



HAL
open science

Étude de la dégradation photocatalytique sur des couches minces de dioxyde de titane de dépôts solides discrets d'acide stéarique

Fouad Araiedh

► **To cite this version:**

Fouad Araiedh. Étude de la dégradation photocatalytique sur des couches minces de dioxyde de titane de dépôts solides discrets d'acide stéarique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine; Université de Gabès (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018LORR0161 . tel-01947579

HAL Id: tel-01947579

<https://theses.hal.science/tel-01947579>

Submitted on 7 Dec 2018

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



THÈSE

En vue d'une présentation publique pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

École Doctorale SESAMES

Et

Docteur de l'Université de Gabès

École Doctorale « Sciences, Ingénierie et Société »

Mention : Chimie

Par

Fouad ARAIEDH

Etude de la dégradation photocatalytique sur des couches minces
de dioxyde de titane de dépôts solides discrets d'acide stéarique

Soutenue à Metz le 04 Juillet 2018 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Mme. Valérie KELLER – SPITZER <i>Université de Strasbourg</i>	Directrice de Recherche
	M. Elimame ELALOUÏ <i>Université de Gafsa</i>	Professeur des Universités
Examineurs :	Mme. Delphine SCHAMING <i>Université Paris Diderot</i>	Maître de Conférences
	M. Raphael SCHNEIDER <i>Université de Lorraine</i>	Professeur des Universités
	M. Salah AMMAR <i>Université de Gabès</i>	Professeur des Universités
Directeurs :	M. Nouari CHAOUI <i>Université de Lorraine</i>	Professeur des Universités
	M. Ammar HOUAS <i>Université de Gabès</i>	Professeur des Universités

RESUME

La photocatalyse laisse entrevoir un large champ d'applications dans de nombreux domaines parmi lesquels figurent principalement ceux du traitement et de la purification de l'eau et de l'air. Ceci constitue une des raisons pour lesquelles les études fondamentales des processus de dégradation des molécules organiques à la surface des photocatalyseurs concernent le plus souvent les phases liquides et gazeuses. Les développements plus récents des applications de la photocatalyse dans le domaine des surfaces autonettoyantes ont soulevé des problématiques fondamentales concernant les mécanismes de dégradation photocatalytique de composés solides tels que les suies et les acides gras. Ces problématiques restent encore peu abordées dans la littérature malgré les enjeux majeurs en terme environnemental et méritent donc des travaux de recherche plus approfondis.

Cette thèse porte sur l'étude des modes de dégradation photocatalytique de dépôts solides d'acide stéarique (AS) sur des couches minces de dioxyde de titane. Dans ce travail, des approches expérimentales originales basées sur la microscopie optique sont mises en œuvre pour suivre la dégradation photocatalytique de ces dépôts d'AS à l'échelle microscopique sous exposition à la lumière ultraviolette.

Les dépôts d'AS se présentent sous forme d'îlots microscopiques présentant une distribution de taille et de forme. Sur la base d'un nouveau modèle cinétique que nous proposons, le lien existant entre la vitesse de dégradation photocatalytique du dépôt et la distribution de taille initiale de la population d'îlots est mis en évidence. Le modèle cinétique développé permet de rationaliser nos résultats et de concilier d'autres résultats, jusqu'alors contradictoires, de la littérature. Ce travail propose en outre une étude originale sur la dégradation photocatalytique de microcristaux d'AS déposés sur des couches minces de TiO_2 microstructurées qui a permis d'appréhender le rôle des radicaux libres dans le processus de dégradation photocatalytique. La démarche expérimentale est basée sur le lien étroit existant entre l'orientation des molécules, inhérente à la structure propre des microcristaux, et les directions des plans cristallographiques $\{hkl\}$. Ainsi, nous mettons en évidence une dépendance en $\{hkl\}$ des vitesses de dégradation des microcristaux qui est justifiée à l'échelle moléculaire par l'affinité des radicaux pour les terminaisons chimiques exposées selon ces plans cristallographiques.

