtements composites hybrides poreux $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aux propriétés dépolluantes et autonettoyantes ont pu être synthétisés avec succès grâce au procédé sol-gel. Une architecture multiporeuse a été générée à faible température et sans agents porogènes. L'utilisation d'une matrice hybride s'est révélée être la clé de l'efficacité photocatalytique. L'association des analyses de surface et des tests photocatalytiques ont permis de relier l'amélioration des performances à la dégradation des groupements organiques. Pour éviter le relargage de polluants par le film et avoir un maximum d'efficacité, l'utilité d'un post-traitement lumineux a été mise en évidence.

Le Tableau 19 permet de récapituler l'impact des différents paramètres étudiés sur la structuration et l'activité photocatalytique des matériaux.

Tableau 19. Influence de différents paramètres sur la structuration et l'activité photocatalytique du film

Paramètres	Structuration	Activité photocatalytique	
		Sans post-traitement UV	Avec post-traitement UV
Méthode de synthèse	-	++	-
Groupements organiques	+	++	-
Dispersant	+	-	-
Rapport SiO ₂ /TiO ₂	+	++	++
Méthode de dépôt	-	-	-
Epaisseur	-	-	-

(-) : aucun impact ; (+) : impact mineur ; (++) : fort impact

Cette étude, réalisée sur des substrats modèles, nous a permis d'optimiser le protocole de synthèse et de définir les conditions d'application qui seront ensuite employées sur les substrats organiques, à savoir :

- Formulation de la solution photocatalytique :

Composition :	Rapport massique en SiO ₂ /TiO ₂ de 1/1 avec une solution finale formulée à 10% wt en SiO ₂ et 10% wt en TiO ₂
Matrice de silice hybride :	Composée de groupements méthyles avec plus de 80% wt de liaisons Si-C
Méthode synthèse :	Chauffage et distillation (méthode 2)
Utilisation de dispersant :	Acide acétique
Dépôts :	Dip-coating ou pulvérisation
Epaisseur :	Une couche de 300 nm est suffisante
Séchage :	120°C pendant 20 heures

- Post-traitement lumineux :

Immersion des films :	Phase aqueuse
Irradiation :	UVC ou UVA à 5 mW/cm ²
Durée :	Minimum de 27 heures

Chapitre IV

Revêtements sur substrats industriels

Chapitre IV : Revêtements sur substrats industriels

La solution photocatalytique, optimisée et définie précédemment, a été déposée sur trois différents supports organiques présentant chacun des particularités dans leur tissage et leur composition chimique :

- Des fibres en polyéthylène (PE) non tissées
- Des fibres en polyéthylène téréphtalate (PET) enduites de polychlorure de vinyle (PVC)
- Des fibres PET enduites d'un mélange polyuréthane/acrylique (PU)

La structure des différents polymères est décrite dans le Tableau 20.

Tableau 20. Formules des polymères composants les substrats organiques

Polymère	Formule
Polyéthylène (PE)	$[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n$
Polyéthylène téréphtalate (PET)	$[\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-O-CO-Ph-CO}]_n$
Polychlorure de vinyle (PVC)	$[\text{CH}_2\text{-CHCl}]_n$
Polyuréthane (PU)	$[\text{NH-COO}]_n$
Polyacrylique	$[\text{CH}_2\text{-CHCOOR}]_n$

Après avoir défini un comportement modèle des revêtements photocatalytiques dans le chapitre précédent, nous allons pouvoir évaluer l'influence du transfert aux substrats organiques sur la structuration et l'activité des matériaux. Plusieurs points d'étude ont été visés :

- La conservation de la porosité des films
- La tenue des revêtements face aux sollicitations mécaniques
- La conservation de la flexibilité des supports organiques
- La résistance au photovieillissement du film et des substrats
- La conservation des propriétés dépolluantes et autonettoyantes
- L'application des tests en milieu gazeux

1 Caractérisations structurales, mécaniques et photovieillissement

Une première partie consistera à caractériser les nouveaux revêtements vis-à-vis de leurs propriétés structurales, mécaniques et de leur tenue à long terme face aux rayonnements UV.

1.1 Etudes structurales : influence de la méthode de dépôt

Afin de choisir la méthode de dépôt la plus efficace, trois techniques d'enduction ont été appliquées : le dip-coating, la pulvérisation et le foulardage. Leur influence sur la structuration des films et les propriétés de surface a été suivie par analyses MEB et mesure de l'angle de contact. Cette étude a été menée sur les trois supports industriels : PE, PVC et PU.

1.1.1 Substrats PE

Le substrat PE est constitué de fibres non tissées qui sont arrangées aléatoirement (Figure 93 a et b). Cette configuration permet d'avoir un support poreux, visible par coupe en MEB (Figure 94 a). Ces textiles sont destinés à des applications intérieures comme revêtements de plaques de plâtre ou papiers peints. Quelle que soit la méthode de dépôt, les fibres sont bien enrobées par le TiO_2 (Figure 93c, e et g). Le revêtement est également présent sur les fibres internes. Par dip-coating ou foulardage, les deux faces du tissu sont revêtues mais la présence de TiO_2 est également notable sur toute l'épaisseur du textile (Figure 94 b et f). Par pulvérisation, seul un côté du matériau est enduit. Cette technique permet quand même de recouvrir les fibres internes sur la moitié du matériau (Figure 94 d). Dans chaque cas, bien que les fibres internes soient recouvertes de TiO_2 , nous conservons la porosité du textile, importante pour les propriétés mécaniques et photocatalytiques. Les dépôts par dip-coating et pulvérisation forment des films d'épaisseur homogène située entre 1 et $1,5 \mu\text{m}$ (Figure 94 c et e). De plus, nous retrouvons une structuration du revêtement comparable à celle d'un dépôt sur substrat de silicium (Figure 93d et f). L'enduction par foulardage donne des couches plus disparates en épaisseur allant de $0,5$ à $5 \mu\text{m}$ (Figure 94 f et g).

La présence du revêtement composite est aussi constatable par le changement de l'angle de contact des matériaux (Tableau 21). Le substrat PE est initialement hydrophile avec un angle de 45° . Le dépôt de la solution photocatalytique le rend hydrophobe avec un angle d'environ 120° , quelle que soit la technique d'enduction. Cette valeur concorde avec celle obtenue pour un substrat silicium.

Tableau 21. Evolution de l'angle de contact des substrats PE en fonction de la méthode de dépôt

Echantillons	Substrat PE	Dip-coating	Pulvérisation	Foulardage
Angle (°)	45°	119°	122°	116°

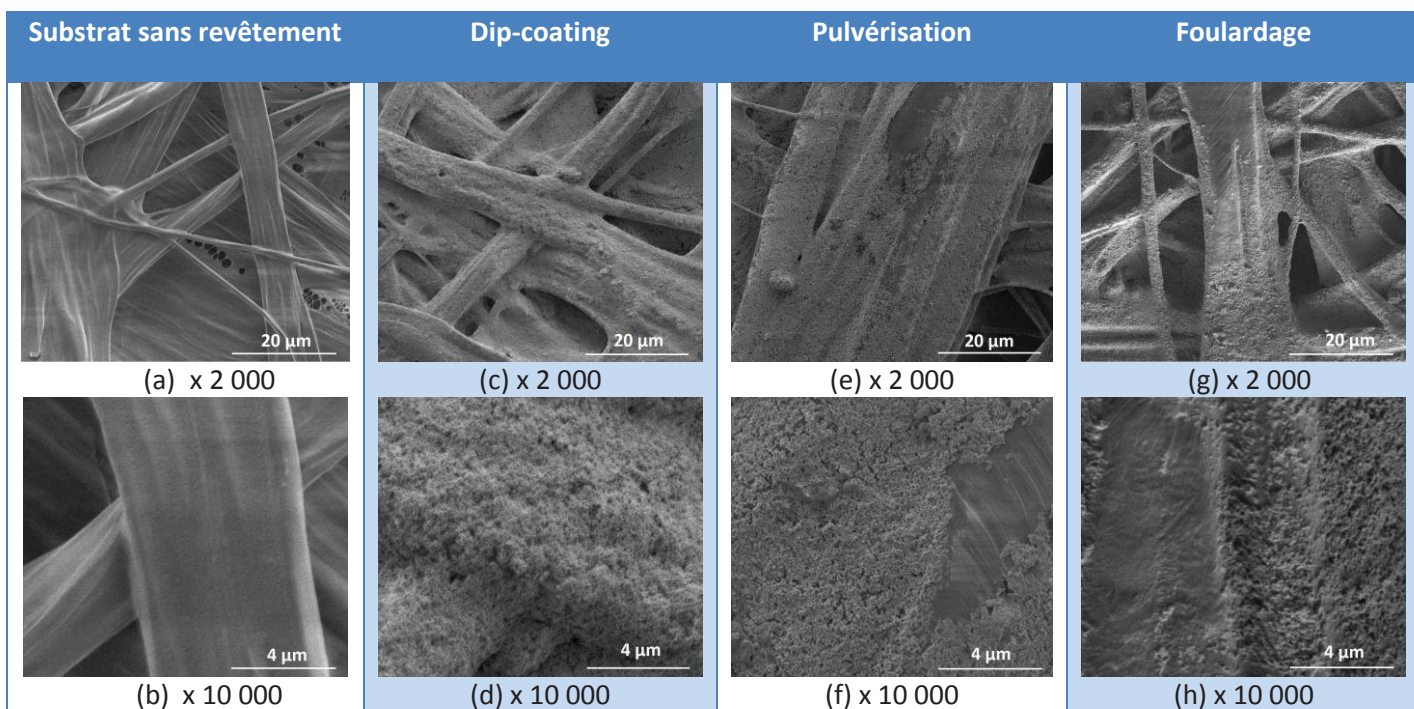


Figure 93. Clichés MEB (électrons secondaires) de la surface du substrat PE suivant la technique de dépôt employée : (a-b) aucun dépôt, (c-d) dip-coating, (e-f) pulvérisation et (g-h) fouardage

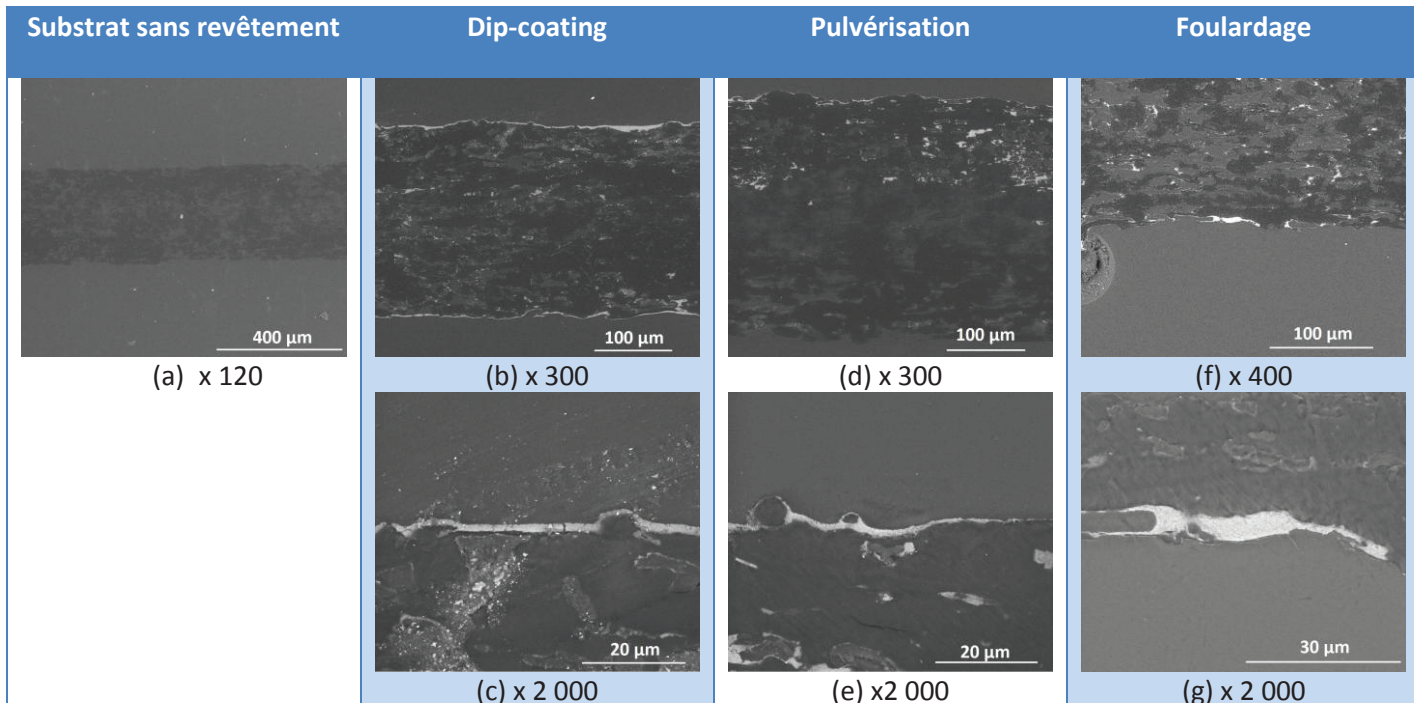


Figure 94. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe du substrat PE suivant la technique de dépôt employée : (a) aucun dépôt, (b-c) dip-coating, (d-e) pulvérisation et (f-g) fouardage

1.1.2 Substrats PVC

Les substrats dits PVC sont composés de fibres PET tissées et recouvertes d'un vernis PVC (Figure 96a). Cet enduit comporte déjà des charges de TiO_2 de taille et de répartition aléatoires (Figure 96b). Celles-ci sont souvent utilisées comme pigments blancs et opacifiants dans l'industrie¹¹¹. Les substrats PVC présentent une surface lisse avec quelques aspérités dues aux charges (Figure 95a et b). Cette morphologie induit une plus faible cohésion de surface et un plus faible mouillage de la solution photocatalytique. Les dépôts réalisés par dip-coating et pulvérisation permettent quand même d'obtenir une bonne couverture du support (Figure 95b et d). Le revêtement conserve une structuration poreuse similaire au dépôt sur silicium (Figure 95d et f). Le film forme une couche régulière avec une épaisseur plus importante lors d'une enduction par pulvérisation : environ $14 \mu\text{m}$ contre 200 nm par dip-coating (Figure 96d et f). Une délamination nette du revêtement pulvérisé est cependant constatée (Figure 96e). Celle-ci, sûrement provoquée par la préparation de l'échantillon, montre une plus faible tenue des films déposés par pulvérisation. Concernant la méthode par foulardage, elle induit des dépôts inhomogènes avec une couche d'épaisseur variable, entre 100 et 600 nm (Figure 96h). Le contact et la pression des rouleaux sur le substrat lors de l'enduction ne semblent pas favoriser la formation de films poreux et uniformes.

Contrairement au PE, l'angle de contact du substrat PVC augmente peu avec l'enduction photocatalytique, passant de 88° à environ 100° (Tableau 22). Ceci peut s'expliquer par la plus faible rugosité du substrat. En effet, la rugosité de surface est un paramètre important qui intervient notamment dans l'obtention de matériaux superhydrophobes (effet lotus)¹¹².

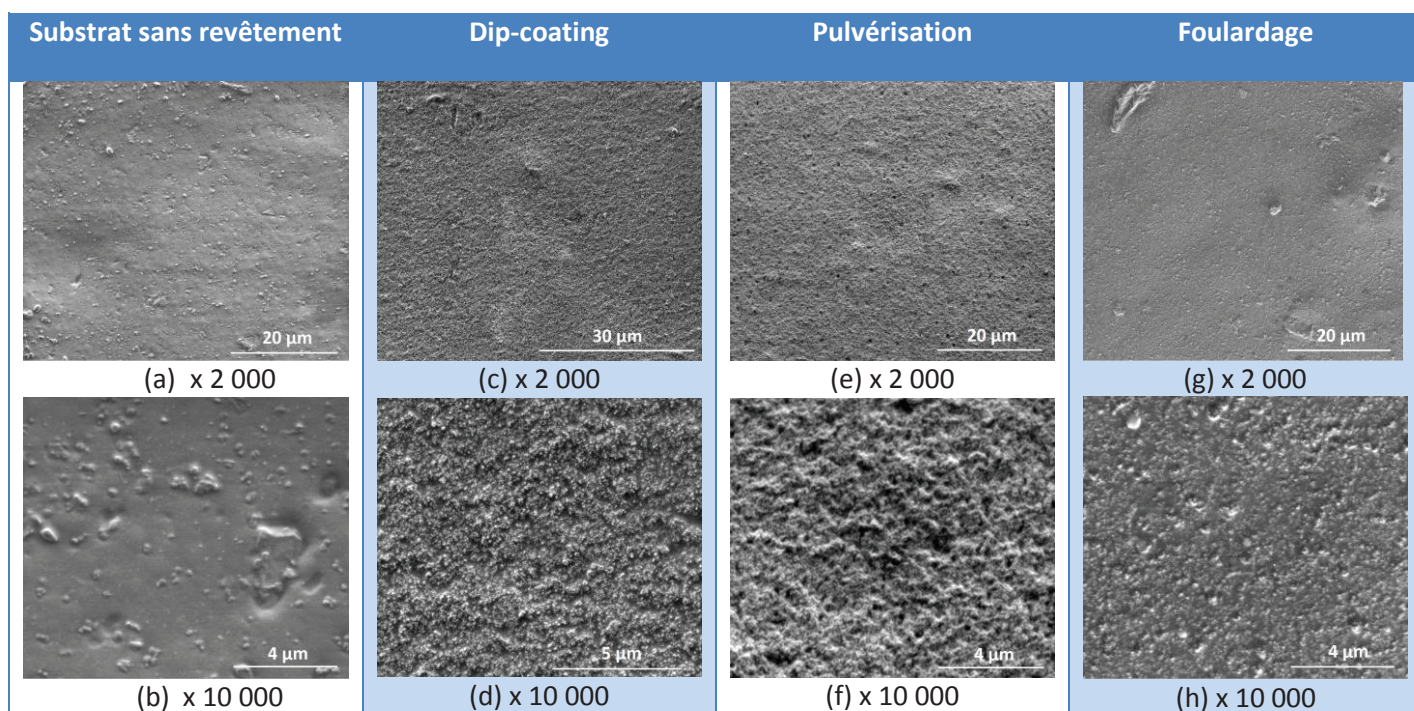


Figure 95. Clichés MEB (électrons secondaires) de la surface du substrat PVC suivant la technique de dépôt employée : (a-b) aucun dépôt, (c-d) dip-coating, (e-f) pulvérisation et (g-h) foulardage

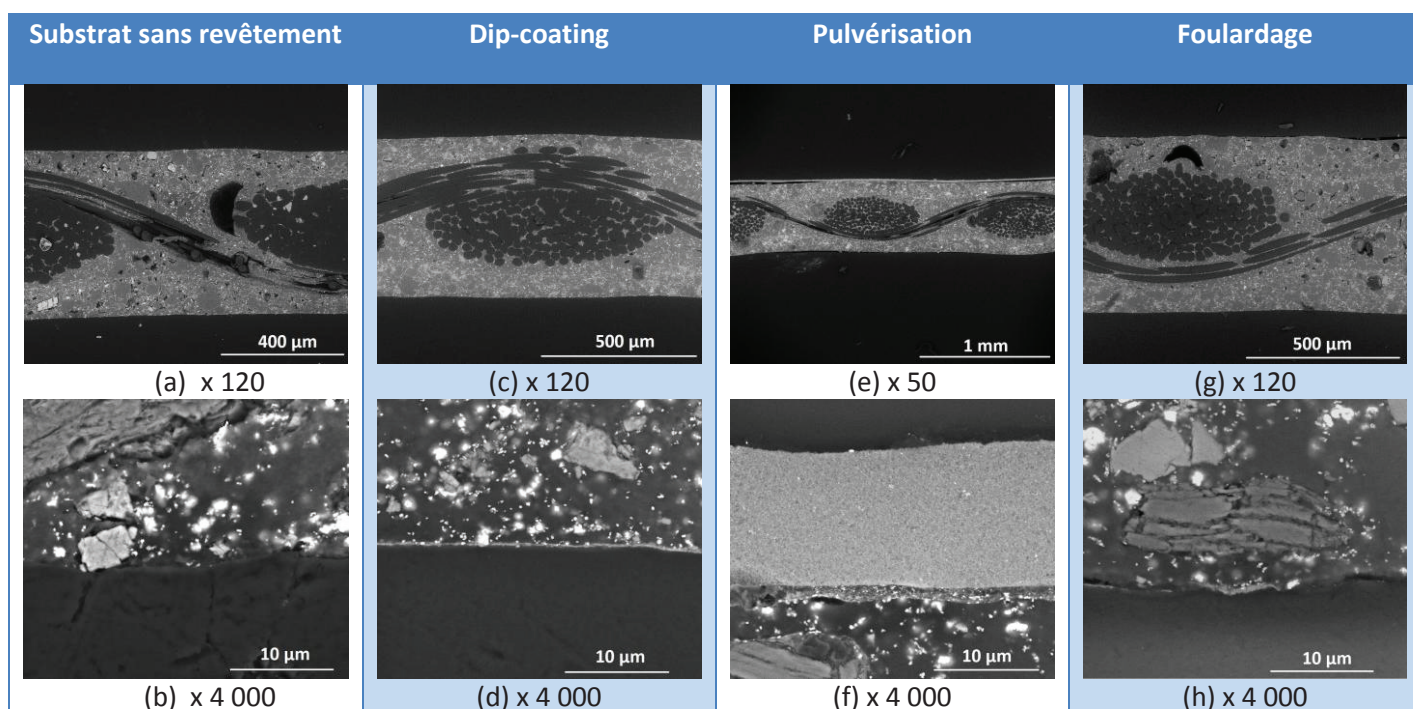


Figure 96. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe du substrat PVC suivant la technique de dépôt employée : (a-b) aucun dépôt, (c-d) dip-coating, (e-f) pulvérisation et (g-h) fouardage

Tableau 22. Evolution de l'angle de contact des substrats PVC en fonction de la méthode de dépôt

Echantillons	Substrat PVC	Dip-coating	Pulvérisation	Fouardage
Angle (°)	88°	98°	93°	97°

1.1.3 Substrats PU

Les substrats dits PU sont composés de fibres PET tissées et enduites d'un vernis PU/acrylique. Comme pour le PVC, l'enduit déposé possède déjà des charges de TiO_2 (Figure 97b). Les supports PU ne sont pas lisses, ils ont un motif de surface donné par le tressage des fibres (Figure 97a). Ce motif est quasiment conservé lorsque le substrat est recouvert par dip-coating de la solution photocatalytique (Figure 97c). Le film obtenu est plus épais que sur silicium, environ $6 \mu\text{m}$, mais conserve son architecture poreuse (Figure 97d et Figure 97b). Le dépôt par pulvérisation forme des couches homogènes (Figure 98c) d'épaisseur importante, environ $9 \mu\text{m}$ (Figure 98d). Cette forte épaisseur induit l'apparition de craquelures à la surface du film (Figure 97e et f). La structuration du revêtement reste néanmoins inchangée et comparable à celle d'un dépôt par dip-coating.