Mots clés : Photocatalyse, Dioxyde de titane, Couches minces, procédé sol-gel, Acide stéarique, Microscopie optique.

ABSTRACT

Photocatalysis is widely used in a variety of applications in water and air purification. For those reasons, fundamental research on the photocatalytic degradation processes of organic compounds on photocatalyst surfaces concern in most cases liquid and gaseous phases. The more recent development of self-cleaning surfaces has raised several issues concerning the mechanisms of photocatalytic degradation of solid deposits such as soot or fatty acids. These issues remain little addressed in the literature and therefore deserve further attention.

This thesis work deals with the study of the photocatalytic degradation modes of solid deposits of stearic acid (SA) on the surface of titanium dioxide thin films. In this work, an original experimental approach based on the use of optical microscopy is implemented to monitor, on a microscopic scale, the SA deposits as a function of UV light exposure.

Viewed under microscope, the SA deposits appear as microscopic islands presenting size and form distribution. On the basis of a new kinetic model we propose, the existing relationships between the degradation rate of the deposit and the initial size distribution of the islands population is demonstrated. The proposed kinetic model rationalizes our experimental results as well as several others from the literature. Additionally, an original study on the degradation of SA microcrystals, grown on microstructured TiO₂ thin films, provides insight into the role of the photogenerated oxygenated radicals in the photocatalytic mechanisms. Furthermore, the anisotropy of the microcrystals structure is put in relation with that of the SA molecules orientations within the microcrystal. This explains the observed $\{hkl\}$ -dependence of the degradation rate of the microcrystals.

Keywords : Photocatalysis, Titanium dioxide, Thin films, sol gel process, Stearic acid, Optical microscopy.

Remerciements

Ce travail entre dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'école Doctorale SESAMES de l'Université de Lorraine et l'école doctorale « Sciences, Ingénierie et Société » de l'université de Gabès. Il a été réalisé au sein de Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCPA2MC, EA 4632) dirigé par **M. Olivier PAGES** et au sein de l'Unité de Recherche en Catalyse et Matériaux pour l'Environnement et les Procédés (URCMEP, UR11ES85) à la Faculté des Sciences de Gabès (FSG) et à l'École Nationale d'Ingénieurs de Gabès (ENIG) dirigé par **M. Ammar HOUAS**.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon Directeur de thèse **M. Nouari CHAOUI**, Professeur à l'Université de Lorraine, à l'origine de l'idée novatrice de ce travail, pour son encadrement de haut niveau, pour ses directives scientifiques, pédagogiques et même personnelles pour lesquelles je lui suis hautement redevable. Ses compétences ont été un atout indéniable à la réussite de ces travaux. De même, je lui suis extrêmement reconnaissant pour son soutien humain et moral durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont également à mon Directeur de thèse **M. Ammar HOUAS**, Professeur à l'Université de Gabès, pour son aide inestimable, sa patience et ses encouragements tout au long de ce travail. Ses compétences ont été un atout indéniable à la réussite de ces travaux.

Mes plus vifs remerciements vont également au **Mme. Valérie KELLER - SPITZER**, Directrice de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg et **M. Elimame ELALOUI**, Professeur à l'Université de Gafsa pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

J'exprime mes sincères remerciements au **Mme. Delphine SCHAMING**, **M. Raphael SCHNEIDER** et **M. Salah AMMAR** qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à **M. Marc BIDAN**, Professeur agrégé à l'Université de Nantes et coordinateur académique du projet EGOV-TN Erasmus Mundus

(Project n° 2013-2434) pour le financement de ma thèse. Aussi, je remercie toute l'équipe de projet particulièrement **M. Omar BENTAHAR** (Coordinateur local à l'Université de Lorraine), **Mme. Chloé CHASTEL** (Gestionnaire administrative du projet), **Mme. Philippine GUILLAUME** (Gestionnaire administrative du projet) et **M. Mohamed DEBOUBA** (Coordinateur local à l'Université de Gabès).