Avec le dépôt, le substrat initialement hydrophile (39°) devient hydrophobe (environ 120°) (Tableau 23). Les deux méthodes d'enduction donnent des angles similaires dont la valeur est comparable au revêtement sur silicium.

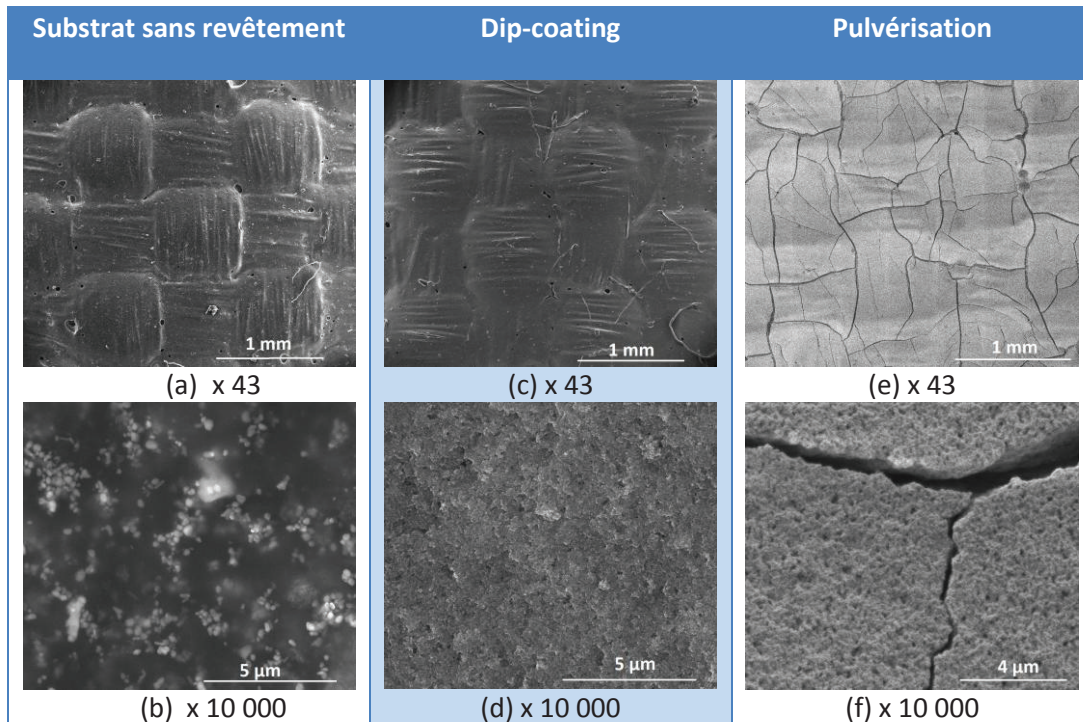


Figure 97. Clichés MEB (électrons secondaires) de la surface du substrat PU suivant la technique de dépôt employée : (a-b) aucun dépôt, (c-d) dip-coating et (e-f) pulvérisation

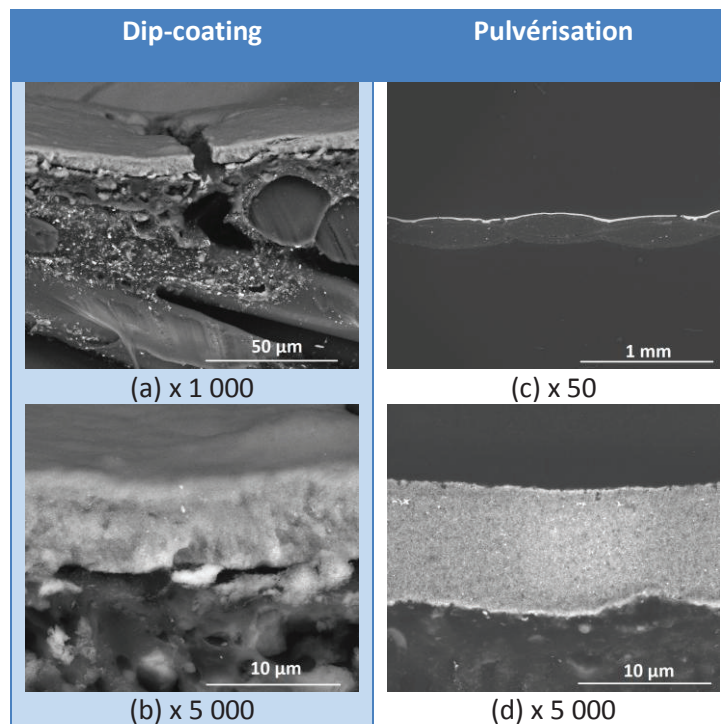


Figure 98. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe du substrat PU suivant la technique de dépôt employée : (a-b) dip-coating et (c-d) pulvérisation

Tableau 23. Evolution de l'angle de contact des substrats PU en fonction de la méthode de dépôt

Echantillons	Substrat PU	Dip-coating	Pulvérisation
Angle (°)	39°	117°	123°

1.2 Evaluation des propriétés mécaniques

Les différents tests de tenue mécanique ont été réalisés sur des échantillons enduits par dip-coating. Les textiles ont été stockés pendant 24 heures sous atmosphère contrôlée c'est-à-dire à une température de 23°C et à une humidité relative de 50%. Le grammage des différents substrats avec et sans revêtement est présenté dans le Tableau 24. Nous constatons que la quantité déposée dépend de la nature du substrat. Par exemple, la plus faible affinité du PVC avec la solution photocatalytique induit un dépôt de 3 g/m² contre 33 g/m² pour le support PU.

Tableau 24. Grammage des différents matériaux

	Substrat PE	PE + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PVC	PVC + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PU	PU + SiO ₂ /TiO ₂
Grammage (g/m²)	87	103	703	706	180	213
Quantité totale de revêtement déposée (g/m²)	-	16	-	3	-	33

1.2.1 Résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion a été déterminée suivant la méthode TABER. Deux meules abrasent l'échantillon et la quantité de matière perdue est évaluée en fonction du nombre de tours appliqués (Tableau 25). La taille des échantillons abrasés était de 113,1 cm². Ainsi, avec le grammage, nous avons pu estimer le % de revêtement perdu sur la face abrasée (Tableau 26).

Nous constatons que la résistance à l'abrasion des films varie suivant les substrats utilisés. La meilleure résistance est obtenue pour les supports PE. Aucune perte n'est mesurée avant 200 tours et seul 8% de matière ont été perdue après 300 tours. Les fibres non tissées permettent de mieux retenir le dépôt dont une grande partie est située sur les fibres internes du matériau. Le substrat PU relargue moins de 20% du revêtement après 300 tours. Contrairement au PE, la totalité du film est sollicité lors de l'abrasion. Cette augmentation peut s'expliquer par la configuration plus plane du support et la plus grande épaisseur du film déposé. Enfin, le revêtement PVC présente une mauvaise résistance à l'abrasion avec 41% de perte dès 200 tours. Celle-ci atteint 60% après 300 tours.

Tableau 25. Perte moyenne (mg) en fonction du nombre de tour et de la nature du substrat

Nombre de tours	Substrat PE	PE + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PVC	PVC + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PU	PU + SiO ₂ /TiO ₂
200	0	0	8	7	8	23
300	11	7	14	10	15	33

Tableau 26. % de revêtement perdu en fonction du nombre de tour

Nombre de tours	PE + SiO ₂ /TiO ₂	PVC + SiO ₂ /TiO ₂	PU + SiO ₂ /TiO ₂
200	0	41	12
300	8	59	18

1.2.2 Tenue à l'arrachage

La résistance à l'arrachage a été évaluée par deux techniques : les cires Dennison possédant une adhésion croissante (de 1 à 26), et l'encre IGT qui définit une vitesse d'arrachage (de 1 à 7 m/s). Les résultats ont été résumés dans le Tableau 27. Quel que soit le substrat utilisé, les revêtements montrent une très bonne tenue à l'arrachage. En effet, les films résistent à la cire la plus adhésive (n° 26), ainsi qu'à la plus haute vitesse d'arrachage de l'encre IGT (7 m/s). Aucune délamination des revêtements n'a été observée, même pour le PVC.

Tableau 27. Résistance à l'arrachage suivant le substrat utilisé

Techniques	PE + SiO ₂ /TiO ₂	PVC + SiO ₂ /TiO ₂	PU + SiO ₂ /TiO ₂
Cires Dennison : n° 1 à 26	26	26	26
Encres IGT : Vitesses d'arrachage de 1 à 7 m/s	7	7	7

1.2.3 Rigidité

La flexibilité des substrats a été estimée par des mesures de résistance à la flexion, exprimées en mN.m, grâce au rigidimètre KODAK (Tableau 28). Les substrats PU enduits présentent des valeurs proches du substrat nu. La souplesse des matériaux PU est donc conservée bien que les films photocatalytiques déposés soient épais. Les mêmes observations sont faites pour le support PVC. Le substrat PE est celui qui devient le plus rigide. L'enrobage des fibres sur l'entière épaisseur du matériau ne favorise pas leur souplesse.

Tableau 28. Résistance à la flexion (mN.m) des différents matériaux

	Substrat PE	PE + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PVC	PVC + SiO ₂ /TiO ₂	Substrat PU	PU + SiO ₂ /TiO ₂
Sens 1	0,733	1,689	1,539	1,557	0,332	0,347
Sens 2	0,716	1,826	1,091	1,144	0,268	0,420

1.3 Résistance au photovieillissement

Les différents matériaux ont été photovieillis dans une enceinte SEPAP 12/24 à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Les échantillons ont été irradiés pendant 1000 heures à une température de 60°C et sous faible humidité relative (n'excédant pas 3%). La stabilité du revêtement et des substrats a été évaluée par spectroscopie infrarouge (IR) et par suivi colorimétrique.

1.3.1 Substrats PE

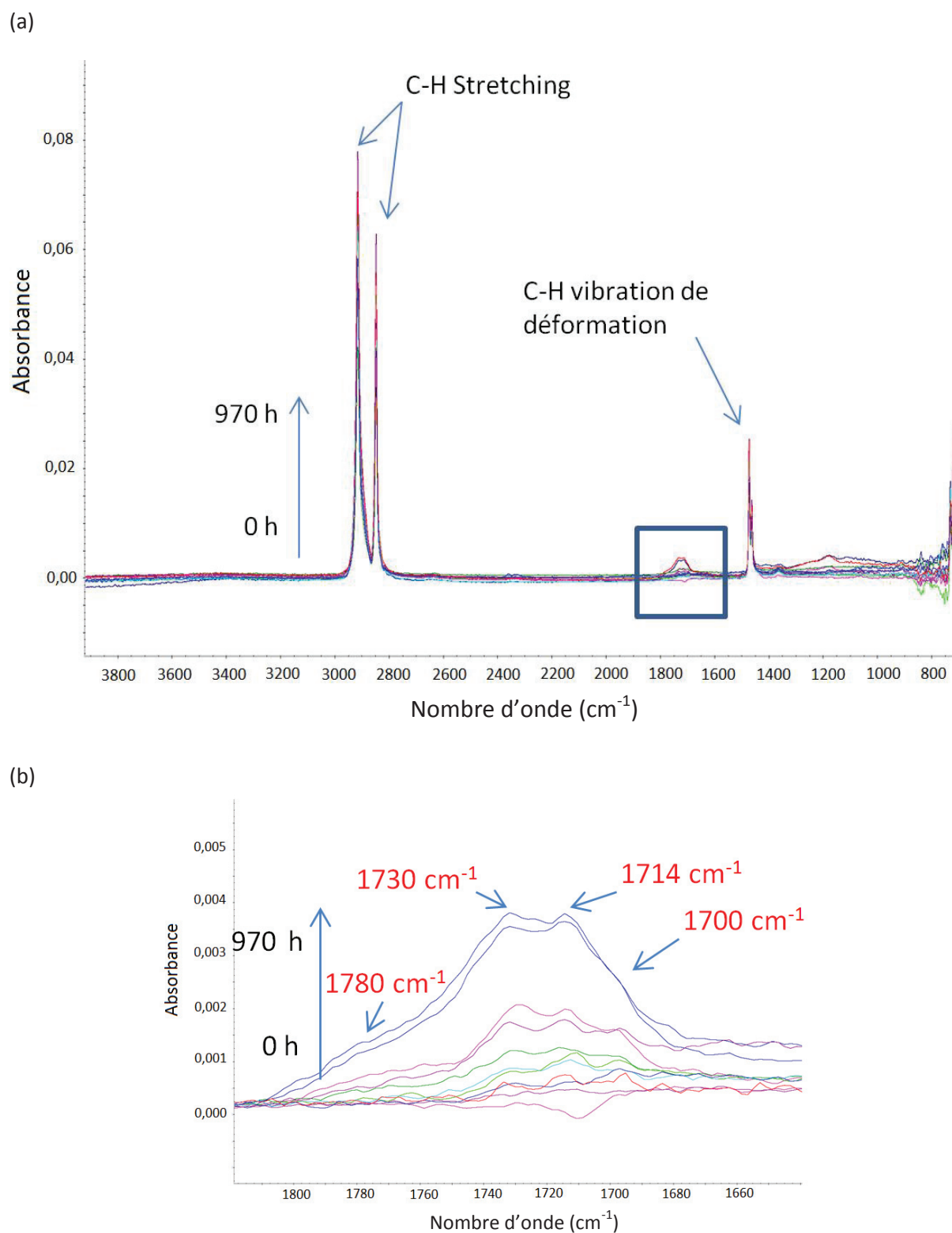
Nous avons comparé la stabilité des substrats PE avec et sans revêtement photocatalytique en réalisant des mesures IR toutes les 100 heures.

- PE sans revêtement composite

Par IR, nous retrouvons les pics caractéristiques du substrat à savoir les liaisons C-H situés à 2960, 2870 et 1485 cm⁻¹ (Figure 99a). Face aux UV, le PE n'est pas stable et génère des produits de photooxydation. A partir de 400 heures d'irradiation, une augmentation de la bande située entre 1810 et 1650 cm⁻¹ est constatée (Figure 99b), correspondant à la formation de composés carbonylés, décrits en Tableau 29.

Tableau 29. Descriptif des composés carbonylés générés

Bandes d'oxydation :	
1780 cm ⁻¹	Lactone
1730 cm ⁻¹	Ester
1714 cm ⁻¹	Acides carboxylique
1700 cm ⁻¹	Cétone conjuguais

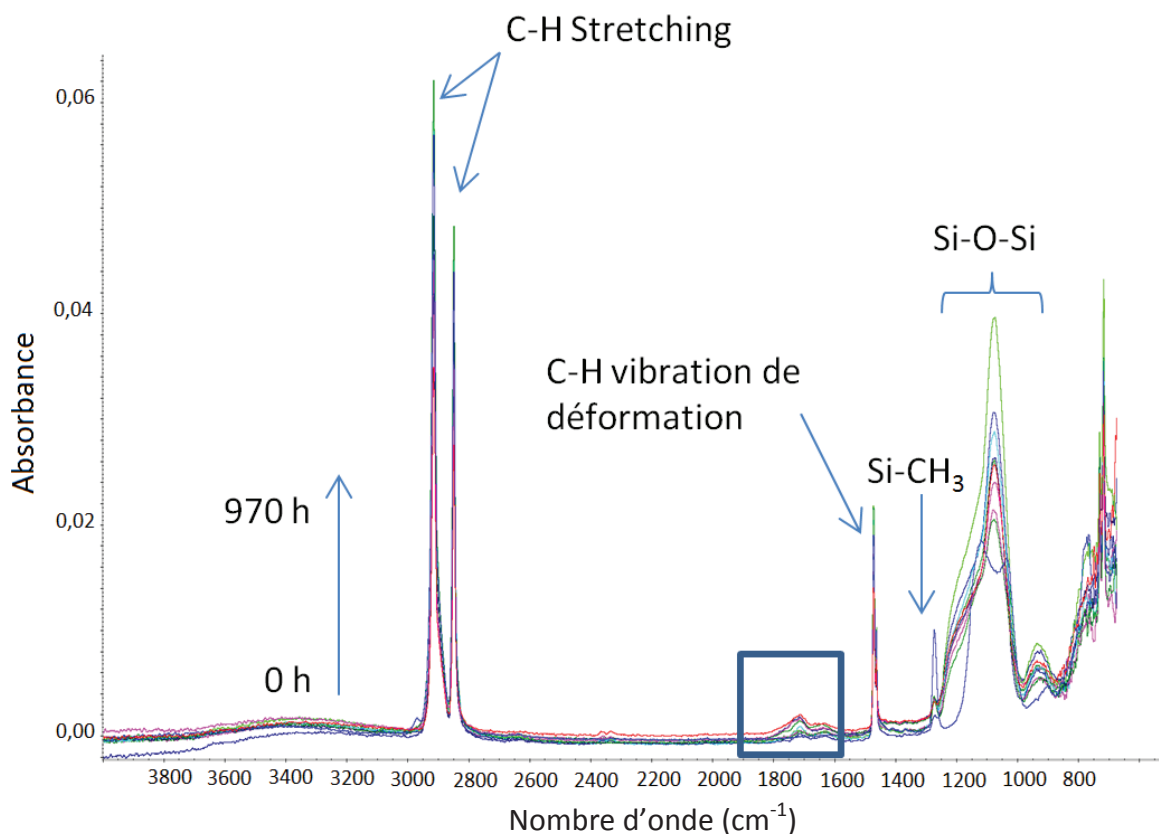


- PE avec film SiO₂/TiO₂

La présence du revêtement est constatable grâce aux pics situés à 1275 cm⁻¹ correspondant aux Si-CH₃ de la matrice hybride et à la double bande à 1125 et 1025 cm⁻¹ traduisant les liaisons Si-O-Si (Figure 100a). Les liaisons C-H à 2960, 2870 et 1485 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la fois au substrat et au revêtement. Dès 100 heures d'irradiation, nous constatons le réarrangement de la matrice avec la forte diminution du pic des Si-CH₃ et la formation d'une bande unique à 1075 cm⁻¹, caractéristique des liaisons Si-O-Si de la silice inorganique (SiO₂). Ces résultats confirment le mécanisme explicité dans le chapitre précédent, c'est à dire la perte des groupements méthyles de la matrice avec l'exposition UV et le passage d'une silice hybride à inorganique. Après 100 heures, la composition du revêtement reste stable et n'évolue plus. Comme précédemment, nous observons une augmentation de la bande située entre 1820 et 1620 cm⁻¹ avec l'exposition UV (Figure 100b) correspondant à la formation de composés carbonylés (Tableau 29). Jusqu'à 400 heures, la génération de ces produits est similaire au substrat sans revêtement (Figure 101a). Après 400 heures, l'absorbance du pic à 1730 cm⁻¹ du PE seul croit fortement alors que celle-ci augmente plus faiblement pour le support revêtu. Elle commence même à diminuer après 800 heures d'irradiation. Ce phénomène semble être corrélé au principe d'« auto-nettoyage » du film plutôt qu'à une dégradation du substrat. Le film présente une phase de relargage puis d'élimination des composés photogénérés par le retrait des méthyles de la matrice et autres produits restés piégés.

La protection des substrats par le film composite est visible à l'œil nu (Figure 101b). Après 1000 heures d'irradiation, le support PE seul est totalement craquelé et fissuré alors que celui revêtu conserve son aspect initial.

(a)



(b)

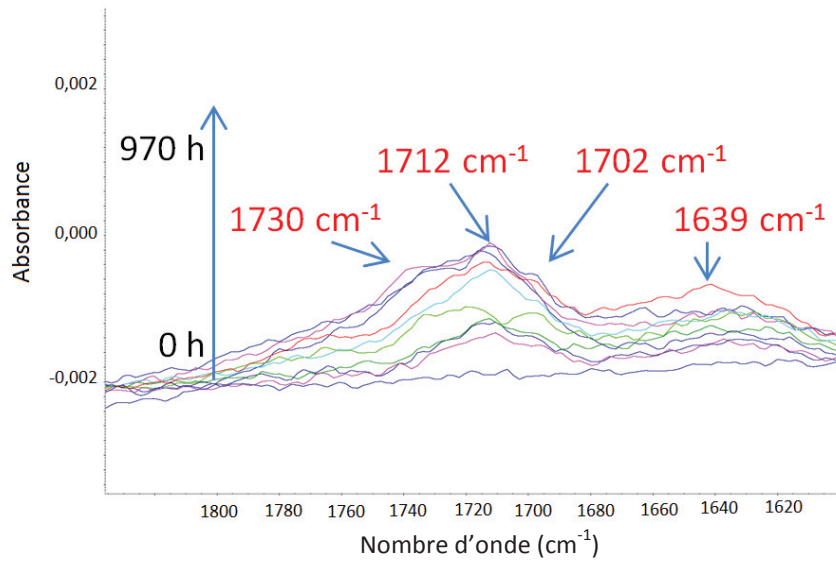


Figure 100. (a) Spectre IR du substrat PE revêtu du film $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et (b) focalisation sur la bande située entre 1810 et 1610 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

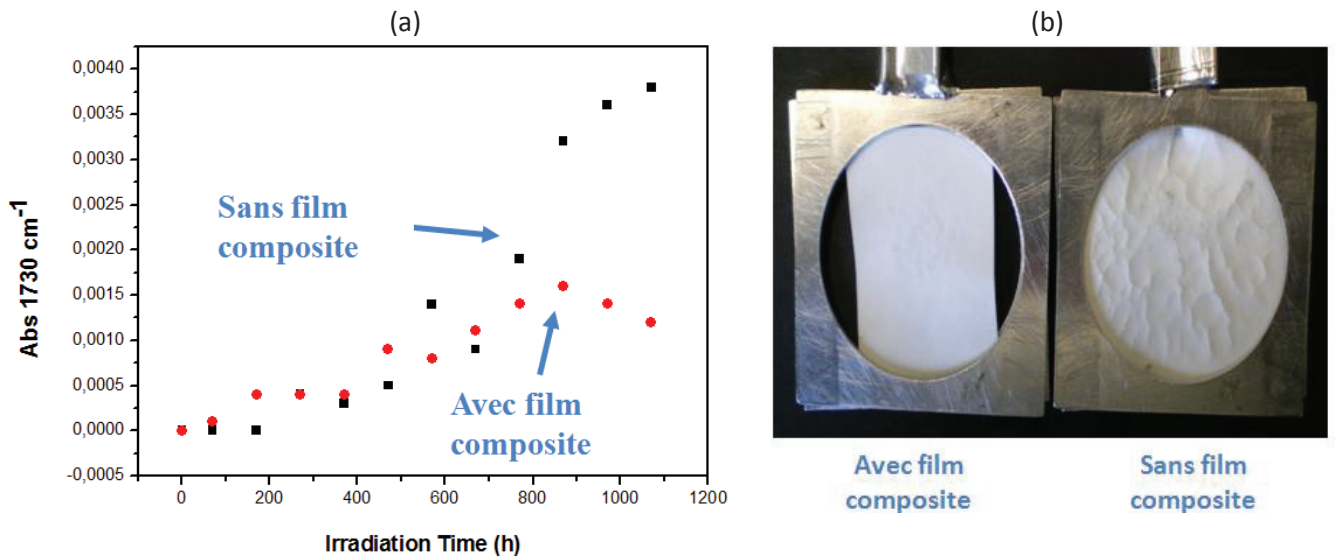


Figure 101. (a) Evolution de l'absorbance à 1730 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation. (b) Etat de surface des substrats avec et sans revêtement composite après 1100 heures d'irradiation

1.3.2 Substrats PVC

La résistance au photovieillissement des substrats PVC avec et sans enduction $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a été évaluée par IR et colorimétrie. Pour chaque analyse, une mesure a été effectuée toutes les 100 heures d'irradiation.

1.3.2.1 Analyses IR

- PVC sans revêtement composite

Le vernis PVC déposé sur les fibres PET est en réalité une formulation composée de plusieurs additifs. Par exemple, nous avons vu précédemment qu'il contenait déjà des particules de TiO_2 . Par IR, nous retrouvons la signature du plastifiant, le di-iso-nonyl phtalate (DINP) (Figure 102), avec la présence d'un pic à 1723 cm^{-1} correspondant à la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'ester et de deux pics à 1600 et 1580 cm^{-1} reliés aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ du cycle benzénique (Figure 103a). Les $\text{C}-\text{H}$ situés entre 2800 et 3000 cm^{-1} peuvent être attribués au PVC ou au plastifiant.

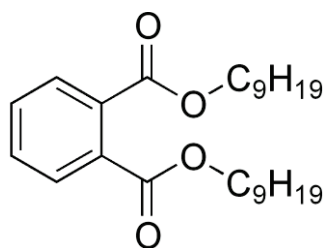
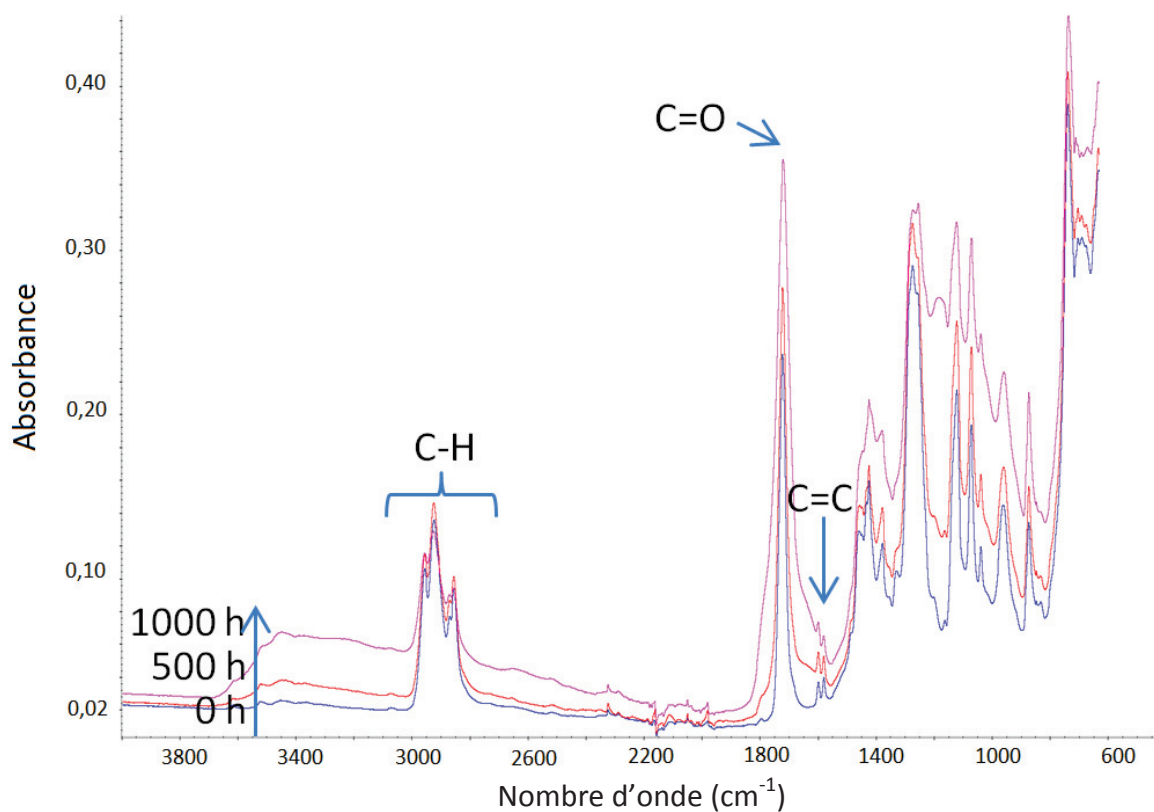


Figure 102. Formule du DINP

Avec l'exposition UV, nous assistons à l'augmentation du pic à 1723 cm^{-1} signifiant une production d'ester issue de la photodégradation du support PVC (Figure 103b). D'autre part, un élargissement de la bande située entre 1820 et 1620 cm^{-1} met en évidence la formation de composés carbonyles (Tableau 29). L'irradiation UV induit également la génération de groupements OH ($3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$).

(a)



(b)

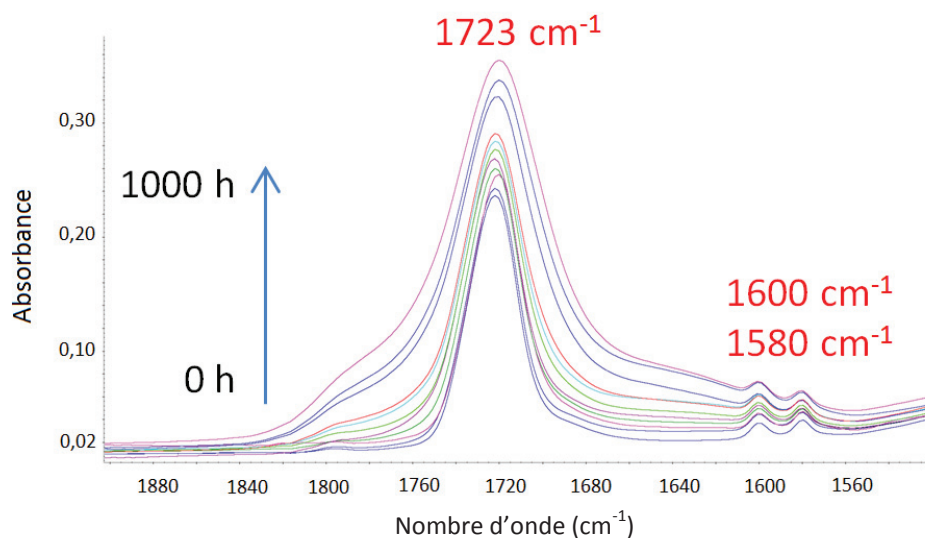
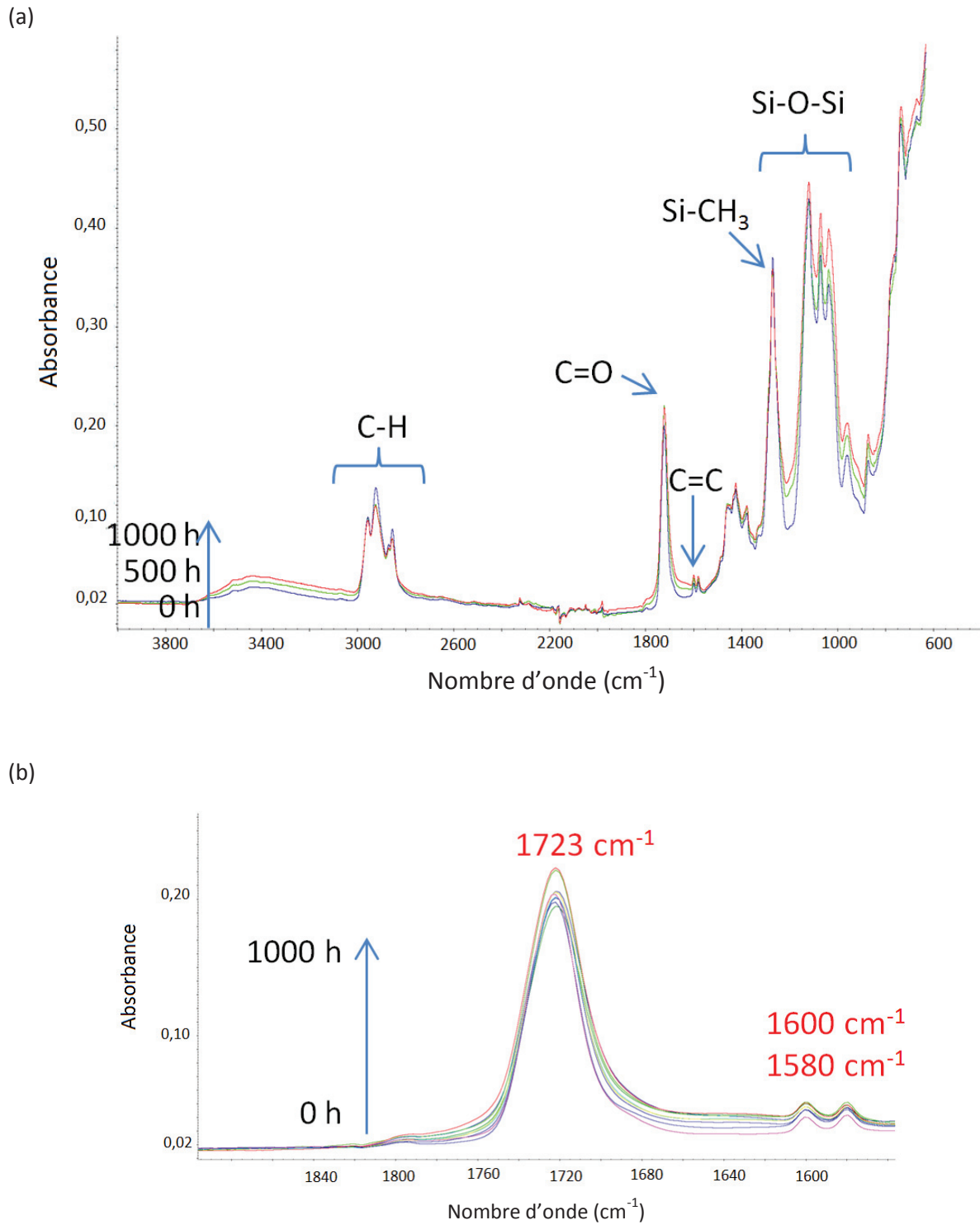


Figure 103. (a) Spectre IR du substrat PVC sans revêtement photocatalytique et (b) focalisation sur la bande située entre 1900 et 1530 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

- PVC avec film $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Le dépôt photocatalytique est reconnaissable grâce aux pics correspondant aux liaisons Si-CH₃ (1275 cm^{-1}) et Si-O-Si (bande entre 1200 et 1000 cm^{-1}) (Figure 104a). Les bandes caractéristiques du plastifiant à 1723 cm^{-1} (C=O de l'ester) et 1600/1580 cm^{-1} (C=C du cycle benzénique) sont encore observables après enduction du support.

Avec l'exposition UV, le spectre IR évolue peu. Nous constatons que le pic des Si-CH₃ est toujours présent et que la bande des Si-O-Si reste stable (Figure 104a). Les pics du plastifiant sont également conservés. Il en est de même pour les liaisons C-H (3000/2800 cm^{-1} et 1450/1350 cm^{-1}). Seul un léger élargissement de la bande située entre 1820 et 1620 cm^{-1} apparaît (Figure 104b). L'évolution de l'absorbance à 1705 cm^{-1} (cétone) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour un substrat avec et sans revêtement photocatalytique (Figure 105). Jusqu'à 300 heures, les cinétiques sont comparables. Puis, une forte augmentation est constatée pour le support non revêtu. Au contraire, le PVC avec le film $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se stabilise. Le PVC recouvert du film composite ne semble donc pas être affecté par le photovieillissement.



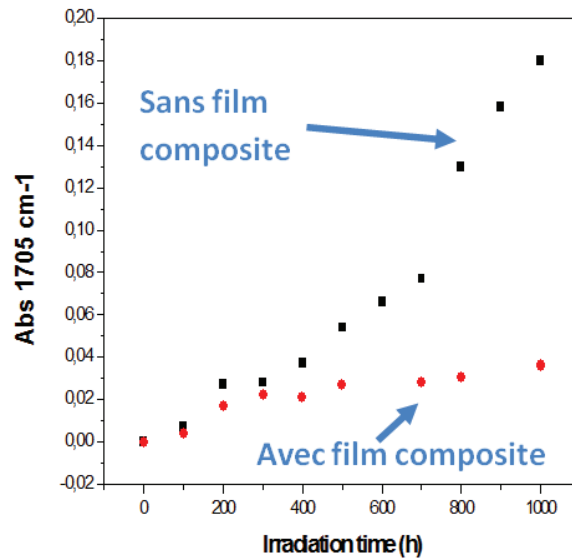
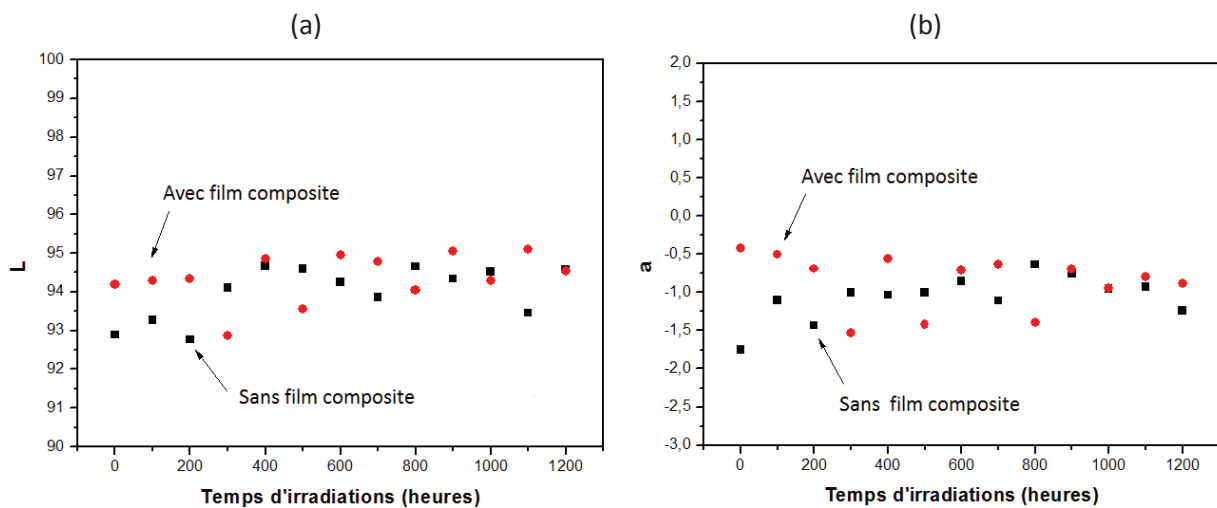


Figure 105. Variation de l'absorbance du pic à 1705 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

1.3.2.2 Analyses colorimétriques

Aucune évolution du L^* (noir à blanc) et du a^* (vert à rouge) n'a été relevée que ce soit pour le PVC avec ou sans film photocatalytique (Figure 106a et b). Par contre, un début de jaunissement (b^*) est observé pour le support PVC seul à partir de 1000 heures d'irradiation (Figure 106c). Aucune coloration n'est détectée pour le substrat enduit du film $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Cette différence de coloration est visible à l'œil nu (Figure 106d). Le revêtement composite est donc stable face au photovieillissement et permet de protéger le substrat organique.



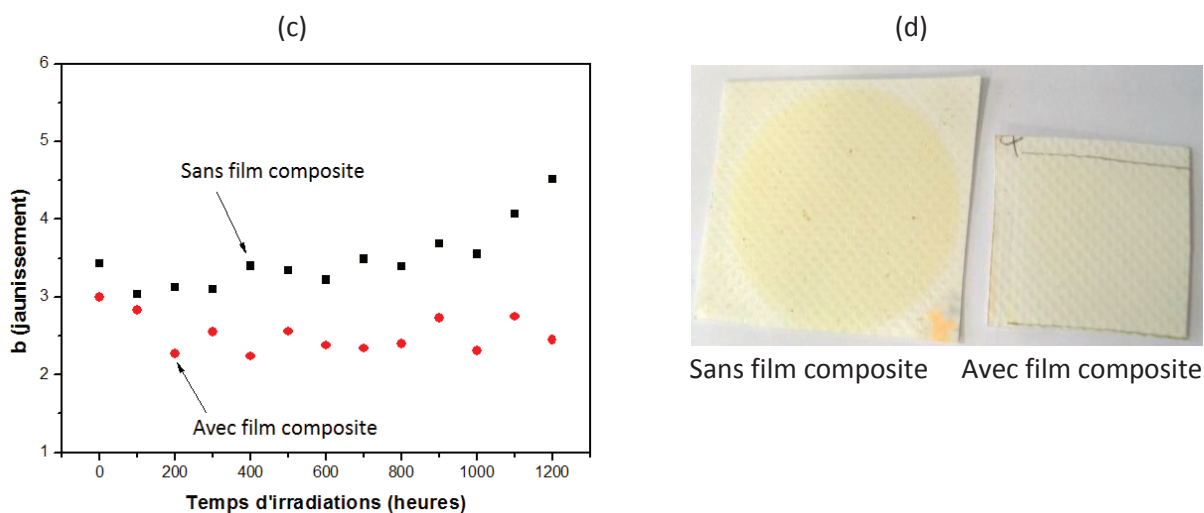


Figure 106. Suivi colorimétrique du (a) L^* , (b) a^* et (c) b^* en fonction du temps d'irradiation. (d) Photographie des matériaux PVC après 1200 heures d'exposition

1.3.3 Substrats PU

Comme pour le PVC, les substrats PU ont été suivis par IR et colorimétrie.