Je tiens à remercier profondément **M. Franck DUCOS**, Ingénieur d'études à l'IUT Moselle-est (Université de Lorraine) pour sa disponibilité, son intérêt et ses réponses à nombreuses questions. Merci plus particulièrement pour ton aide précieuse lors de la caractérisation des échantillons et la mise en place du montage des tests photocatalytiques.

Merci Jérôme pour m'avoir aidé lors de la caractérisation des films de TiO₂ par DRX.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IUT Moselle-est qui ont contribué à une ambiance amicale et chaleureuse.

Je remercie également **M. Yann BATTIE**, Maître de conférences à l'Université de Lorraine pour la mise en œuvre des manipulations de modélisation sur les îlots d'acide stéarique. Je remercie aussi **M. Aotmane EN NACIRI**, Professeur à l'Université de Lorraine pour les mesures des épaisseurs des films par ellipsométrie spectroscopique.

Merci à **M. Jean Luc PIERROT** pour les caractérisations par microscopie à force atomique (AFM) et **M. Pascal FRANCHETTI** pour les analyses par spectrométrie raman et toute l'équipe de laboratoire LCP-A2MC.

De même, mes remerciements à tous les membres de notre équipe de recherche à l'Université de Gabès pour l'ambiance très agréable dont laquelle s'est déroulé la dernière partie de ce travail et pour l'esprit d'entraide qu'ils m'ont toujours manifesté.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de la Faculté des sciences de Gabès, Sfax et Tunis el Manar, je souhaite tout particulièrement remercier Khaled, Wissem, Imed, Mohammed,

Taher, Montassar et Lazhar, mes amis qui ont tous contribué à ce que ces années de thèse soient le plus agréable possible.

Pour terminer, je tiens à exprimer mes remerciements à ma grande famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci à mes parents, mes frères et mes sœurs.

J'espère que je serais à la hauteur de vos attentes.

Listes des figures

Figure I.1 : Principe de base de la photocatalyse (Herrmann J. M., 2010).....	7
Figure I.2 : Positions des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs à pH=1 sans illumination (Grätzel M., 2001).....	10
Figure I.3 : Structures cristallographiques de (a) la phase rutile et de (b) la phase anatase. Les sphères grises représentent les cations Ti^{4+} et les sphères rouges représentent les anions O^{2-} (Bokhimi X., 2001).....	11
Figure I.4 : (a) Surface de TiO_2 sans groupements hydroxyles (b) Adsorption des molécules d'eau sur la surface de TiO_2 et (c) dissociation des molécules d'eau résultant la génération des groupements (OH) (Turchi C. S., 1990).....	12
Figure I.5 : Evolution de la masse de suie (m/m_0) en fonction de temps d'exposition aux UV pour les deux configurations (Lee M. C., 2002).....	15
Figure I.6 : Evolution d'absorbance intégré d'AS, dans la région $2700-3000\text{ cm}^{-1}$, en fonction de temps d'irradiation (Paz Y., 1995).....	18
Figure I.7 : Evolution des spectres d'AS dans la région $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ en fonction de temps d'exposition (Mills A., 2003).....	19
Figure I.8 : Evolutions d'absorbances intégrés d'AS pour le film commercial (cercles noirs) et le film poreux (cercles blancs) en fonction de la durée d'exposition (Mills A., 2003).....	20
Figure I.9 : Images AFM du film d'acide laurique déposé sur un film monocristal de TiO_2 anatase (Zaleska A., 2009).....	22
Figure I.10 : Photodégradation de l'AL en fonction de la durée d'exposition aux UV (Zaleska A., 2009).....	22
Figure I.11 : (a) Profil de morphologie de surface de film d'acide laurique en fonction de temps d'exposition (b) Image AFM ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) (Zaleska A., 2009).....	23
Figure I.12 : Dégradation photocatalytique de suie déposée sur une surface de film de TiO_2 (a) Schéma représentative de mécanisme de la photodégradation de suie sur la surface de film de TiO_2 et (b) Images MEB montrant le développement du gap en fonction de la durée d'illumination (Lee M. C., 2002).....	25
Figure II.1 : Evolution de la viscosité de la solution et la constante élastique du gel en fonction de temps ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte (Gacoin T., 1997).....	31
Figure II.2 : Différents assemblages possibles (a) pour une catalyse acide et (b) pour une catalyse basique (Brinker C. J., 1990).....	33
Figure II.3 : Les différentes étapes de la méthode «dip-coating» (Raut H. K., 2011).....	34
Figure II.4 : Illustration de l'écoulement du sol durant le retrait du substrat du bain. Sur le schéma : U_0 est la vitesse de retrait, S est le point de stagnation, δ représente l'épaisseur de la couche limite de viscosité et h l'épaisseur du film liquide entraîné par le substrat (Brinker C. J., 1991).....	35
Figure II.5 : Schéma illustrant les différents processus entrant en jeu lors du retrait à une vitesse constante U_0 du substrat du bain contenant le sol (Brinker C. J., 1991).....	36
Figure II.6 : Photographie du dispositif de trempage tirage (http://www.fortex.co.uk/product/micron-range-dip-coater-machine-dring-oven).....	37