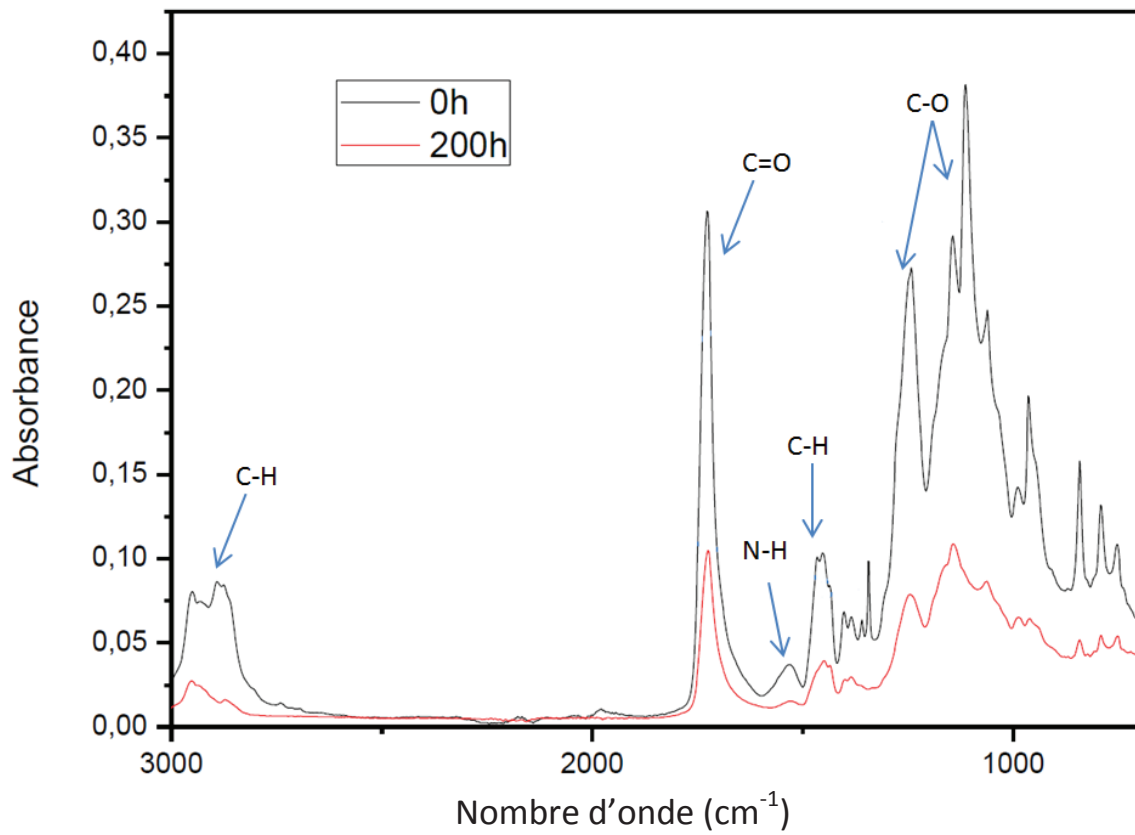
1.3.3.1 Analyses IR

- PU sans film photocatalytique

Le substrat PU est constitué de fibres PET enduites d'une formulation polyuréthane/acrylique. Nous retrouvons les pics caractéristiques de l'ester, commun à ces deux composés, se situant à 1728 cm^{-1} (C=O) et deux bandes placées entre 1300 et 1000 cm^{-1} (C-O) (Figure 107a). L'amine de l'uréthane est discernable à 1523 cm^{-1} . Les liaisons C-H à $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ et 1480 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'acrylique.

Après 200 heures d'irradiation, nous constatons la perte globale d'absorbance de tous les pics du spectre (Figure 107a). Puis, en augmentant le temps d'exposition, s'en suit une exaltation des pics (Figure 107b). Comme pour les substrats précédents, un élargissement de la bande entre 1740 et 1600 cm^{-1} est notable explicitant la génération de composés carbonyles (Tableau 29). Le support PU seul n'est donc pas stable face au photovieillissement.

(a)



(b)

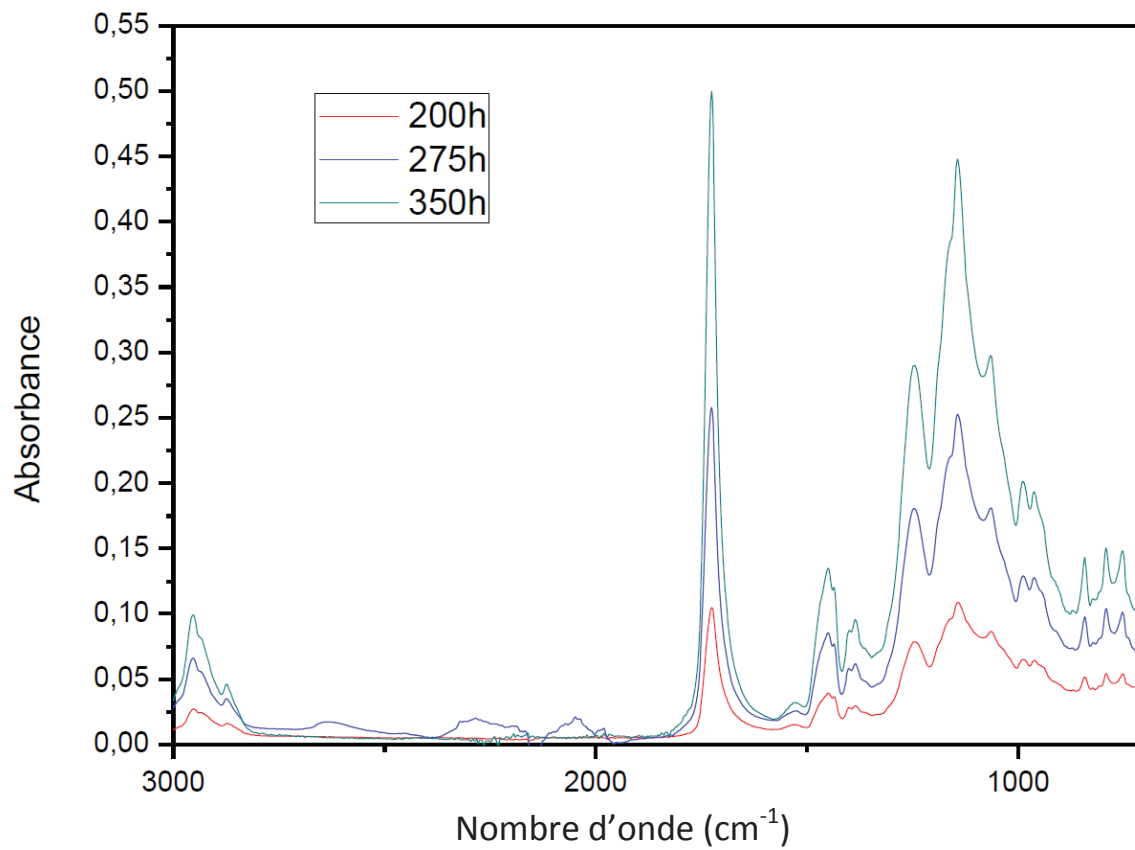


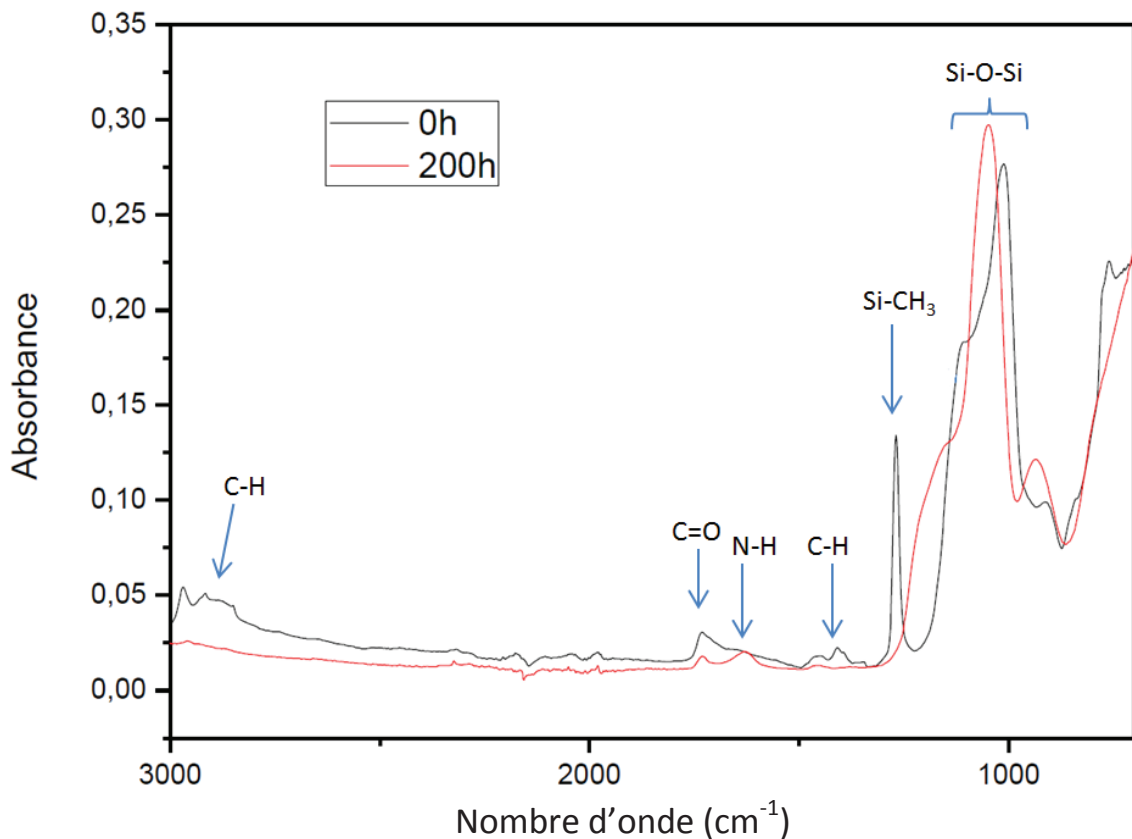
Figure 107. Spectre IR du support PU après (a) 0-200 heures et (b) 200-350 heures d'irradiation

- PU avec film $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Nous pouvons confirmer la présence du film photocatalytique grâce aux pics caractéristiques de la matrice hybride : les liaisons Si-CH_3 à 1270 cm^{-1} et la double bande des Si-O-Si entre 1200 et 1000 cm^{-1} (Figure 108a). Le support PU est encore visible après le dépôt. Bien que ses pics soient atténués, nous retrouvons la liaison C=O de l'ester à 1730 cm^{-1} et l'amine à 1600 cm^{-1} . Les liaisons C-H , attribuables au support ou au revêtement, sont présentes entre $3000/2800\text{ cm}^{-1}$ et $1500/1400\text{ cm}^{-1}$.

Après 200 heures d'irradiation, nous observons la disparition des liaisons Si-CH_3 et la formation d'un pic unique à 1060 cm^{-1} coïncidant avec les liaisons Si-O-Si d'une silice inorganique (Figure 108a). De même, le spectre nous indique une perte des liaisons C-H . L'analyse IR met donc en évidence un réarrangement du revêtement sous l'effet de l'exposition UV. Cependant, nous conservons les pics relatifs au support, même pour des temps de traitement plus longs (350 heures, Figure 108b). Le substrat n'est donc pas affecté par les modifications du revêtement ni par le photovieillessement. Au-delà de 200 heures d'irradiation, le film photocatalytique est stabilisé et ne présente plus de restructuration.

(a)



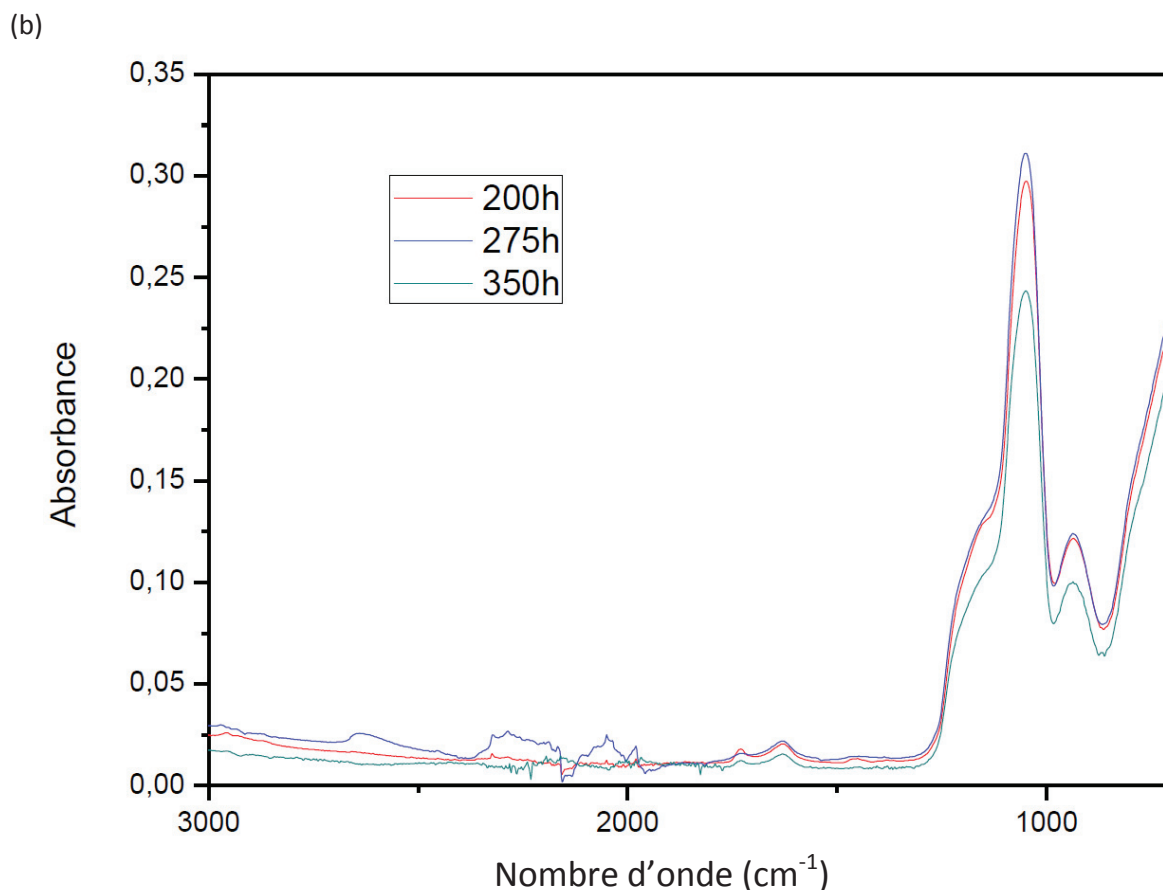


Figure 108. Spectre IR du PU revêtu du film SiO₂/TiO₂ après (a) 0-200 heures et (b) 200-350 heures d'irradiation

1.3.3.2 Analyses colorimétriques

L'étude montre que le support PU seul ne subit aucune coloration lors du photovieillissement. En effet, les valeurs L*a*b* restent stables au cours de l'exposition UV (Figure 109a, b et c). Les mêmes observations sont faites pour le substrat revêtu du film composite par rapport aux référentiels L* et a*. Une différence se présente au niveau du b*. Le revêtement photocatalytique est au départ plus jaune que le support (Figure 109c). Cette coloration initiale apparaissant sur l'enduction des substrats PU peut être expliquée par la plus grande épaisseur de film déposé. Les composés organiques (solvant, dispersant) sont alors plus difficilement éliminés lors du séchage et restent piégés dans le film poreux. Cependant, après 275 heures d'irradiation, le film retrouve sa blancheur, similaire à celle du substrat (Figure 109c et d). Ces résultats mettent en avant le phénomène « d'auto-nettoyage » des revêtements composites.

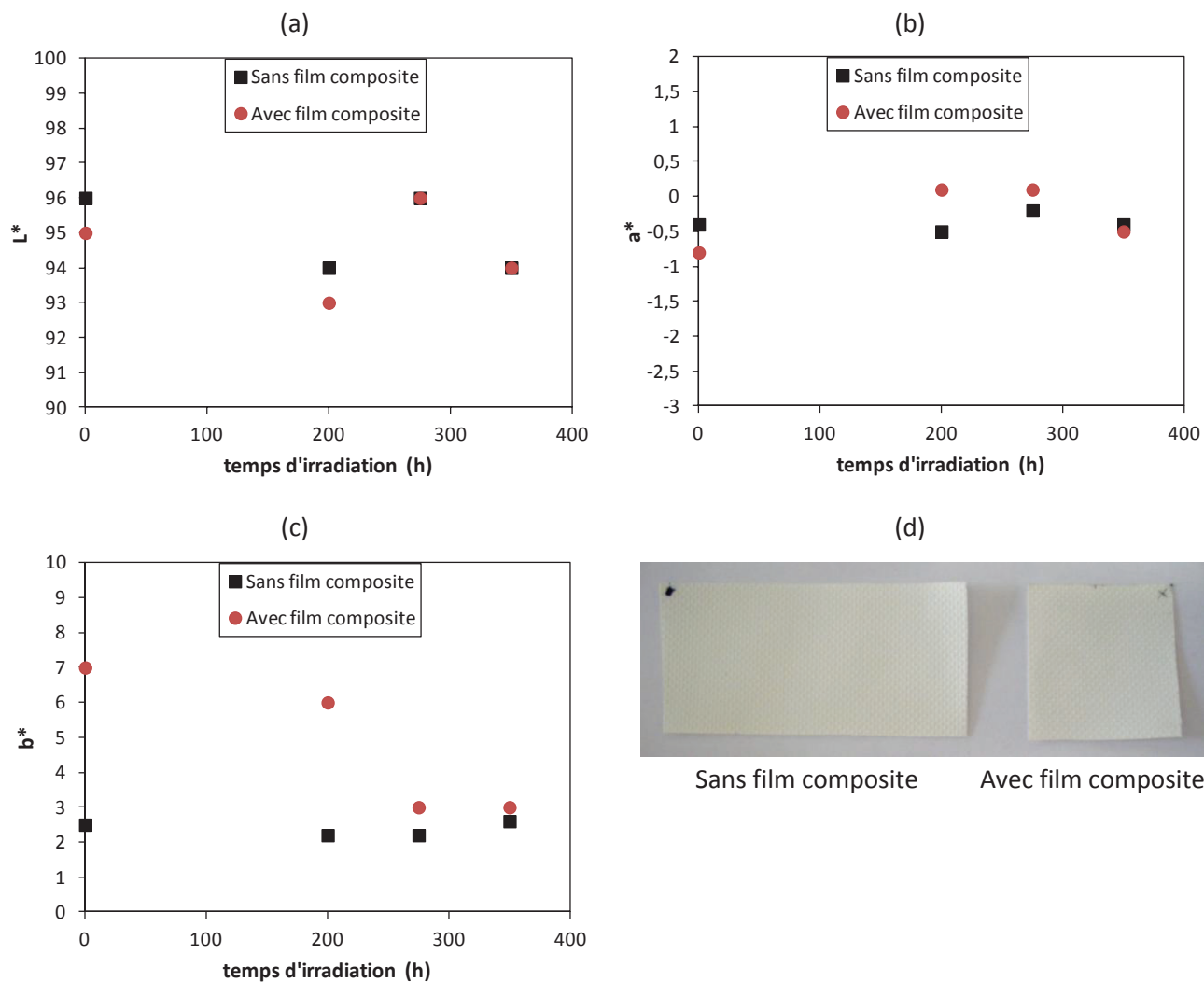


Figure 109. Suivi colorimétrique du (a) L^* , (b) a^* et (c) b^* en fonction du temps d'irradiation. (d) Photographie des matériaux PU après 350 heures d'exposition

1.4 Conclusion sur l'ensemble des caractérisations

Le dépôt de la solution photocatalytique a pu être réalisé avec succès sur l'ensemble des substrats organiques. Plusieurs techniques d'enduction comme le foulardage, la pulvérisation ou le trempage sont applicables et permettent de conserver la structuration poreuse du film. La tenue mécanique des revêtements varie en fonction de la nature des supports. Le dépôt sur PVC est celui qui présente la moins bonne résistance à l'abrasion. L'utilisation de fibres non tissées (PE) permet d'améliorer l'accroche du film mais entraîne une rigidification des supports. Les substrats PU sont ceux qui rassemblent les meilleurs résultats au niveau caractérisations de surface, tenue mécanique et flexibilité.

Le photovieillissement accéléré des matériaux a mis en évidence le principe « d'auto-nettoyage » des films avec l'élimination d'une partie des méthyles de la matrice et la restructuration de la silice

hybride en silice inorganique. Les analyses IR et colorimétriques ont permis de montrer l'effet protecteur du revêtement $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ face aux UV et aux réactions photocatalytiques.

Le Tableau 30 résume les points positifs (+) et négatifs (-) des différents substrats.

Tableau 30. Tableau récapitulatif des résultats de caractérisation des différents substrats

Substrats	Structuration du film	Tenue à l'abrasion	Tenue à l'arrachage	Flexibilité	Tenue au photovieillissement
PE + $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	++	++	++	-	++
PVC + $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	++	-	++	++	++
PU + $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	++	+	++	++	++

(++) = parfait pour le projet, (+) = utilisable, (-) = non envisageable

2 Activité photocatalytique

Nous avons vu, dans la partie précédente, que les films déposés sur substrats organiques présentaient une structuration similaire aux dépôts sur wafer de silicium. Il est maintenant intéressant de savoir si l'activité photocatalytique de ces matériaux a également été conservée. Pour cela, nous avons évalué les propriétés dépolluantes et autonettoyantes de chacun des substrats.

2.1 Propriétés dépolluantes

Les propriétés dépolluantes des films ont été étudiées à la fois en milieu aqueux et en milieu gazeux par la dégradation de l'acide formique (AF) et du toluène (TOL).

2.1.1 En phase aqueuse

La dégradation de l'acide formique (AF) est un test simple qui permet de juger et de comparer rapidement l'efficacité des matériaux. Ces essais nous permettent de définir l'influence de différents paramètres sur la photoactivité. Pour nos tests, une solution d'AF à $1086 \mu\text{mol/L}$ et une irradiation UVA de 10 mW/cm^2 ont été utilisées.

2.1.1.1 Stabilité des revêtements

La stabilité des revêtements a tout d'abord été déterminée en travaillant dans l'eau pure. En effet, il a été montré, dans le chapitre précédent, que la dégradation d'une partie des méthyles de la matrice engendrait la formation d'acide formique par le film. Pour les dépôts sur silicium (Si), la concentration d'AF générée montait jusqu'à environ 50 $\mu\text{mol/L}$.

Les concentrations d'AF relarguées par les substrats revêtus du film composite restent similaires à celles du silicium en n'excédant pas 50 $\mu\text{mol/L}$ (Figure 110). Ceci confirme une dégradation des groupements organiques qui se feraient sur une épaisseur commune.