Figure II.7 : Images MEB des cristaux d'acide stéarique (a) polymorphe B et (b) polymorphe C (Moreno E., 2007).....	42
Figure II.8 : Dispositif expérimental de la photodégradation de l'AS.....	43
Figure II.9 : Comparaison entre l'irradiance spectrale de la lampe xénon-mercure (Hg (Xe)) de 200W et la lampe tungstène halogène (https://lot-qd.de/en/products/light-lasers/light-sources-for-scientific-applications/).....	44
Figure II.10 : Emittance monochromatique du corps noir à 3200 K.....	45
Figure II.11 : Image de la microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire utilisée dans le laboratoire.....	46
Figure II.12 : Objet de phase géométrique (gauche) et physique (droite) (Danz R., 2004).....	46
Figure II.13 : Schéma de principe de la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (Danz R., 2004).....	47
Figure II.14 : Décalage latéral à l'aide d'un bi-prisme de Nomarski.....	49
Figure III.1 : Les différentes étapes d'élaboration du sol.....	52
Figure III.2 : Les étapes de préparation des couches minces de TiO ₂	54
Figure III.3 : Image AFM représentative (5µm x 5µm) de la surface de film de TiO ₂ avec la correspondance de la hauteur du profil de rugosité.....	55
Figure III.4 : Diffractogramme d'une couche mince de TiO ₂ préparée par sol gel/dip coating.....	56
Figure III.5 : Spectres IR-TF de l'AS déposé sur une couche mince de TiO ₂ en fonction du temps d'exposition à la lumière UV-visible.....	57
Figure III.6 : Evolution de l'aire sous les pics d'absorbance de l'AS déposé sur la surface du film de TiO ₂ dans la région 2700 - 3000 cm ⁻¹ en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV.....	58
Figure III.7 : Image obtenue par microscopie optique en champ clair de la surface du film de TiO ₂ sur laquelle a été déposé l'acide stéarique.....	58
Figure III.8 : Diffractogramme du dépôt d'AS sur une couche mince de TiO ₂	59
Figure III.9 : (a) Image AFM, 10µm x 10µm d'îlots d'AS déposés sur la surface du film de TiO ₂ avec deux profils de hauteur le long des lignes horizontales sur l'image (b) Image de la microscopie optique de la même zone avec deux profils en niveau de gris inversé correspondant aux deux lignes horizontales (pointillée et pleine).....	60
Figure III.10 : Relation entre le niveau de gris inversé des images de microscopie optique et la hauteur des îlots mesurée par AFM.....	61
Figure III.11 : Images de microscopie optique des îlots d'AS déposé sur un film de TiO ₂ (a) avant et après (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min et (f) 25 min d'exposition à la lumière UV.....	63
Figure III.12 : Images de microscopie optique montrant l'évolution de l'aire de trois îlots de hauteurs h=120 nm, 90 nm et 60 nm (b) en fonction du temps d'exposition à la lumière UV.....	64
Figure III.13 : Evolution de la surface des 3 îlots d'épaisseur 60, 90 et 120 nm en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.....	65