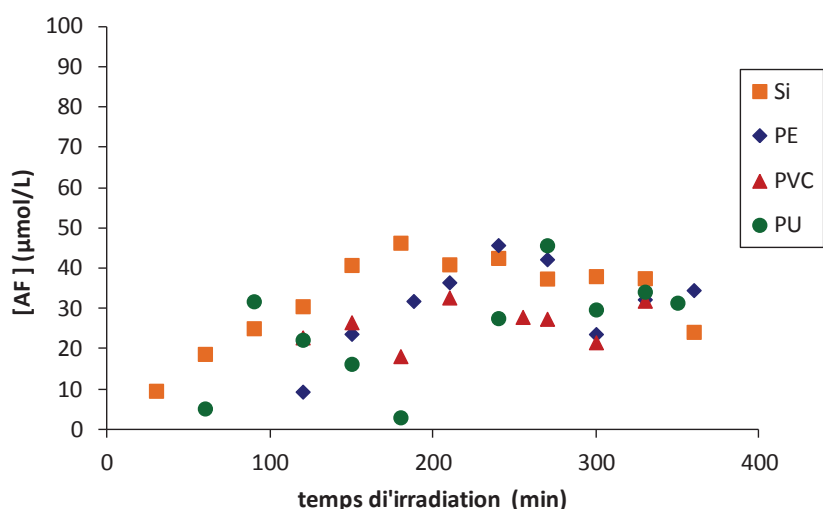


Figure 110. Concentration d'AF générée par le film en fonction du substrat utilisé

2.1.1.2 Influence de la méthode de dépôt

Afin de vérifier quelles sont les techniques industrielles les plus efficaces, trois méthodes d'enduction ont été employées : le dip-coating, la pulvérisation et le foulardage.

- Substrats PE :

Quelle que soit la technique de dépôt, les substrats PE présentent des cinétiques de dégradation de l'AF comparables à celles des films sur silicium. C'est-à-dire qu'il existe toujours un palier d'activité jusqu'à environ 150 minutes avant que le matériau soit actif (Figure 111). Par dip-coating, le substrat PE est aussi performant que le substrat en silicium avec une vitesse de dégradation de l'AF de 3,0 $\mu\text{mol/L/min}$ (Figure 112). Les courbes de ces deux matériaux sont totalement superposables (Figure 111). Les revêtements réalisés par pulvérisation et foulardage induisent une diminution de l'activité photocatalytique avec des valeurs respectives de 1,3 et 0,8 $\mu\text{mol/L}$ d'AF dégradé/min (Figure 112). Pour les tissus non tissés, il serait donc recommandé d'enduire le support sur son entière épaisseur par une technique non compressive.

- Substrats PVC :

Les substrats PVC présentent directement une droite de dégradation (Figure 111). Ce sont néanmoins les matériaux les moins efficaces (Figure 112). Les mêmes performances sont cependant obtenues pour un dépôt par dip-coating ou pulvérisation ($1,7 \mu\text{mol/L/min}$). L'enduction par foulardage annihile toute activité.

- Substrats PU :

Comme pour le PVC, les supports PU sont directement actifs (Figure 111). Par dip-coating, les dépôts sur substrats PU sont plus efficaces que ceux sur silicium ou PE, avec une vitesse de dégradation de $4,8 \mu\text{mol/L/min}$ contre $3,0 \mu\text{mol/L/min}$ (Figure 112). Cette meilleure activité est également conservée pour des revêtements réalisés par pulvérisation ($4,3 \mu\text{mol/L/min}$). Au vue des faibles résultats obtenus précédemment, aucun essai de foulardage n'a été effectué sur les substrats PU.

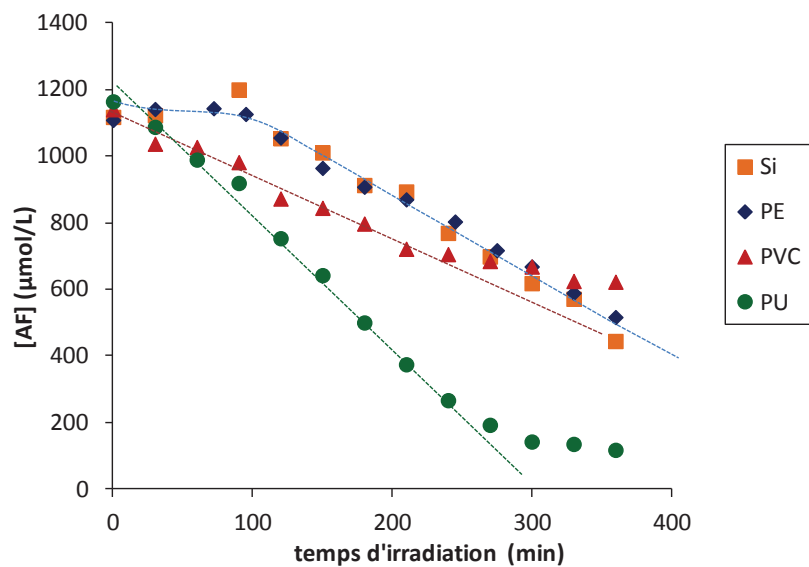


Figure 111. Activité photocatalytique des différents substrats revêtus par dip-coating

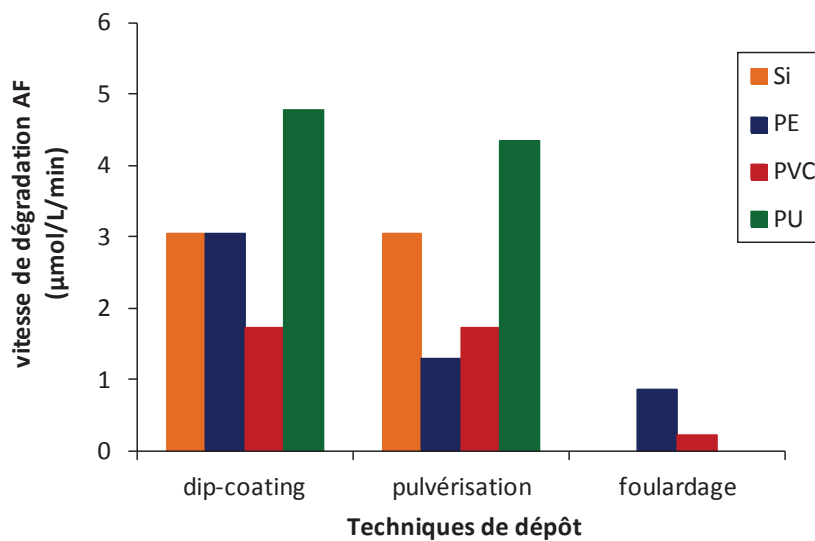


Figure 112. Influence de la technique d'enduction sur la photoactivité

2.1.1.3 Optimisation du temps et de la température de séchage

Afin de se rapprocher des temps de séchage industriels (environ 2 minutes par lampes infrarouges), nous avons cherché à abaisser le temps de chauffe initial de 20 heures à 120°C. Cette étude a été menée préférentiellement sur les substrats PU qui rassemblent les meilleurs résultats au niveau tenue mécanique et activité photocatalytique.

Par la présence de l'acide acétique comme dispersant, la température de séchage ne peut pas être inférieure à 120°C. De plus, par étuve, un séchage de 2 minutes n'est pas suffisant pour obtenir des films secs. Nous avons donc testé un chauffage de 5 minutes à 120°C ou 200°C.

Nous constatons que l'activité des films est conservée avec l'abaissement du temps de séchage (Tableau 31). Les vitesses de dégradation sont proches du matériau de référence : 3,5 $\mu\text{mol/L/min}$ contre 4,8 $\mu\text{mol/L/min}$. Nous retrouvons des valeurs quasiment similaires (4,3 $\mu\text{mol/L/min}$) en augmentant la température de chauffe à 200°C. Le dépôt du revêtement photocatalytique est donc adaptable à une ligne de production.

Tableau 31. Optimisation du temps et de la température de séchage des substrats PU

Temps de séchage	5 min		20 h
Température de séchage	120°C	200°C	120°C
Vitesse de dégradation AF ($\mu\text{mol/L/min}$)	3,5	4,3	4,8

2.1.1.4 Influence d'un post-traitement UV

Il a été mis en avant, dans le chapitre précédent, que l'application d'un post-traitement UV en milieu aqueux, après séchage des films, permettaient d'améliorer les propriétés dépolluantes. La dégradation d'une partie des groupements méthyles de la matrice hybride génèrerait une microporosité qui améliorerait l'accès des polluants au photocatalyseur. Les substrats organiques, revêtus du film composite, ont été immergés dans l'eau et irradiés pendant 27 heures sous UVC (5 mW/cm^2). La Figure 114 nous permet de comparer leur activité à celle du substrat silicium.

Les substrats PE et PU ne présentent plus de palier et sont directement actifs. Leur cinétique de dégradation est similaire à celle du silicium, de même que leur vitesse de dégradation de l'AF (environ 6 $\mu\text{mol/L/min}$) (Tableau 32). Au contraire, le PVC devient totalement inactif après le post-traitement. Ces résultats mettent encore en avant le comportement à part du PVC.

Les échantillons ont été comparés à une référence commerciale vendue par Ahlstrom (réf. 1048) (Figure 114). Ce papier est composé de fibres non tissées, enduites de TiO_2 (PC500, société

Millenium, anatase $\geq 99\%$, taille comprise entre 5 et 10 nm) et de zéolites à l'aide d'un liant inorganique SiO_2 (Figure 113).

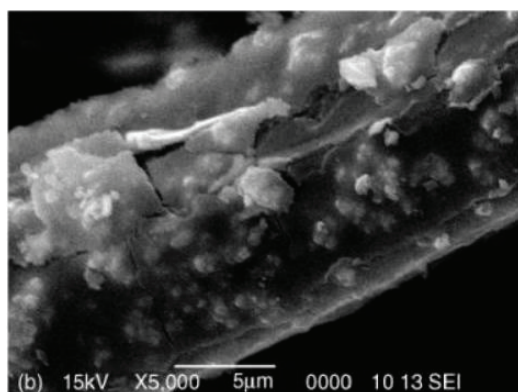


Figure 113. Image MEB du papier Ahlstrom réf. 1048¹¹³

Nous constatons que nos substrats post-traités ont une activité légèrement supérieure à celle du papier Ahlstrom (environ $6 \mu\text{mol/L/min}$ contre $4,4 \mu\text{mol/L/min}$) (Tableau 32). Le « nettoyage accéléré » de nos revêtements permet donc de nous situer dans les gammes d'efficacité des produits commerciaux actuels.

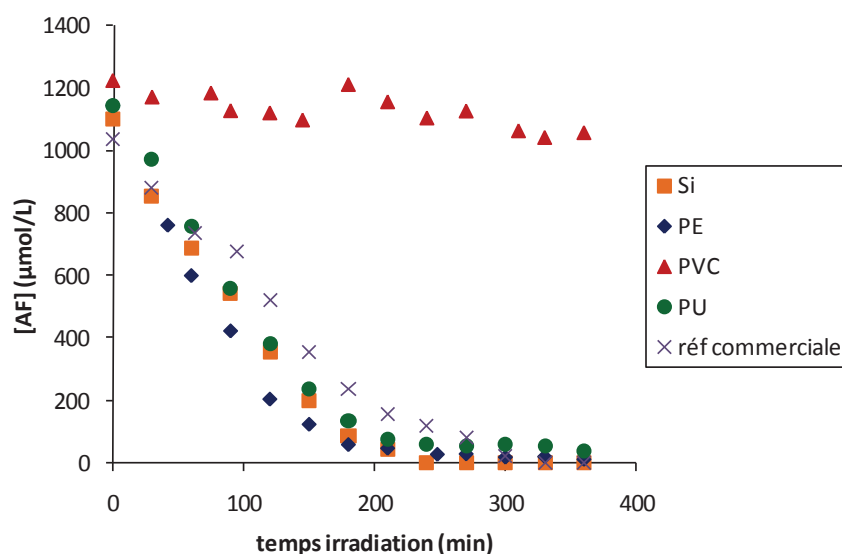


Figure 114. Influence du post-traitement UV de 27 heures sur la photoactivité des matériaux et comparaison à une référence commerciale

Tableau 32. Comparaison des activités de chaque substrat après 27 heures de post-traitement lumineux

Substrat	Si	PE	PVC	PU	Réf. commerciale
Vitesse de dégradation AF ($\mu\text{mol/L/min}$)	5,9	6,9	0,4	6,3	4,4

2.1.1.5 Influence du photovieillissement accéléré

Les analyses IR et colorimétriques ont confirmé la bonne résistance des revêtements face au photovieillissement, ainsi que la diminution des liaisons Si-CH₃ de la matrice pour les substrats PE et PU. Mais les films sont-ils encore actifs après 1000 heures d'irradiation en enceinte SEPAP 12/24 ?

La Figure 115 montre que tous les revêtements perdent leur efficacité après le photovieillissement. Cette forte diminution d'activité peut être corrélée avec les conditions d'irradiation qui s'effectuent à l'air et à faible humidité relative (3%). Dans le chapitre précédent, nous avons constaté qu'un post-traitement lumineux réalisé en phase gazeuse affectait également les performances du film par la mauvaise évacuation des produits photogénérés.

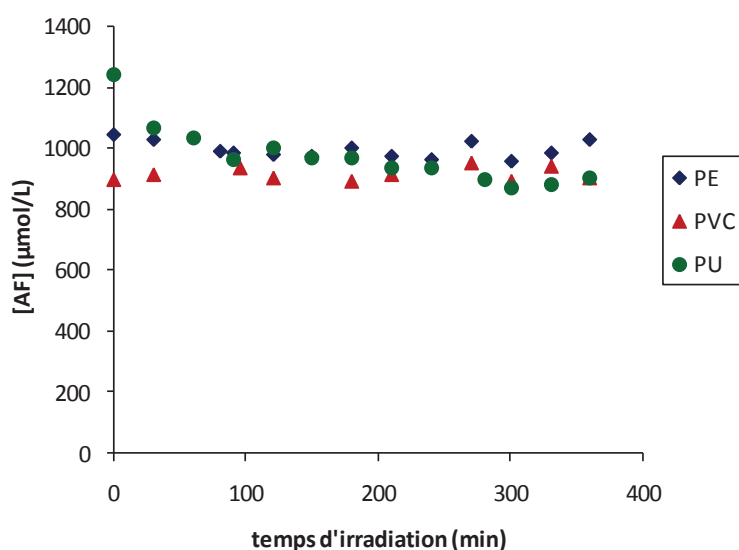


Figure 115. Activité photocatalytique des différents substrats organiques après photovieillissement accéléré

Afin de confirmer ces affirmations, un photovieillissement de 1000 heures a été réalisé sur le substrat modèle en silicium. Deux protocoles ont été appliqués : un échantillon est resté à l'air libre durant toute la durée de l'irradiation et un autre a été trempé toutes les 200 heures dans l'eau.

Comme pour les substrats organiques, le film vieillit « à sec » perd son activité (Figure 116). Cependant, nous constatons que l'échantillon trempé à intervalles réguliers dans l'eau est toujours photoactif après 1000 heures d'exposition. La présence d'eau est donc une condition essentielle au maintien des propriétés photocatalytiques des revêtements, quel que soit le substrat utilisé.

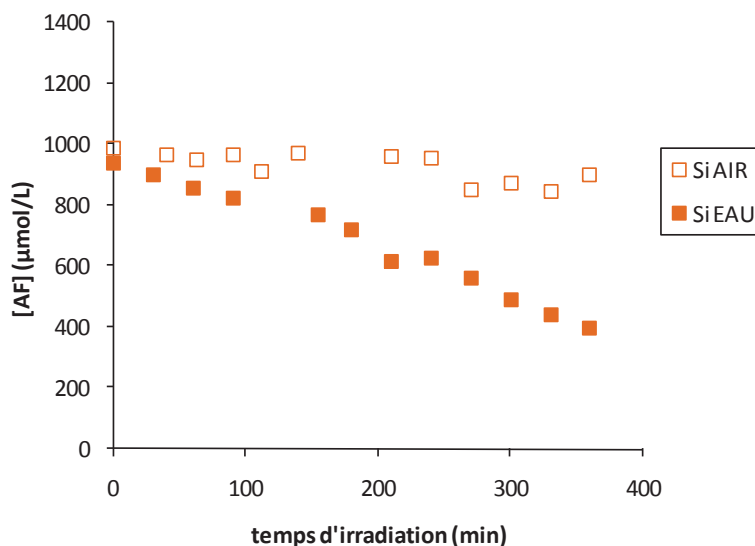


Figure 116. Activité photocatalytique du revêtement déposé sur silicium suivant les conditions de photovieillissement

2.1.2 En phase gazeuse

Les essais en phase gazeuse ont été menés sur les substrats montrant les meilleurs résultats en tests aqueux, à savoir les supports PE et PU enduits par dip-coating. L'activité photocatalytique a été évaluée en suivant la dégradation du toluène (TOL) en fonction du temps d'irradiation. Son taux de minéralisation a pu être déterminé par la détection du CO_2 généré.

2.1.2.1 Matériaux sans post-traitement UV

Les substrats PE et PU revêtus du film photocatalytique ont été mis en présence d'un flux de toluène à 1 ppmv et irradiés sous UVA à 4 mW/cm^2 . Les cinétiques de dégradation du polluant sont représentées Figure 117.

Quel que soit le support utilisé, aucune activité n'est constatée. La concentration en toluène reste stable au cours du temps. De plus, nous observons l'apparition de nouveaux pics dont l'identification n'a pas été réalisée. Des composés de photo-oxydation sont donc formés par le revêtement lors de son exposition UV. Ces résultats concordent avec les essais en phase aqueuse où les matériaux présentent un palier d'activité tant que les groupements méthyles de la matrice ne sont pas dégradés. De plus, nous avons mis précédemment en évidence qu'une irradiation en phase gazeuse limitait l'élimination des composés photogénérés et donc la photoactivité. Une humidité relative de 50% n'est donc pas encore suffisante pour permettre « l'auto-nettoyage » des films.

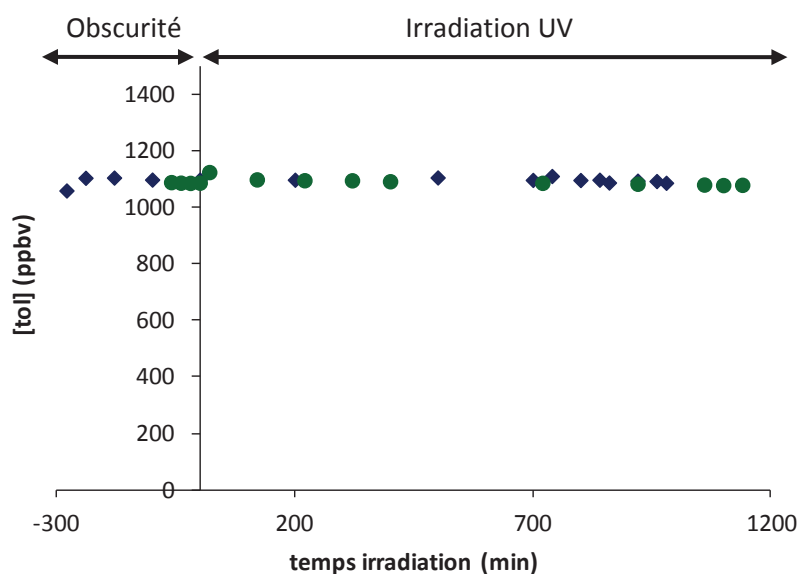


Figure 117. Cinétiques de dégradation du toluène suivant le substrat utilisé

2.1.2.2 Matériaux avec post-traitement UV

L'application d'un post-traitement UV nous permet de « vieillir » le matériau et d'obtenir un film ne nécessitant plus de temps « d'auto-nettoyage ». Comme pour les supports modèles, les échantillons PU et PE ont été post-traités en milieu aqueux sous UVC pendant 27 heures avant d'être testés en phase gazeuse.

Similairement aux essais de dégradation d'AF, le post-traitement UV améliore l'efficacité des films (Figure 118 et Figure 119). Les substrats PE présentent un taux de conversion du toluène de 45% et une minéralisation de 40% (Tableau 33). C'est-à-dire que 18% du toluène a été transformé en CO₂. Les PU décomposent 48% du toluène et possèdent un taux de minéralisation de 30% (Tableau 33). 34% du toluène a donc été transformé en composés intermédiaires.

Les mêmes essais en phase gazeuse ont été réalisés sur la référence commerciale d'Ahlstrom (papier 1048). Celui-ci présente un taux de conversion de 62% et un taux de minéralisation de 42%. Nos échantillons sont donc légèrement moins performants que la référence commerciale sur les tests en milieu gazeux.