Figure III.14 : Evolution de la constante cinétique k_i en fonction de l'épaisseur de l'îlot.....	66
Figure III.15 : Schéma expliquant le lien entre la disparition des îlots et l'évolution globale de la masse d'acide stéarique telle que mesurée par spectrométrie IR-TF.....	68
Figure III.16 : Evolution de la masse totale d'AS calculée pour une population de $n=500$ îlots présentant la même taille initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et la même hauteur h_i en fonction du temps d'exposition pour plusieurs valeurs de h_i comprises entre 5 et 200 nm.....	70
Figure III.17 : Evolution de la masse d'une population d'îlots de taille d_i selon une distribution gaussienne de valeur moyenne initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et d'écart type $s_d=2\mu m$ et de hauteur fixe en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV pour plusieurs valeur de hauteur comprise entre 5 et 200 nm.....	71
Figure III.18 : Evolution de la masse d'une population d'îlots présentant la même taille initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ avec une distribution de hauteurs polymodale en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.....	72
Figure III.19 : Images binarisées de la population d'îlots de hauteur moyenne $h=120$ nm (a) , 90 nm (b) et 60 nm (c) ainsi que leur distribution en aire.....	74
Figure III.20 : Evolution de la masse d'AS en fonction du temps d'exposition les populations d'îlots de hauteur $h= 60, 90$ et 120 nm simulée à partir de leurs distributions en aire.....	75
Figure III.21 : (a) Evolution de la masse globale calculée d'AS en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. (b) Evolution de l'aire sous les pics d'absorbance de l'AS déposé sur la surface du film de TiO_2 dans la région $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (points expérimentaux) et absorbance calculé à partir de l'évolution de la masse (modèle) en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.....	76
Figure IV.1b : Montage utilisé pour la préparation du sol.....	82
Figure IV.2 : Etapes du protocole de préparation du sol.....	82
Figure IV.3 : Les différentes étapes de préparation des couches minces de TiO_2	83
Figure IV.4 : Image de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire (DIC-C) de la surface de TiO_2 préparé par sol gel/dip-coating calciné à $450^\circ C$ pendant 2 heures sous atmosphère inerte.....	84
Figure IV.5 : Images AFM et profils de hauteur de la surface des couches minces de TiO_2 préparé par sol-gel/dip-coating recuits à différentes températures pendant 2 heures (a) $300^\circ C$ et (b) $450^\circ C$	85
Figure IV.6 : Image AFM de la surface de TiO_2 et les profils des hauteurs représentatifs... 86	86
Figure IV.7 : Diffractogramme d'une couche mince de TiO_2 préparée par sol-gel, déposée par trempage/tirage et calciné à $450^\circ C$ pendant 2 heures..... 87	87
Figure IV.8 : Spectres Raman des bosses et des régions plates des surfaces de TiO_2 traités pendant 2 heures à $300^\circ C$ (a) et à $450^\circ C$ (b) 88	88
Figure IV.9 : Au centre, observation en contraste interférentiel différentiel (DIC-C) du polymorphe B du cristal d'acide stéarique déposée sur une couche mince hétérogène anatase/ TiO_2 amorphe. A gauche, vue agrandie (X10) du bord cristal mettant en évidence des microdomaines d'anatase de part et d'autre du bord du microcristal. Image de droite, vue d'une zone du cristal montrant des microdomaines au sein du cristal..... 90	90
Figure IV.10 : Image AFM (5x5) décrivant la morphologie et l'épaisseur d'un trou sur la surface d'un cristal d'acide stéarique de type B..... 91	91

Figure IV.11 : Vues du polymorphe B d'acide stéarique déposé sur une surface de TiO ₂ après (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 40 min et (g) 50 min. d'exposition à la lumière UV.....	92
Figure IV.12 : A Droite, observation en contraste interférentiel différentiel (C-DIC) du polymorphe C du cristal d'acide stéarique déposée sur une couche mince hétérogène anatase/TiO ₂ amorphe. A gauche, vue agrandie (X4) de deux trous observés dans le microcristal contenant des microdomaines d'anatase centrés.....	94
Figure IV.13 : Images DIC-C (x1000) de mode de photodégradation du polymorphe C d'un microcristal d'acide stéarique déposé sur une couche mince de TiO ₂ sous exposition à la lumière UV.....	95
Figure IV.14 : (a) et (a') Projection du polymorphe B et C d'AS respectivement sur le plan basal (bc) ((Malta V., 1971) et (Moreno-Calvo E., 2010)). La corrélation entre l'orientation cristallographique et la morphologie (b) et (b') pour un microcristal de type B et C et (c) et (c') pour un trou.....	97
Figure IV.15 : (a) Evolution de l'aire de trous en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. Evolution des écarts entre les microdomaines et les bords des trous dans le microcristal d'AS correspondant aux familles de plans (b) $g\{h11\}$ et (c) $g\{h10\}$ en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.....	99
Figure IV.16 : (a) Evolution de l'aire de trous en fonction du temps d'irradiation UV. Evolution des distances gap entre les microdomaines et les bords des trous dans le microcristal d'AS (b) $g\{h11\}$ et (c) $g\{h01\}$ en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.....	101

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases anatase et rutile de TiO ₂ ((Muscat J., 2002) et (Swamy V., 2001)).....	11
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des acides gras (https://fr.wikipedia.org/wiki).....	17
Tableau I.3 : Conditions expérimentales et résultats des études de photodégradation d'acides gras déposés sur des surfaces de TiO ₂	21
Tableau II.1 : Quelques caractéristiques de l'acide stéarique (https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_st%C3%A9arique).....	40
Tableau III.1 : Résultats de l'ajustement linéaire de l'évolution des aires des 3 îlots.....	65
Tableau IV.1 : Les données cristallographiques des polymorphes B et C d'acide stéarique.....	96
Tableau IV.2 : Energies d'attachement, distances inter-réticulaires calculées pour différents familles de plans {hkl} cristallographiques des polymorphes B (B _m) et C de l'acide stéarique. Vitesses de déplacement des bords des trous R _{hkl} dans les directions normales aux plans {hkl} (Moreno-Calvo E., 2010).....	103