Tableau 33. Comparatif des taux de conversion et de minéralisation du toluène

Substrat	Taux de conversion	Taux de minéralisation
PE	45%	40%
PU	48%	30%
Réf. commerciale	62%	42%

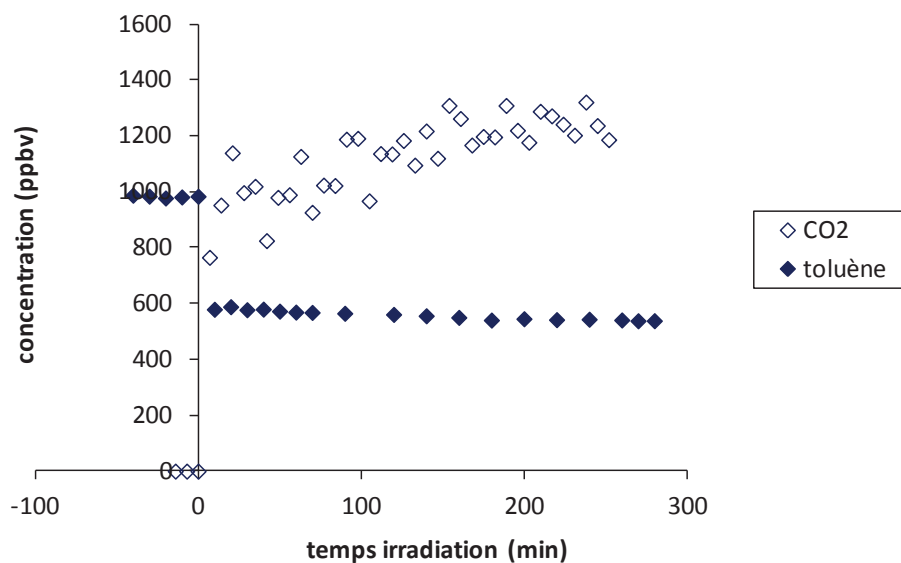


Figure 118. Cinétiques de dégradation du toluène et de génération de CO₂ pour les films sur substrats PE

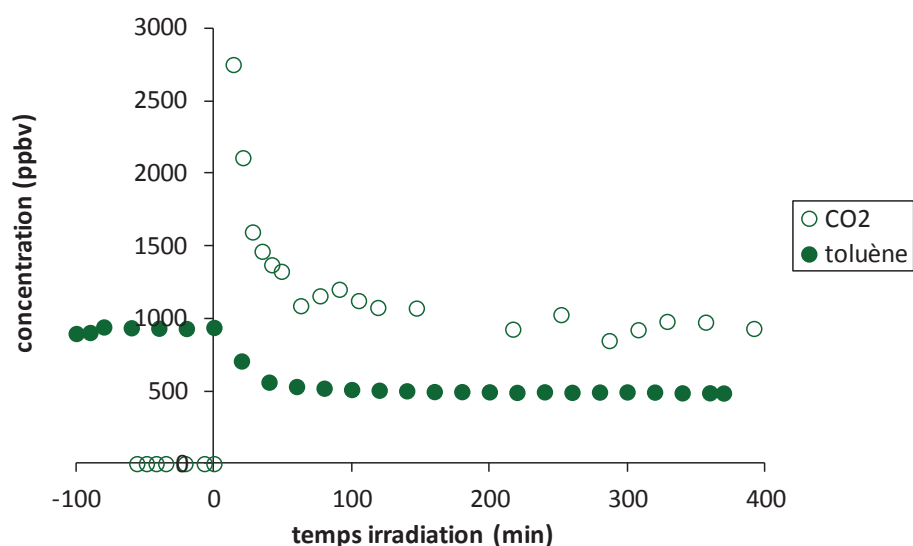


Figure 119. Cinétiques de dégradation du toluène et de génération de CO₂ pour les films sur substrats PU

2.2 Propriétés autonettoyantes

En plus des propriétés dépolluantes, des applications en autonettoyance sont recherchées. Les matériaux autonettoyants associent à la fois un caractère superhydrophile et une capacité à dégrader les composés organiques. Ces deux paramètres seront étudiés dans la partie suivante.

2.2.1 Superhydrophilie

La superhydrophilie des films a été déterminée par mesure de l'angle de contact. A l'exception du PVC (98°), les supports revêtus présentent tous un angle initial d'environ 120° (Tableau 34).

Après un test de dégradation d'AF, la valeur des angles chute. Le PVC et le PU deviennent hydrophiles (52° et 43°). Contrairement au silicium, la cinétique de diminution de l'angle est moins rapide pour le PU, bien qu'il devienne hydrophile en 20 minutes (Figure 120). Seul le PE devient superhydrophile (10°). Après un mois de stockage dans le noir, les échantillons retrouvent un caractère hydrophobe avec des angles d'environ 90°. Cela signifierait qu'une grande partie des méthyles de la silice seraient encore présente après le test.

A la suite d'un post-traitement de 27 heures en milieu aqueux, les matériaux montrent une perte d'angle similaire à celle d'un test de dégradation d'AF (Tableau 34). Une différenciation se fait sur la tenue de l'angle. Après un mois à l'obscurité, les substrats PE conservent un faible angle de contact (19°). L'angle du PU remonte mais conserve un caractère hydrophile (58°). Au contraire, le PVC retrouve son hydrophobicité. Ces résultats concordent avec les analyses IR réalisées lors du photovieillissement accéléré où les liaisons Si-CH₃ sont encore visibles après 1000 heures d'irradiation.

Tableau 34. Suivi des angles de contact après différents traitements

Substrats	Sans revêtement	Avec revêtement	Après 1 test AF = 6h d'UVA (10mW/cm ²)		Post-traité = 27h d'UVC (5mW/cm ²)	
			t0	t+1mois	t0	t+1mois
			Si	46	123	8
PE	45	119	10	89	8	19
PVC	88	98	52	88	35	80
PU	39	117	43	94	38	58

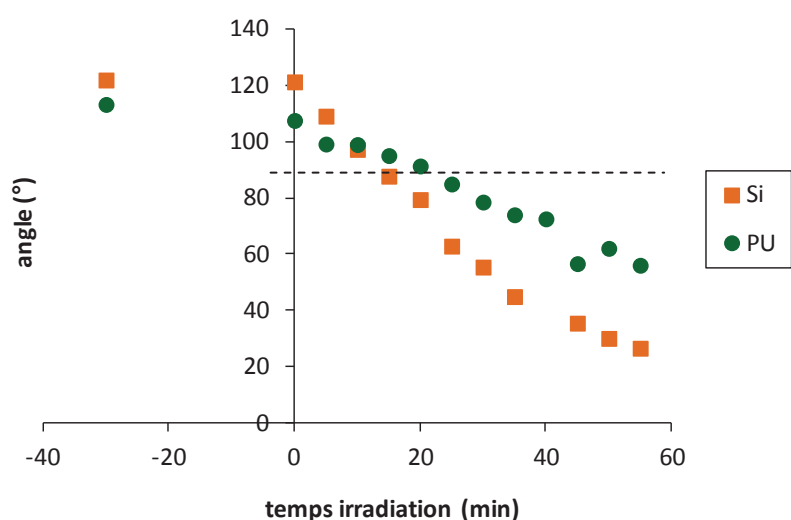


Figure 120. Evolution de l'angle de contact sous exposition UVA à 10 mW/cm² en milieu aqueux

2.2.2 Dégradation du bleu de méthylène

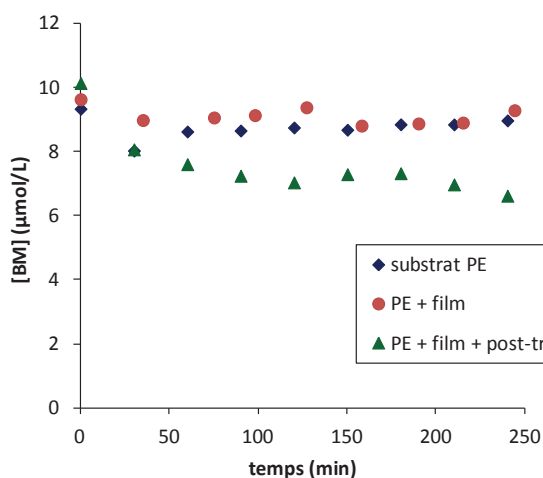
2.2.2.1 Adsorption du colorant

Avant d'irradier les échantillons, nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les différents textiles. Les matériaux ont été placés à l'obscurité dans une solution de BM à 10 $\mu\text{mol/L}$. Nous avons ensuite suivi l'évolution de la concentration en colorant en fonction du temps.

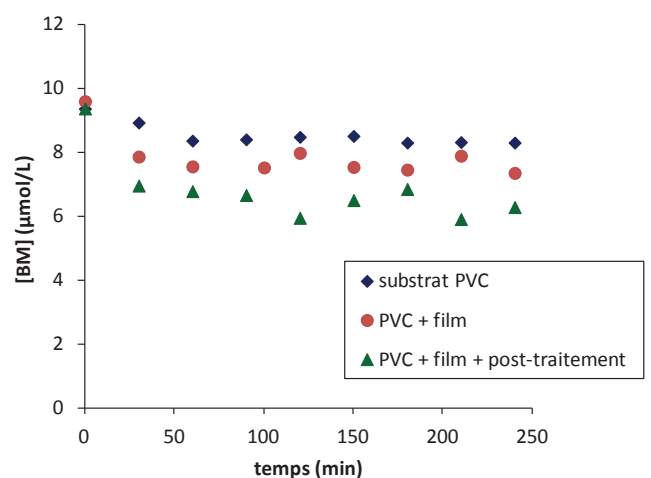
Pour les supports PE, aucune adsorption de BM n'est observée par le support seul ou revêtu du film photocatalytique (Figure 121a). Les matériaux conservent d'ailleurs leur blancheur même après 240 min d'immersion (Figure 122b et e). Une coloration apparaît lorsque les films sont post-traités sous UVC (Figure 122h). Cela se traduit par une diminution de la concentration en BM de 10 à 7 $\mu\text{mol/L}$ en 90 minutes (Figure 121a). Cette meilleure adsorption peut mettre en évidence la plus grande porosité obtenue par le départ des groupements organiques. Elle peut également être favorisée par le caractère superhydrophile des films PE post-traités.

Les supports PVC présentent initialement une légère adsorption du colorant (Figure 122a). Celle-ci devient croissante avec le dépôt du film composite puis avec le post-traitement UVC (Figure 121b). Une accentuation de la coloration des matériaux est observable (Figure 122d et g). Ces résultats mettent en avant l'augmentation de la porosité des matériaux PVC avec le revêtement photocatalytique.

Les substrats PU seuls présentent une grande affinité avec le BM. En 240 minutes, 80% du colorant est adsorbé (Figure 121c). Une coloration vive du support est constatable (Figure 122c). Contrairement aux autres textiles, l'application du revêtement photocatalytique vient réduire l'adsorption du BM (Figure 121c). Ceci se traduit par une coloration plus faible du matériau (Figure 122f). 60% du colorant est quand même adsorbé après 240 minutes. L'application d'un post-traitement UVC ré-augmente légèrement l'adsorption de BM probablement favorisée par le caractère hydrophile du film (Figure 121c et Figure 122i).



(a)



(b)

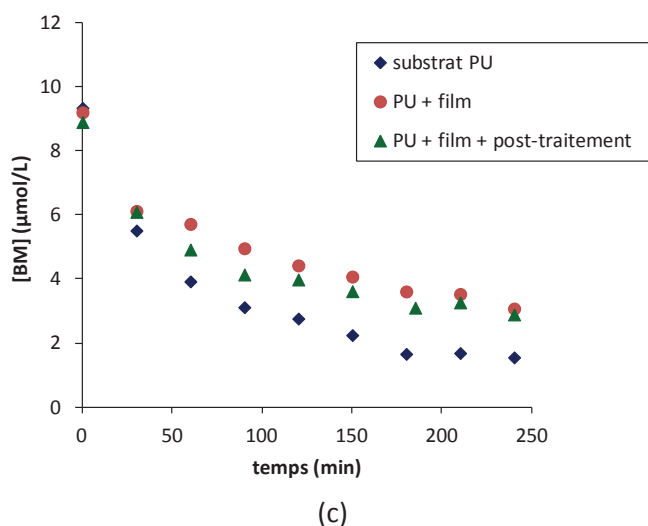


Figure 121. Adsorption du bleu de méthylène sur les substrats (a) PE, (b) PVC et (c) PU

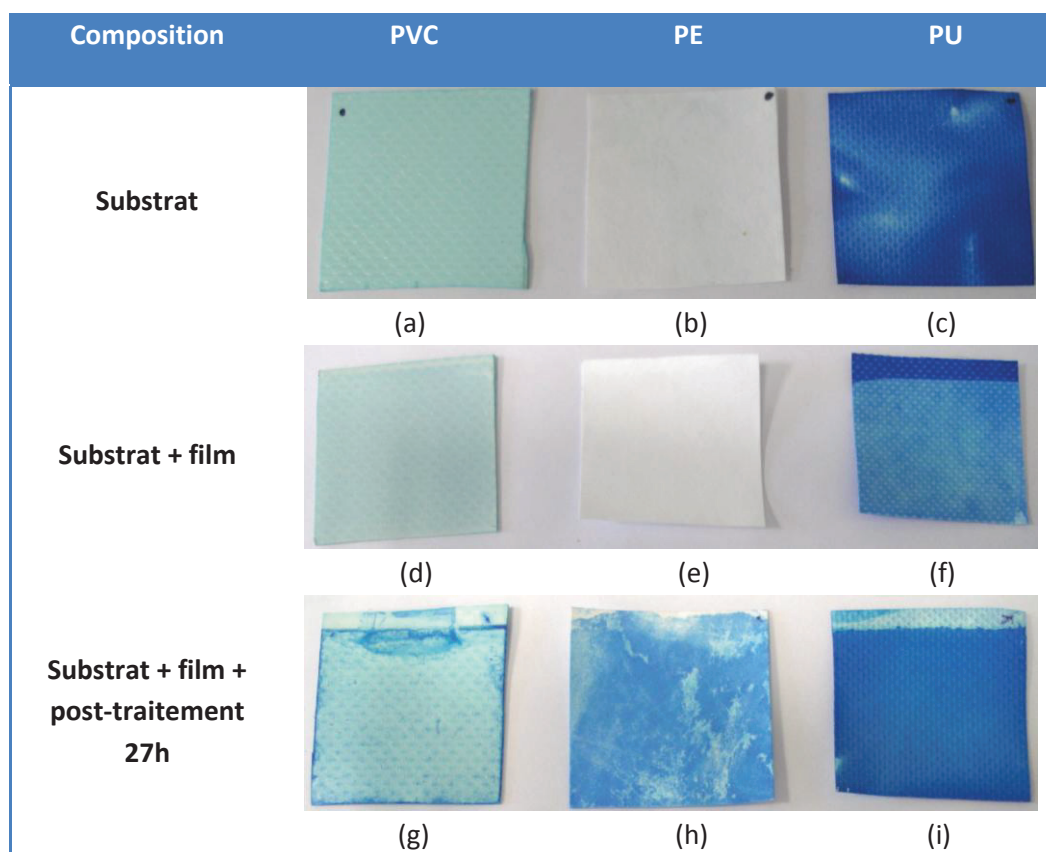


Figure 122. Adsorption du bleu de méthylène sur (a-c) les substrats seuls, (d-f) les substrats revêtus du film photocatalytique et (g-i) les matériaux post-traités par UVC pendant 27 heures (3x3 cm)

2.2.2.2 Dégradation du colorant

Compte tenu de l'adsorption, en particulier du substrat PU, le test du BM n'est pas adapté pour ces matériaux. Bien que nous ne puissions pas déterminer de vitesses de dégradation, nous constatons que le colorant adsorbé à la surface des matériaux est totalement dégradé après 300 minutes d'irradiation UVA, que les films aient été post-traités ou non (Figure 123 et Figure 124).

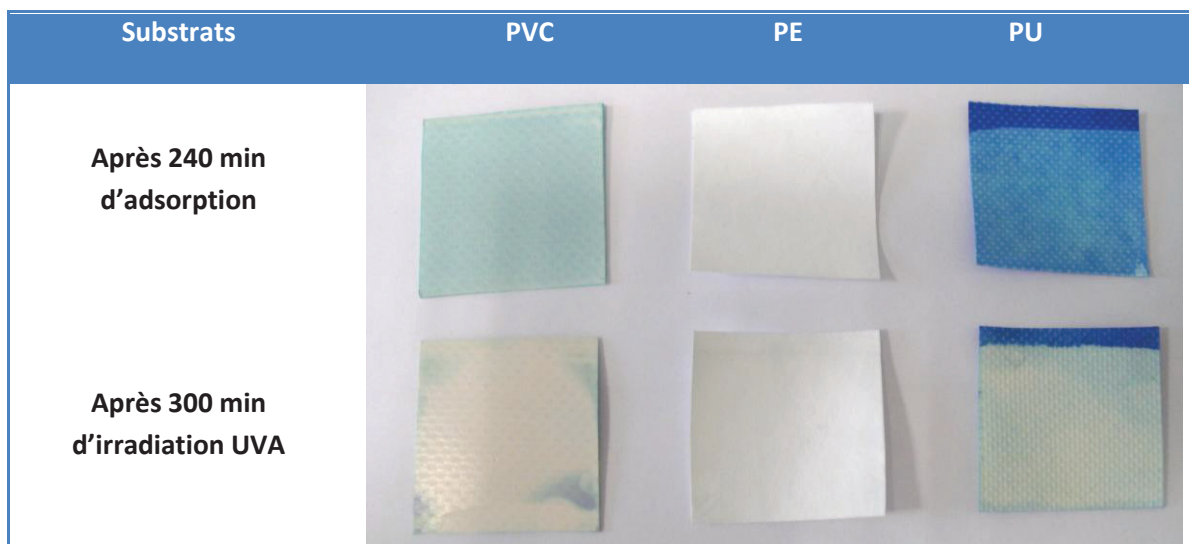


Figure 123. Influence de l'exposition UVA sur l'état de surface des revêtements (3x3cm) PVC, PE et PU non post-traités

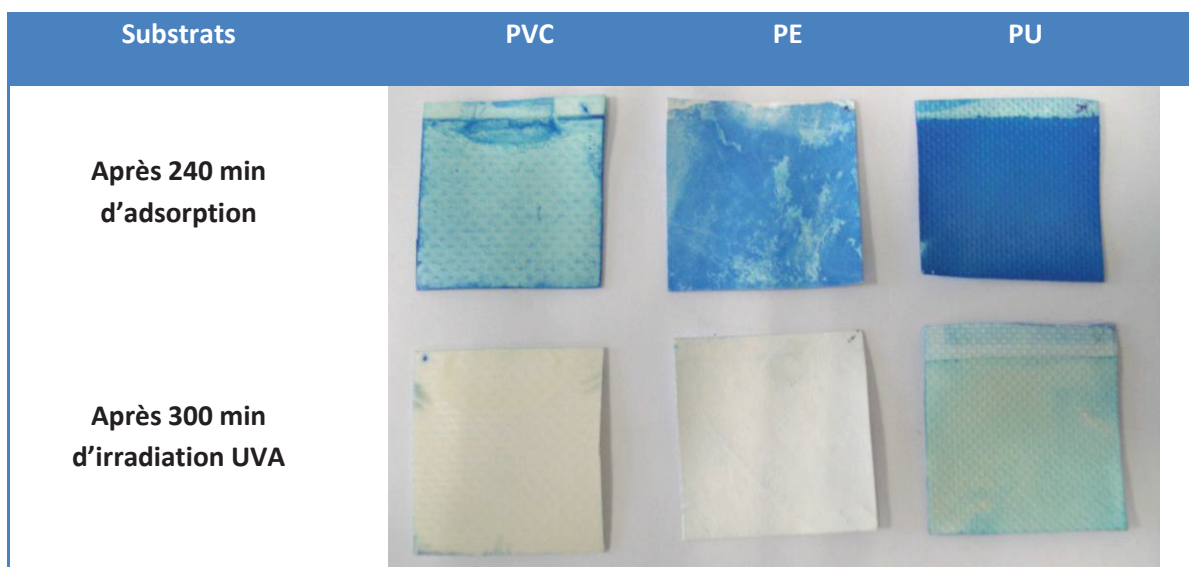


Figure 124. Influence de l'exposition UVA sur l'état de surface des revêtements (3x3 cm) PVC, PE et PU post-traités pendant 27 heures

2.3 Conclusion sur l'activité photocatalytique des substrats organiques

Les substrats organiques revêtus du film photocatalytique possèdent à la fois des propriétés de dépollution et d'autonettoyage. Ils sont capables de dégrader des composés organiques que ce soit en phase aqueuse ou gazeuse. Il a été mis en évidence que le post-traitement permettait, de façon générale, d'améliorer les performances photocatalytiques et d'atteindre des efficacités comparables à celles de produits commerciaux. Le substrat PU ressort comme étant le plus performant, suivi du PE et du PVC. Certains paramètres influencent l'activité photocatalytique. Les dépôts par dip-coating ou pulvérisation seront, par exemple, préférés au foulardage pour leur meilleure homogénéité et efficacité. De même, la présence d'eau s'est révélée être essentielle pour la conservation des propriétés dépolluantes.

3 Conclusion générale

L'établissement de comportements de référence, grâce à l'étude sur substrats inorganiques, nous a permis d'avoir des repères et des points de comparaison. Ceux-ci se sont révélés être très proches du comportement des films déposés sur substrats organiques, que ce soit pour les mécanismes de structuration ou les cinétiques de dégradation. L'étude sur substrats de silicium peut donc vraiment être qualifiée de modèle.

L'utilisation de supports organiques, de nature et de composition différentes, influent néanmoins sur les propriétés mécaniques et photocatalytiques des matériaux. Le substrat PU est apparu comme étant le support répondant au mieux au cahier des charges du projet (Tableau 35). Ainsi, le vernis composite $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ permet d'associer efficacité photocatalytique, protection des supports organiques et conservation de la flexibilité.

Ces travaux ont fait l'objet d'un brevet¹¹⁴. De futurs développements, à échelle industrielle, sont en cours de réalisation. Les premiers résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Tableau 35. Tableau récapitulatif des objectifs du projet et résultats apportés par l'étude

Substrats	Caractérisations physiques			Propriétés dépolluantes et autonettoyantes		
	Tenue mécanique	Flexibilité	Tenue au photovieillissement	Milieu aqueux	Milieu gazeux	Hydrophilie
PE	++	-	++	+	+	++
PVC	-	++	++	-	/	-
PU	+	++	++	++	+	+

(++) = en adéquation avec le cahier des charges, (+) = utilisable, (-) = non envisageable

Chapitre V

Transfert à l'échelle industrielle

Chapitre V : Transfert à l'échelle industrielle

Le transfert à l'échelle industrielle a demandé une adaptation du protocole de synthèse. Les modifications apportées ont dû prendre en compte les problématiques de synthèse en grand volume et surtout s'adapter aux infrastructures existantes du partenaire industriel THOR. La formulation développée doit également être compatible avec les lignes d'enduction des industriels. Les premiers résultats de synthèse et de caractérisation seront présentés dans ce chapitre.