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique.....	5
I. La photocatalyse hétérogène sur surface de TiO ₂	6
I.1 Principe de base de la photocatalyse.....	6
I.1.1 Recombinaison et piégeage des porteurs de charges.....	8
a) En volume.....	8
b) En Surface.....	8
I.2 Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	9
I.3 Le dioxyde de titane en tant que photocatalyseur.....	10
I.3.1 Facteurs structuraux controlant l'activité photocatalytique.....	10
a) Structure cristallographique.....	10
b) La cristallinité.....	12
c) Hydroxylation de surface.....	12
I.3.2 Immobilisation de TiO ₂ sur le verre.....	13
II. Dégradation photocatalytique en phase solide sur surface de TiO ₂	14
II.1 Dégradation photocatalytique de suies.....	14
II.2 Dégradation photocatalytique des acides gras.....	16
II.3 Photodégradation à distance : Rôle des radicaux libres photogénérés.....	24
III. Problématique posée.....	26
III.1 Problématique liée à la cinétique de dégradation photocatalytique de dépôts d'acides gras.....	26
III.2 Problématique liée à la dégradation à la structure des îlots.....	27
CHAPITRE II : Matériel & Méthode.....	28
I. Elaboration des minces de TiO ₂ par voie sol gel.....	29
I.1 La méthode sol gel.....	29
I.1.1 Mécanismes mis en jeu dans le procédé sol-gel.....	29
a) L'hydrolyse.....	30
b) La condensation.....	30
I.1.2 La transition sol gel.....	30
I.1.3 Formulation et stabilité d'un sol.....	31
I.1.4 Paramètres influençant la vitesse de réaction.....	32
I.2 Le dépôt par trempage tirage (ou dip-coating).....	34
I.2.1 Principe de base.....	34
I.2.2 Séchage des couches minces.....	38
I.2.3 Traitement thermique.....	38
a) Densification et cristallisation : Influence de la température.....	38

b) Formation des microdomaines.....	39
II. Techniques de caractérisations des couches minces.....	39
II.1 Caractérisations structurales.....	39
II.1.1 Diffraction à Rayon X (DRX).....	39
II.1.2 Spectrométrie micro-Raman.....	40
II.2 Caractérisation morphologique.....	40
III. Dépôt d'acide stéarique sur la surface du photocatalyseur.....	40
III.1 Dépôts d'îlots amorphes.....	41
III.2 Croissance de microcristaux d'acide stéarique-polymorphisme de l'acide stéarique.....	41
IV. Suivi et observation de la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique en phase solide.....	43
IV.1 Dispositif de dégradation photocatalytique.....	43
IV.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier.....	44
IV.3 Microscopie en fond clair.....	44
IV.4 Microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire.....	46
IV.4.1 Principe de base.....	46
IV.4.2 Traitement des images.....	49

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique amorphe

déposés sur des couches minces continues d'anatase.....	50
I. Elaboration des couches minces continues d'anatase.....	51
I.1 Objectifs.....	51
I.2 Formulation et préparation du sol.....	51
I.3 Dépôt des couches minces par trempage tirage.....	53
I.4 Traitement thermique des couches minces.....	53
II. Caractérisation des couches minces de TiO ₂	54
II.1 Caractérisation morphologique du film.....	54
II.2 Structure du film.....	55
III. Etude de la dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique.....	56
III.1 Suivi de la réaction de photodégradation par spectrométrie IR-TF.....	56
III.2 Observation de la dégradation par microscopie optique en réflexion.....	58
III.2.1 Avant l'exposition à la lumière UV.....	58
III.2.2 Après l'exposition à la lumière UV.....	62
III.2.3 Cinétique de dégradation d'un îlot individuel.....	64
IV. Modélisation de la cinétique de dégradation des îlots d'acide stéarique.....	67
IV.1 Description du modèle cinétique-notion de cinétique « déguisée ».....	67
IV.2 Influence de la distribution initiale en taille et hauteur des îlots sur la perte de masse globale du dépôt.....	70
IV.2.1 Cas N°1 : ensemble d'îlots monodisperses en aire et en hauteur.....	70
IV.2.2 Cas N°2 : ensemble d'îlots monodisperses en hauteur et présentant une distribution en taille.....	71