1 Modifications du protocole

Pour s'adapter aux conditions industrielles, plusieurs étapes du protocole ont dû être modifiées. Pour se faire, nous avons tout d'abord validé en laboratoire la nouvelle formulation, avant de la tester en industrie.

1.1 En laboratoire

Le premier ajustement apporté a été de supprimer l'étape d'extraction du sol par l'éther. Son inflammabilité et sa volatilité (point d'ébullition à 35°C) font que ce produit n'est pas recommandé pour des productions industrielles. L'extraction du sol s'est donc réalisée par simple séparation de phase. En effet, après distillation, le sol condensé et hydrophobe se sépare facilement de l'eau. Une partie de l'eau reste néanmoins piégée dans le sol visqueux. La phase aqueuse, la phase supérieure, est ensuite siphonnée et le sol obtenu est redispersé dans l'éthanol.

Les solutions photocatalytiques ont été formulées avec 10% massique de TiO_2 et 10 % massique de SiO_2 . Pour faciliter le protocole, l'utilisation de dispersant a été supprimée. Nous avons vu, dans le chapitre III, que le retrait du dispersant n'impactait pas l'activité photocatalytique des films. De plus, cela nous permet d'abaisser la température de séchage (80°C). Les inconvénients se situent sur la stabilité de la dispersion à long terme et sa redispersion. Les films formés seront également plus diffusants.

La solution a été déposée par dip-coating sur silicium et séchée à 120°C pendant 20 heures. L'activité photocatalytique des nouveaux films a été évaluée par dégradation de l'acide formique (AF) et comparée aux revêtements « modèles » (Figure 125).

La nouvelle formulation présente une cinétique de dégradation similaire aux films modèles. Un palier d'activité est toujours présent jusqu'à 150 minutes d'irradiation, puis le film devient actif. Une vitesse de dégradation proche du matériau de référence est obtenue, 2,4 $\mu\text{mol/L/min}$ contre 3,0 $\mu\text{mol/L/min}$.

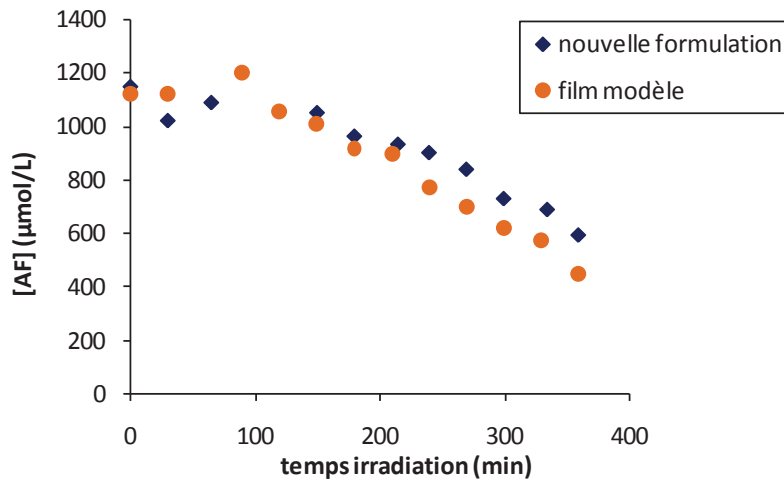


Figure 125. Activité photocatalytique de la nouvelle formulation

1.2 En industrie

Au vu des résultats obtenus en laboratoire, la nouvelle formulation a été testée en conditions industrielles dans un réacteur de volume utile de 2 litres. Le même protocole a été appliqué mais un comportement différent du sol a été noté. Tout d'abord, l'étape d'hydrolyse s'est avérée être deux fois plus rapide. Puis, lors de la distillation de l'alcool, le blanchiment de la solution s'est fait progressivement au lieu d'avoir un changement franc de coloration. Avec ce comportement, il a été difficile de déterminer exactement la fin de réaction.

Il s'est avéré que l'eau utilisée en industrie est une eau douce, non déminéralisée. La présence d'ions a ainsi modifié les mécanismes sol-gel en favorisant l'hydrolyse et la condensation du sol. L'influence de la qualité de l'eau a été vérifiée en laboratoire. Le protocole précédent a été reproduit avec l'eau de l'industrie. Une quantité 10 fois plus importante d'acide chlorhydrique a été nécessaire pour acidifier le milieu à un pH de 3,8. Le même comportement du sol a été observé.

Des films photocatalytiques ont été préparés à partir de ces sols. Que ce soit pour la synthèse en laboratoire ou en industrie, les revêtements ne sont pas actifs après 360 minutes d'irradiation (Figure 126).

La synthèse sur 2 litres a donc été reproduite avec de l'eau pure. Cette fois-ci, aucune modification de comportement n'est apparue. La solution photocatalytique a été déposée sur silicium et sa photoactivité comparée à la formulation en laboratoire (Figure 126). Les mêmes performances sont observées pour les deux solutions. Le protocole de synthèse est donc transférable à l'échelle industrielle.

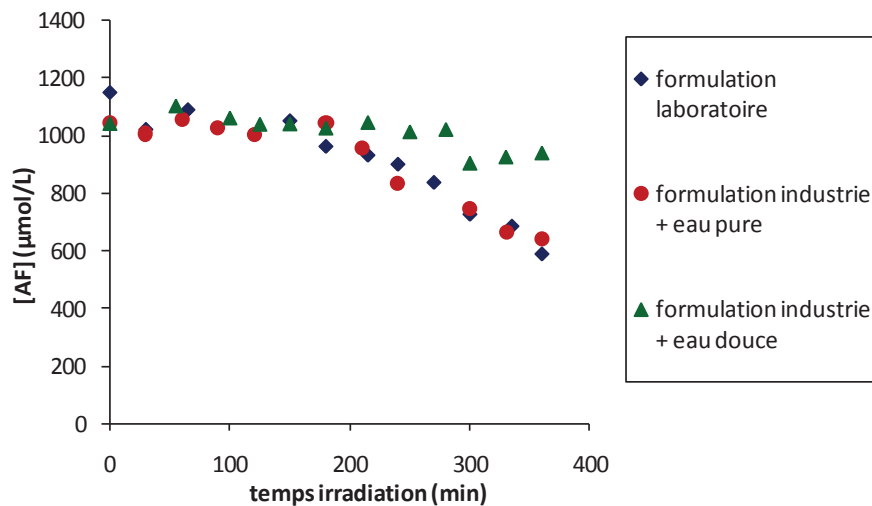


Figure 126. Activités des solutions préparées en laboratoire ou en industrie

2 Applications aux substrats organiques

La nouvelle formulation, préparée en industrie, a été appliquée par l'entreprise Dickson sur les substrats PU. L'enduction a été réalisée par racle sur des supports de format A4.

2.1 Evaluation de l'activité photocatalytique

L'activité des substrats PU a été testée en suivant la dégradation de l'AF en fonction du temps d'irradiation. Par rapport au silicium, les cinétiques de dégradation sont différentes. Les films PU ne présentent pas de palier d'activité et sont directement actifs avec une vitesse de dégradation de l'AF de 1,7 µmol/L/min (Figure 127). Ces observations concordent avec les cinétiques obtenues dans les chapitres III et IV.

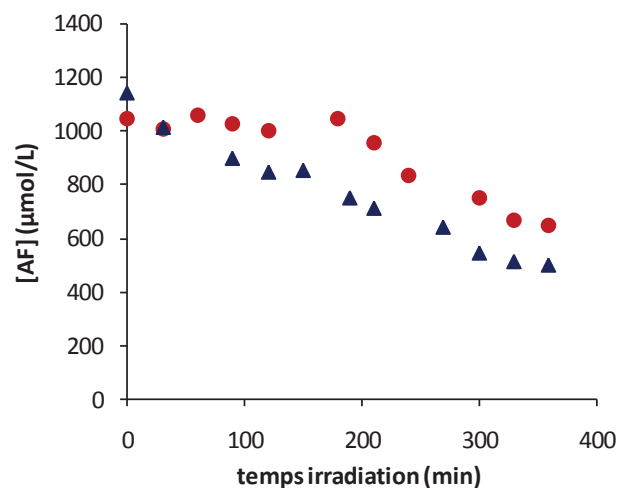


Figure 127. Activité de la nouvelle formulation appliquée sur les substrats organiques PU

Ces résultats sont reproductibles. Les matériaux testés deux fois de suite sont toujours aussi performants (Figure 128).

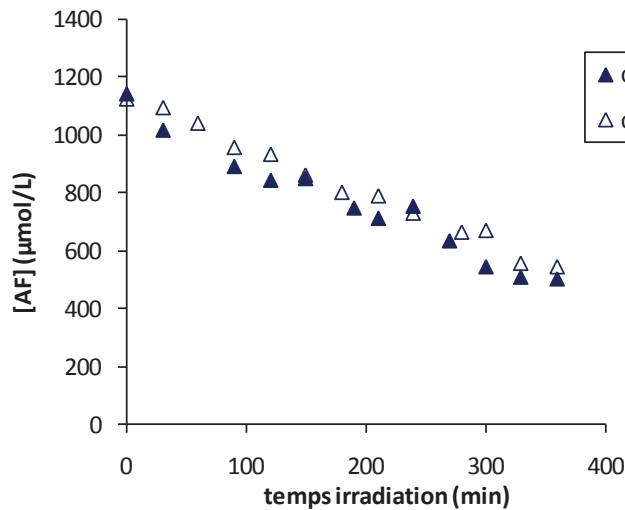


Figure 128. Reproductibilité des substrats PU enduits de la nouvelle formulation

2.2 Evaluation des propriétés mécaniques et esthétiques

L'entreprise Dickson a procédé à diverses caractérisations mécaniques et esthétiques des substrats PU. Les propriétés du revêtement photocatalytique ont été comparées à un vernis commercial contenant des nanoparticules de TiO_2 non photoactives.

Les caractéristiques des deux solutions sont résumées dans le Tableau 36. Il apparaît que le vernis Comphosol est plus fluide que les vernis habituellement utilisés par l'industriel (500-1000 mPa.s). Ceci limiterait les applications sur les lignes d'enduction actuelles.

Tableau 36. Propriétés des différents vernis

Echantillons	Vernis commercial	Vernis Comphosol
Extrait sec	31%	22%
Viscosité	1030 mPa.s	20 mPa.s
Quantité déposée	20 g/m ²	11 g/m ²

2.2.1 Caractérisations mécaniques

La résistance des matériaux à plusieurs sollicitations mécaniques a été étudiée :

- Souplesse

La souplesse des matériaux a été évaluée par mesure de la force nécessaire pour plier une éprouvette d'un angle de 30° (Tableau 37). Comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent, les substrats PU conservent leur flexibilité après enduction du vernis Comphosol.

Tableau 37. Evaluation de la souple des matériaux (en mN)

Echantillons	Sans vernis	Vernis commercial	Vernis Comphosol
Sens 1	138	117	134
Sens 2	139	130	141

- Résistance à la déchirure :

Les échantillons ont été découpés sous forme de trapèze et une entaille a été réalisée sur l'un des côtés. La résistance à la déchirure a été estimée par mesure de la force requise pour déchirer une éprouvette (Tableau 38). Avec des résultats légèrement supérieurs, le vernis Comphosol semble renforcer les substrats PU et mieux résister aux déchirures.

Tableau 38. Evaluation de la résistance à la déchirure (en daN)

Echantillons	Sans vernis	Vernis commercial	Vernis Comphosol
Sens 1	26,6	20,1	29,7
Sens 2	24,7	22,4	29,7

- Résistance à l'abrasion

Comme précédemment, la résistance à l'abrasion a été effectuée suivant la méthode TABER. Dans ce cas-ci, la charge appliquée sur les meules abrasives était plus faible (250 g). Le test TABER est considéré comme une méthode dure qui simule une abrasion supérieure aux sollicitations réelles du matériau. Le vernis Comphosol se décroche plus que le vernis industriel mais ses résultats, 20% de perte après 500 tours, peuvent être considérés comme bons face à la dureté du test.

Tableau 39. % de revêtement perdu en fonction du nombre de tour appliqué

Nombre de tour	Vernis commercial	Vernis Comphosol
10	0%	1%
50	1%	3%
150	2%	8%
500	6%	20%

- Résistance au froissement

La résistance au froissement à été déterminée par l'aspect visuel des matériaux après 250 froissements sous une charge de 500 g (Tableau 40). Le PU enduit du vernis Comphosol présente une meilleure tenue au froissement. Aucune brillance, correspondant à l'usure du substrat, n'est visible contrairement aux autres échantillons (Figure 129).

Tableau 40. Evaluation de la résistance au froissement

Echantillons	Sans vernis	Vernis commercial	Vernis Comphosol
Tenue au froissement	Faible	Faible	Moyen

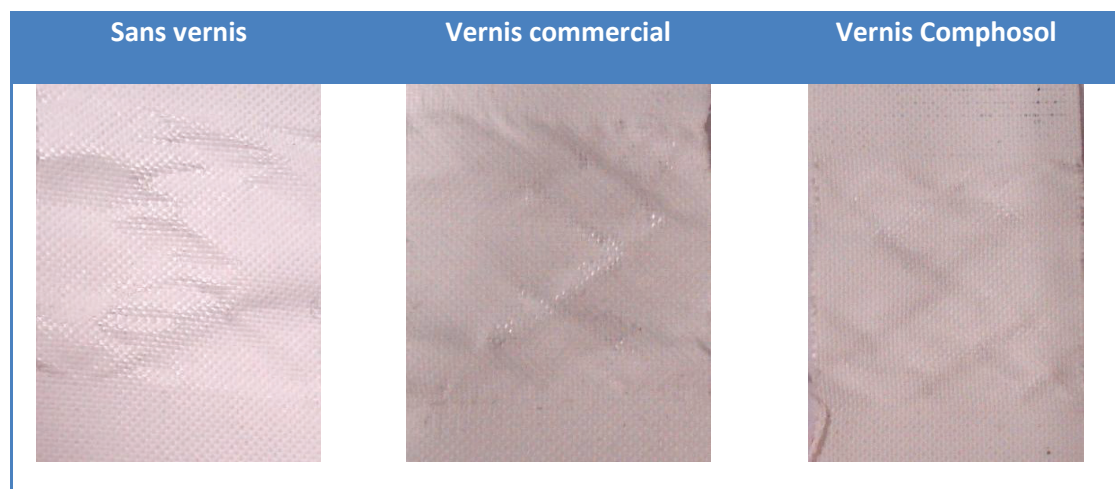


Figure 129. Aspect des matériaux après 250 froissements

2.2.2 Caractérisations esthétiques

Les produits commerciaux doivent être résistants mais également esthétiques. D'autres critères sont donc à prendre en compte :

- Opacité

L'opacité des vernis peut être évaluée visuellement par induction de cartes de contraste composées de plusieurs échelles de gris (Figure 130). Ce paramètre permet de savoir si les vernis seront applicables sur des supports colorés. Visuellement, le vernis Comphosol blanchit plus les cartes que le vernis commercial.

L'opacité peut également être mesurée par analyse colorimétrique. Plus précisément, par la détermination du dL^* qui correspond à l'écart de clarté entre une référence et l'échantillon (Tableau 41). Si celui-ci est positif, l'échantillon est plus clair. S'il est négatif, l'échantillon est plus foncé. Les

analyses ont été réalisées sur le carré noir de la carte de contraste. Les résultats confirment le blanchiment des cartes lorsqu'elles sont revêtues du film Comphosol avec une valeur de dL^* positive.

Une enduction de plus faible épaisseur serait à envisager pour des applications sur substrats colorés.

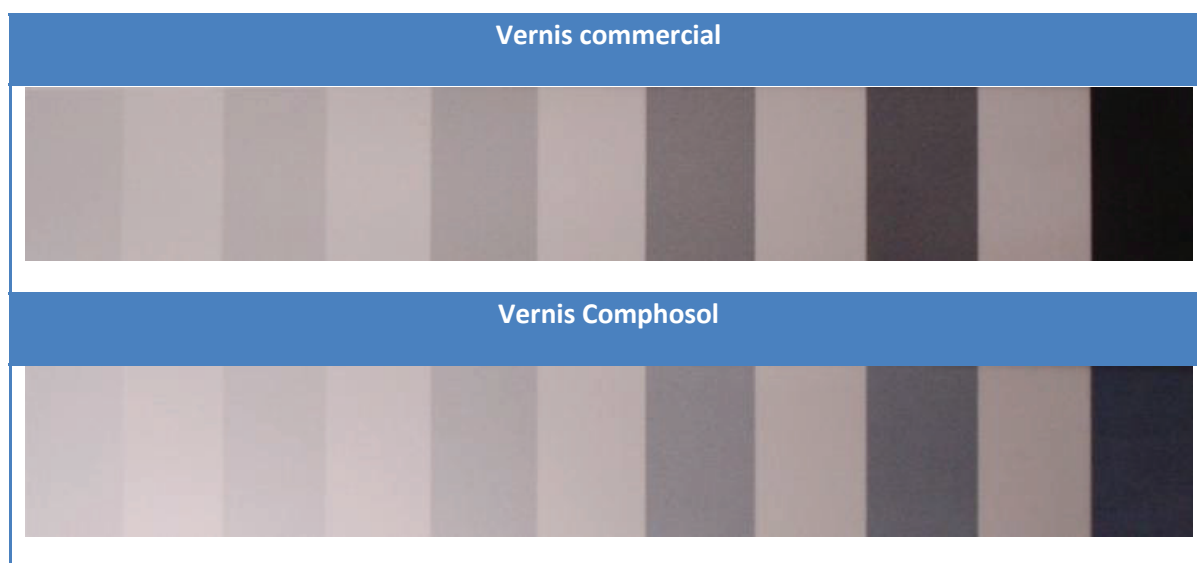


Figure 130. Cartes de contraste revêtues par le vernis commercial ou le vernis Comphosol

Tableau 41. Evaluation de la clarté des échantillons

Echantillons	Vernis commercial	Vernis Comphosol
dL^*	-0,76	32,04

- Nettoyabilité

Une suspension de noir de carbone a été appliquée sur les divers revêtements et laissée sécher pendant 12 heures. Les supports ont ensuite été lessivés à l'aide d'un chiffon et d'une eau savonneuse. La nettoyabilité des films a alors été estimée par l'aspect visuel des matériaux et par analyse colorimétrique du dL^* .

Avec des valeurs de dL^* plus faibles, les résultats colorimétriques montrent que le support non vernis et celui enduit du vernis Comphosol sont salissants (Tableau 42). La photographie des matériaux confirme ces analyses avec une coloration plus foncée du film Comphosol (Figure 131). En effet, avec la porosité du revêtement photocatalytique, le noir de carbone est plus favorablement retenu. Les propriétés photocatalytiques du film sont donc essentielles au nettoyage des matériaux.

Tableau 42. Evaluation de la nettoyabilité grâce aux mesures colorimétriques

Echantillons	Sans vernis	Vernis commercial	Vernis Comphosol
dL^*	-20,37	-5,88	-20,33

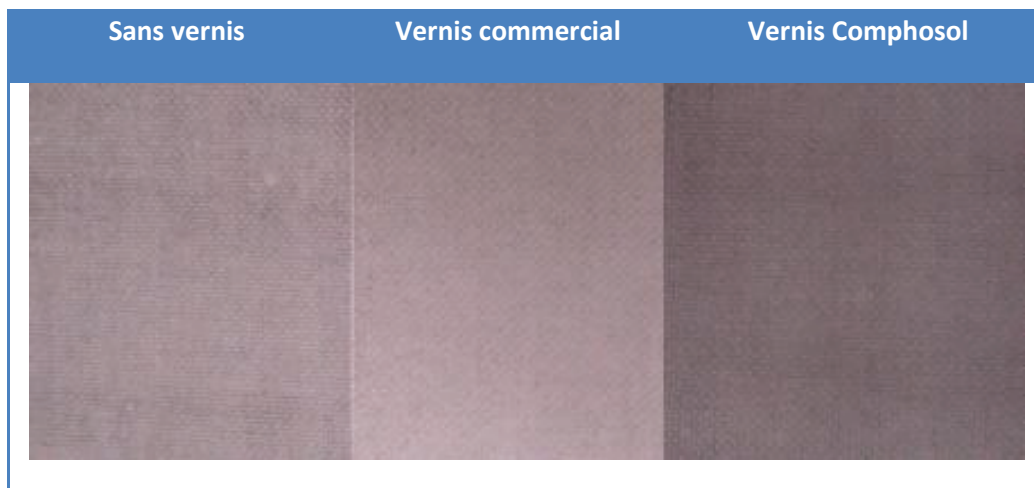


Figure 131. Aspect des matériaux après enduction de noir de carbone et lessivage à l'eau savonneuse

3 Conclusion

Une nouvelle formulation plus proche des conditions industrielles a pu être synthétisée. Le protocole a été transféré avec succès à l'échelle pilote. Cette solution a montré être photoactive sur substrats inorganiques comme sur supports organiques. De plus, le nouveau vernis satisfait à l'ensemble des caractérisations mécaniques réalisées par l'industriel. Pour s'accorder totalement aux infrastructures existantes, des améliorations seront à apporter par rapport à la faible viscosité de la solution. Des ajustements d'enduction seront à faire pour envisager des applications sur substrats colorés.

Au vu de ces premiers résultats encourageants, des essais de transfert sur de plus grand volume sont en cours. Une première étape consistera à valider la synthèse sur un réacteur de 20 litres, avant de passer sur un réacteur de 2000 litres.

Conclusion générale

Dans le cadre du projet COMPHOSOL, nous avons cherché à développer, grâce au procédé photocatalytique, un nouveau vernis dépolluant et autonettoyant. Afin d'envisager des applications sur substrats organiques, nous avons dû répondre à plusieurs challenges, à savoir : comment lier les nanoparticules photoactives aux supports, sans induire leur dégradation ? Comment protéger les substrats ? Comment conserver leurs propriétés mécaniques ?

La littérature nous a montré qu'il était possible de synthétiser des matériaux composites par insertion de nanoparticules de TiO_2 dans une matrice de silice. L'objectif étant de piéger le photocatalyseur dans le réseau silicaté, tout en améliorant son accroche au support. La synthèse de matrices hybrides, obtenues grâce au procédé sol-gel, nous a permis d'incorporer des groupements organiques au réseau inorganique afin d'apporter de la souplesse aux revêtements.

Une première étude a été réalisée sur des supports inorganiques (silicium) afin de pouvoir comprendre et déterminer des mécanismes modèles. Les films obtenus présentaient une macro/méso porosité spontanément induite. Grâce à l'auto-assemblage des nanoparticules de TiO_2 durant l'étape de dépôt et de séchage, une architecture poreuse a pu être générée à faible température et sans l'utilisation d'agents porogènes. Face aux UV, ces revêtements ne sont pas stables et relarguent des composés organiques tels que l'acide formique et l'acide acétique. Il a été montré que cette génération de polluants pouvaient avoir deux origines possibles : la dégradation des groupements organiques de la matrice et celle de produits résiduels restés piégés (solvant, dispersant). Une phase « d'auto-nettoyage » du revêtement est alors nécessaire pour que les films soient actifs.

Pour être performants, les revêtements ne nécessitent pas de grandes épaisseurs, 300 nm est suffisant, mais un rapport massique de 50/50 en $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ est important. De plus, la pureté initiale des sols conditionne le temps d'activation des matériaux. La présence de petits groupements organiques, comme les méthyles, est préférée car ils génèrent moins d'intermédiaires et se dégradent plus rapidement.

L'application d'un post-traitement UV permet à la fois de stabiliser les films et de doubler leur efficacité photocatalytique. Les analyses de surface ont mis en évidence une restructuration du film avec le départ des groupements organiques de la matrice et la réorganisation de la silice sous forme SiO_2 . La dégradation des groupements organiques au contact du photocatalyseur favorise l'accessibilité des polluants au TiO_2 par la formation d'une microporosité. L'utilisation d'une matrice hybride s'est avérée être essentielle pour obtenir des films photoactifs. L'élimination des groupements organiques de la matrice se traduit également par l'obtention et la conservation d'un caractère superhydrophile. Pour être efficace, le post-traitement UV doit être réalisé en milieu aqueux afin de permettre l'élimination des produits de photo-oxydation piégés dans les pores.

Trois supports organiques présentant des tissages et une composition chimique différents ont été étudiés : des fibres non tissées en polyéthylène (PE) et des fibres tissées en polyéthylène téréphtalate (PET) enduites de polychlorure de vinyle (PVC) ou d'un mélange polyuréthane/acrylique (PU). La solution photocatalytique a montré être déposable par plusieurs méthodes d'enduction

couramment utilisées dans l'industrie : dip-coating, pulvérisation et foulardage. Les propriétés mécaniques des revêtements varient suivant la nature du substrat. Tous les films présentent une bonne tenue à l'arrachage. Les fibres non tissées (PE) favorisent l'accroche des nanoparticules mais rigidifient le support par leur plus grande absorption de la solution. Le PU conserve sa souplesse après dépôt du revêtement photocatalytique, bien que son épaisseur soit importante (6 μm). Une mauvaise cohésion des films est constatée avec le PVC qui se traduit par une délamination et une faible résistance aux tests d'abrasion.

La protection des supports face aux réactions photocatalytiques a été évaluée en accélérant le photovieillissement des matériaux (1000 heures d'irradiation à 60°C). Le suivi infra-rouge et colorimétrique confirme le réarrangement de la matrice avec les UV, sans cependant affecter la stabilité des substrats. Les pics caractéristiques du support sont conservés et aucun jaunissement ni dégradation n'est constaté après 1000 heures d'exposition. Le substrat PVC se démarque en ne montrant aucune perte des groupements organiques de la silice.

Les textiles sont photoactifs en phase aqueuse et gazeuse. De façon générale, le PU présente les meilleures cinétiques de dégradation et le PVC les plus faibles. L'application d'un post-traitement UV améliore les performances photocatalytiques et place nos matériaux dans la gamme d'efficacité des matériaux actuellement mis sur le marché.

Cette technologie est en cours de transfert à l'échelle industrielle. Pour se faire, nous avons dû adapter notre protocole aux conditions et au matériel de synthèse sur grand volume. Les premières formulations satisfont à la fois aux critères mécaniques et photocatalytiques déterminés par le cahier des charges.

Avec cette étude, nous avons montré qu'il est possible d'apporter des propriétés dépolluantes et autonettoyantes aux supports organiques, tout en les protégeant des réactions photocatalytiques et en conservant leur souplesse. Ces matériaux sont parfaitement adaptés pour des applications en milieux aqueux ou extérieures. Pour des usages intérieurs, il serait conseillé d'ajouter une étape de post-traitement UV ou alors de lessivage à l'eau des surfaces.

Sur le plan théorique, des améliorations sont à apporter quant à la compréhension du mécanisme de post-traitement UV. Comment quantifier la microporosité laissée par la dégradation des méthyles ? Sur quelle profondeur sont éliminés les groupements organiques ? Des analyses ellipsométriques, BET et ATG ont été menées pour tenter de caractériser cette porosité. Cependant, celles-ci n'ont montré aucune évolution de la porosité du matériau avec le post-traitement UV.

De même, comment expliquer le comportement « non conventionnel » du PVC ? Pourquoi les groupements méthyles ne sont-ils pas dégradés par les UV ? Pourquoi le PVC n'est-il pas plus actif après un post-traitement UV ? Les différents substrats demanderaient une optimisation personnalisée des conditions d'enduction et d'utilisation.

Une étude plus approfondie des essais en milieu gazeux serait intéressante afin de comparer, par rapport aux tests en phase aqueuse, l'influence des différents paramètres de synthèse et d'irradiation.

Sur le plan pratique, la formulation doit encore être améliorée pour pouvoir s'adapter totalement aux lignes d'enduction existantes. Sa viscosité doit être augmentée sans introduire, si possible,

d'organiques. Des questions se posent également quant à la redispersion des nanoparticules de TiO_2 sans l'utilisation de dispersant.

Dans le futur, cette technologie pourrait trouver des applications dans d'autres domaines comme l'antimicrobien, le photochromisme ou l'énergie solaire. Elle pourrait servir de base à l'insertion de nouvelles nanoparticules et apporter de nouvelles fonctionnalités aux substrats organiques souples.

Références

- ¹ <http://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-quelques-chiffres>
- ² <http://www.airparif.asso.fr>
- ³ S. Kirchner, J-F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Grégoire, B. Jédor, J-P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho. Etude de la qualité de l'air dans les logements français. In *Environnement, risques & santé*, juillet-août **2007**, 6 (4), 259-269
- ⁴ http://www.ars.poitou-charentes.sante.fr/fileadmin/POITOU-CHARENTES/Votre_Sante/votre_environnement/habitat/docs/air/vivre_respirer.pdf
- ⁵ A. Machulek, S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, R.P. Cavalcante, F. Gozzi, D.D. Ramos, A.P.P. da Rosa, A.P.F. Santos, D.C. de Castro, J.A. Nogueira. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In *Organic pollutants-Monitoring, risk and treatment* **2013**, 141-166
- ⁶ <http://www.brrc.be/pdf/bulletin/bul88t.pdf>
- ⁷ <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=25182>
- ⁸ S. Masayuki, N. Yukimasa, K. Junya, T. Naoya. Deodorant fiber sheet. Brevet JP2006014965. **2006**
- ⁹ X. Zhang. Wall paper with deodorizing function and preparation method thereof. Brevet CN102251441. **2011**
- ¹⁰ S. Veran. Flexible fireproof member with photocatalytic coating, use thereof in an inner space, and method for making same. Brevet WO2009068833. **2009**
- ¹¹ S. Li and R. Mayernik. Photocatalytic substrate and process for producing the same. Brevet US2008063803. **2008**
- ¹² H. Taiko, T. Sugawara, E. Tamaki, K. Takanishi, Y. Tajima. Photocatalyst-coated textile containing fullerenes. Brevet JP2009119409. **2009**
- ¹³ L. Molins, J-P Riviere, P. Sargood. Medium for photocatalytic filter. Brevet MX2010001513. **2010**
- ¹⁴ J. Dussaud, P. Girard, J-P Santarella. Acoustic tile. Brevet WO2010010231. **2010**
- ¹⁵ A. Pouchelon, F. Lafaysse, M. Queminn. Silicon elastomer substrate coated with an anti-soiling film containing a photocatalysis promoter and support comprising a substrate thus coated. Brevet WO2010001056. **2010**
- ¹⁶ X. Talpaert, M. Simonet, C. Lehaut, T. Chopin, F. Magnin-Feysot. Substrate with photocatalytic coating. Brevet US2003082367. **2003**
- ¹⁷ S. Cho, W. Choi. *J. Photoch. Photobio. A* **2001**, 143, 221-228
- ¹⁸ X.D. Chen, Z. Wang, Z.F. Liao, Y.L. Mai, M.Q. Zhang. *Polym. Test.* **2007**, 26, 202-208
- ¹⁹ R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller. *Environ. Pollut.* **2008**, 156, 233-239
- ²⁰ J.M Herrmann. *J. Photoch. Photobio. A* **2010**, 216, 85-93

-
- ²¹ N. S. Allen, M. Edge a, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93*, 1632-1646
- ²² H. Gerisher. In *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier, Amsterdam, **1993**, 1
- ²³ D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell. *J. Mater. Sci* **2011**, *46*, 855-874
- ²⁴ A. Sclafani, J-M Herrmann. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 13655-13661
- ²⁵ K-M. Schindler, M. Kunst. *J. Phys. Chem* **1990**, *94*, 8222-8226
- ²⁶ R.G. Nair, S. Paul, S.K. Samdarshi. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2011**, *95*, 1901-1907
- ²⁷ L. Shi, D. Weng. *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 1263-1267
- ²⁸ D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545-4549
- ²⁹ D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol. *Nat. Mater.* **2013**
- ³⁰ P. Deak, B. Aradi, T. Frauenheim. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3443-3446
- ³¹ C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l'ingénieur* **2011**, J1270
- ³² Z.Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5067-5069
- ³³ A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk. *Surf. Sc. Rep.* **2008**, *63*, 515-582
- ³⁴ C-Y. Wu, Y-L. Lee, Y-S. Lo, C-J. Lin, C-H. Wu. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 737-744
- ³⁵ A. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy. *Chemosphere* **2006**, *65*, 1188-1196
- ³⁶ C.M. Malengreaux, A. Timmermans, S.L. Pirard, S.D. Lambert, J-P. Pirard, D. Poelman, B. Heinrichs. *Chem. Eng. J.* **2012**, *195-196*, 347-358
- ³⁷ S-C. Jung, S-J. Kim, N. Imaishi, Y.I. Cho. *Appl. Catal. B- Environ.* **2005**, *55*, 253-257
- ³⁸ J-M. Herrmann. *Top. Catal.* **2005**, *34*, 49-65
- ³⁹ U.I. Gaya, A.H. Abdullah. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2008**, *9*, 1-12
- ⁴⁰ E. Pakdel, W.A. Daoud, X. Wang. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *275*, 397-402
- ⁴¹ A.L. Costa, S. Ortelli, M. Blosi, S. Albonetti, A. Vaccari, M. Dondi. *Chem. Eng. J.* **2013**, *225*, 880-886
- ⁴² M. Smits, C.K Chan, T. Tytgat, B. Craeye, N. Costarramone, S. Lacombe, S. Lenaerts. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 411-418
- ⁴³ M. Chen, J-W. Chu. *J. Clean. Prod.* **2011**, *19*, 1266-1272
- ⁴⁴ M. Nischk, P. Mazierski, M. Gazda, A. Zaleska. *Appl. Catal. B- Environ.* **2014**, *144*, 674-685
- ⁴⁵ M. Bettoni, P. Candori, S. Falcinelli, F. Marmottini, S. Meniconi, C. Rol, G.V. Sebastiani. *J. Photoch. Photobio. A* **2013**, *268*, 1-6

-
- ⁴⁶ T. Ochiai, Y. Hayashi, M. Ito, K. Nakata, T. Murakami, Y. Morito, A. Fujishima. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 313-317
- ⁴⁷ R. Hazime, Q.H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, J-M. Chovelon. *Appl. Catal. B- Environ.* **2014**, *144*, 286-291
- ⁴⁸ J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G-U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz. *Appl. Catal. B- Environ.* **2013**, *129*, 589-598
- ⁴⁹ A.A. Hebeish, M.M. Abdelhady, A.M. Youssef. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91*, 549-559
- ⁵⁰ T. Jiang, L. Zhang, M. Ji, Q. Wang, Q. Zhao, X. Fu, H. Yin. *Particuology* **2013**, in press
- ⁵¹ H.U. Lee, S.Y. Park, S.C. Lee, J.H. Seo, B. Son, H. Kim, H.J. Yun, G.W. Lee, S.M. Lee, B. Nam, J.W. Lee, Y.S. Huh, C. Jeon, H.J. Kim, J. Lee. *Appl. Catal. B- Environ.* **2014**, *144*, 83-89
- ⁵² A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel. *Appl. Catal. B- Environ.* **2013**, *138-139*, 401-415
- ⁵³ A.V. Emeline, X. Zhang, T. Murakami, A. Fujishima. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211-212*, 154-160
- ⁵⁴ A. Mills. *Appl. Catal. B-Environ.* **2012**, *128*, 144-149
- ⁵⁵ A. Mills, C. Hill, P.K.J. Robertson. *J. Photoch. Photobio. A* **2012**, *237*, 7-23
- ⁵⁶ M. Niederberger, N. Pinna. Aqueous and nonaqueous sol-gel chemistry. In *Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesis, formation, assembly and application* **2009**, 7-19
- ⁵⁷ D.Y. Nadargi, S.S. Latthe, H. Hirashima, A.V. Rao. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *117*, 617-626
- ⁵⁸ N. Pal, A. Bhaumik. *Adv. Colloid. Interfac.* **2013**, *189-190*, 21-41
- ⁵⁹ J.M. Calderon-Moreno, S. Preda, L. Predoana, M. Zaharescu, M. Anastasescu, M. Nicolescu, M. Stoica, H. Stroescu, M. Gartner, O. Buiu, M. Mihaila, B. Serban. *Ceram. Int.* **2013**, in press
- ⁶⁰ N. Arconada, Y. Castro, A. Duran. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *385*, 101-107
- ⁶¹ E.C. Muniz, M.S. Goes, J.J. Silva, J.A. Valera, E. Joanni, R. Parra, P.R. Bueno. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 1017-1024
- ⁶² R. Goei, Z. Dong, T-T. Lim. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 1030-1039
- ⁶³ Y. Chen, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. *Surf. Coat. Tech.* **2008**, *202*, 1944-1950
- ⁶⁴ S. Suarez, N. Arconada, Y. Castro, J.M. Coronado, R. Portela, A. Duran, B. Sanchez. *Appl. Catal. B- Environ.* **2011**, *108-109*, 14-21
- ⁶⁵ H.U. Lee, S.C. Lee, J..H. Seo, W.G. Hong, H. Kim, H.J. Yun, H.J. Kim, J. Lee. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 209-215
- ⁶⁶ R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab, D. Zhao. *Nano Today* **2012**, *7*, 344-366
- ⁶⁷ A. Naldoni, C.L. Bianchi, C. Pirola, K.S. Suslick. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 445-451
- ⁶⁸ J. Zhao, P. Wang, J. Xiang, T. Tong, L. Dong, Z. Gao, X. Shen, H. Tong. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *138*, 200-206
- ⁶⁹ K. Sasahara, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1961-1967

-
- ⁷⁰ L. Chen, C. Huang, G. Xu, S.L. Hutton, L. Miao. *Mater. Charact.* **2013**, 75, 8-12
- ⁷¹ A. Chen, J. Qian, Y. Chen, X. Lu, F. Wang, Z. Tang. *Powder. Technol.* **2013**, 249, 71-76
- ⁷² W.A. Daoud, J.H. Xin. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87, 953-955
- ⁷³ W.A. Daoud, J.H. Xin, Y-H. Zhang. *Surf. Sci.* **2005**, 599, 69-75
- ⁷⁴ W.A. Daoud, J.H. Xin. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 443-446
- ⁷⁵ M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina. *J. Photoch. Photobioch. A* **2007**, 189, 286-294
- ⁷⁶ N. Abidi, L. Cabrales, E. Hequet. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (10), 2141-2146
- ⁷⁷ H. Zhang, H. Zhu. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 10034-10041
- ⁷⁸ Y. Zhiyong, E. Mielcjarski, J. Mielcjarski, D. Laub, Ph. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi. *Water Res.* **2007**, 41, 862-874
- ⁷⁹ Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielcjarski, J. Mielcjarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi. *Appl. Catal. B- Environ.* **2008**, 79, 63-71
- ⁸⁰ Y. Zhiyong, E. Mielcjarski, J.A. Mielcjarski, D. Laub, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 260, 227-234
- ⁸¹ A.H. Fostier, M.S.S. Pereira, S. Rath, J.R. Guimaraes. *Chemosphere* **2008**, 72, 319-324
- ⁸² B. Tan, B. Gao, J. Guo, X. Guo, M. Long. *Surf. Coat. Tech.* **2013**, 232, 26-32
- ⁸³ K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 237, 101-108
- ⁸⁴ D. Pasqui, R. Barbucci. *J. Photoch. Photobio. A* **2013**, in press
- ⁸⁵ J. Kiwi, C. Pulgarin. *Catal. Today* **2010**, 151, 2-7
- ⁸⁶ O. Baghriche, S. Rtimi, C. Pulgarin, C. Roussel, J. Kiwi. *Appl. Catal. B- Environ.* **2013**, 130-131, 65-72
- ⁸⁷ A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi. *J. Photoch. Photobio. A* **2005**, 172, 27-34
- ⁸⁸ N.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, C. Pulgarin, E. Mielczarski, J. Mielczarski, I. Stolitchnov, J. Kiwi. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (10), 2190-2198
- ⁸⁹ J. Kasanen, J. Salstela, M. Suvanto, T.T. Pakkanen. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 258, 1738-1743
- ⁹⁰ E. Pakdel, W.A. Daoud. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2013**, 401, 1-7
- ⁹¹ H-J. Kim, Y-G. Shul, H. Han. *Top. Catal.* **2005**, 35 (3-4), 287-293
- ⁹² M. Houmard, G. Berthomé, J.C. Joud, M. Langlet. *Surf. Sci.* **2011**, 605, 456-462
- ⁹³ T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 244, 160-167
- ⁹⁴ E. Pakdel, W.A. Daoud, X. Wang. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 275, 397-402

-
- ⁹⁵ G. Goncalves, P. A.A.P. Marques, R. J.B. Pinto, T. Trindade, C.P. Neto. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1051-1056
- ⁹⁶ M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin, J. Kiwi. *Appl. Catal. B- Environ.* **2010**, *94*, 166-172
- ⁹⁷ M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, C. Pulgarin, J. Kiwi. *Catal. Today* **2011**, *161*, 15-22
- ⁹⁸ I. Benchenaa. Thèse : "Contributions des caractérisations photocatalytiques et de l'analyse de surface pour l'application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats organiques (textiles et papiers)", université Claude Bernard Lyon1, **2014**
- ⁹⁹ F. P. Rotzinger, J. M. Kesselman-Truttmann, S. J. Hug, V. Shklover, M. Gratzel. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5004-5017
- ¹⁰⁰ M. F. J. Dijkstra, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, J.J. Kelly, A.A.C.M. Beenackers. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 4895-4907
- ¹⁰¹ T. Muggli, J. McCue, J. Falconer. *J. Catal.* **1998**, *173*, 470-483
- ¹⁰² E. Pelizzetti, C. Minero, M. Vincenti. In : *Technologies for environmental clean-up : toxic and hazardous waste management*, A. Avogadro, R.C Ragaini, ECSC, EEC, EAEC (Brussels and Luxembourg) **1994**, 101
- ¹⁰³ J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning. *Wat. Res.* **1999**, *33 (3)*, 669-676
- ¹⁰⁴ B. Hauchecorne, T. Tytgat, S. W. Verbruggen, D. Hauchecorne, D. Terrens, M. Smits, K. Vinken, S. Lenaerts. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *105*, 111-116
- ¹⁰⁵ G. Vincent, P. M. Marquaire, O. Zahraa. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 1173-1181
- ¹⁰⁶ Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Takagi. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 14-18
- ¹⁰⁷ C. Guillard. *J. Photoch. Photobio. A* **2000**, *135*, 65-75
- ¹⁰⁸ C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton. *J. Colloid Interf. Sci.* **1974**, *47*, 766-778
- ¹⁰⁹ S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin. *Appl. Catal. B-Environ.* **2002**, *36*, 75-85
- ¹¹⁰ B-N. Lee, W-D. Liaw, J-C. Lou. *Environ. Eng. Sci.* **1999**, *16 (3)*, 165-175
- ¹¹¹ N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1632-1646
- ¹¹² D. Ebert, B. Bhushan. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2012**, *368*, 584-591
- ¹¹³ M. Lu, P. Pichat. *Photocatalysis and water purification : from fundamentals to recent applications*, WILEY-VCH, **2013**
- ¹¹⁴ D. Grégori, C. Guillard, F. Chaput, S. Parola. FR 13 53122, **2013**