IV.2.3 Cas N°3 : ensemble d'îlots de tailles identiques présentant une distribution polymodale de hauteur d'îlots.....	72
IV.3 Application du modèle à nos résultats.....	73
V. Conclusion.....	78
CHAPITRE IV : Cinétique de photodégradation de microcristaux d'acide stéarique déposés sur des couches minces hétérogènes anatase/TiO₂ amorphe.....	80
I. Elaboration des couches minces hétérogènes anatase/TiO ₂ amorphe.....	81
I.1 Objectifs.....	81
I.2 Formulation et préparation de sol.....	81
I.3 Dépôt par trempage tirage et traitement thermique.....	83
II. Caractérisation des couches minces obtenues.....	84
II.1 Caractérisation morphologique.....	84
II.1.1 Microscopie optique.....	84
II.1.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	85
II.2 Caractérisation structurale des couches minces obtenues.....	87
II.2.1 Diffraction à rayon X.....	87
II.2.2 Spectrométrie Raman.....	88
III. Dégradation photocatalytique des microcristaux d'acide stéarique sur des couches minces hétérogènes anatase/TiO ₂ amorphe.....	89
III.1 Observation du mode de photodégradation du polymorphe B par microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire.....	89
III.1.1 Avant exposition à la lumière UV.....	89
III.1.2 Exposition du microcristal à la lumière UV.....	92
III.2 Observation du mode de photodégradation du polymorphe C par microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire.....	94
III.2.1 Avant exposition à la lumière UV.....	94
III.2.2 Exposition du microcristal à la lumière UV.....	94
III.3 Relation entre le mode de dégradation et la structure cristallographique des polymorphes B et C d'acide stéarique.....	96
III.4 Etude des mécanismes de dégradation des microcristaux d'acide stéarique.....	98
III.4.1 Etude de la cinétique de dégradation du polymorphe B de l'acide stéarique.....	98
III.4.2 Etude de la cinétique de dégradation du polymorphe C de l'acide stéarique.....	100
III.4.3 Relation entre la forme des trous et les propriétés anisotropiques du Cristal.....	102
IV. Conclusion.....	104
CONCLUSION GENERALE.....	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	107
ANNEXES.....	112

Introduction générale

La photocatalyse laisse entrevoir un large champ d'applications dans de nombreux domaines parmi lesquels figurent principalement ceux du traitement et de la purification de l'eau (**(Hoffmann M. R., 1995)**, **(Schneider J., 2014)** et **(Dong S., 2015)**) et de l'air (**(Barraud E., 2005)**, **(Rosseler O., 2013)** et **(Keller N., 2013)**). Ceci constitue une des raisons pour lesquelles les études fondamentales des processus de dégradation des molécules organiques à la surface des photocatalyseurs concernent le plus souvent les phases *liquides* et *gazeuses*. Dans ces deux derniers cas, les réactions se déroulant à la surface des photocatalyseurs peuvent être, selon les cas, décrites par des mécanismes réactionnels bimoléculaires de type Langmuir-Hinshelwood (**(Houas A., 2001)** et **(Fujishima A., 2008)**). Dans la limite des approximations sur lesquelles il est bâti, ce modèle permet d'ajuster les évolutions des concentrations des réactifs de nombreuses réactions photocatalytiques.

Les développements plus récents des applications de la photocatalyse dans le domaine des surfaces autonettoyantes (**(Heller A., 1995)** et **(Banerjee S., 2015)**), ont soulevé des problématiques fondamentales concernant les mécanismes de dégradation photocatalytique de composés solides tels que les suies (**(Cho S., 2001)** et **(Lee M. C., 2002)**) et les acides gras (**(Paz Y., 1995)**, **(Roméas V., 1999)** et **(Zaleska A., 2009)**). Ces problématiques restent encore peu abordées dans la littérature malgré les enjeux majeurs en terme environnemental et méritent donc des travaux de recherche plus approfondis.

Cette thèse porte sur l'étude des modes de dégradation photocatalytique de dépôts solides d'acide stéarique (AS) sur des couches minces de dioxyde de titane. Dans ce travail, des approches expérimentales originales basées sur la microscopie optique sont mises en œuvre pour suivre la dégradation photocatalytique de ces dépôts d'AS à l'échelle microscopique sous exposition à la lumière ultraviolette.

Le manuscrit de thèse se compose de 4 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous dressons l'état de l'art des réactions de dégradation photocatalytique de dépôts solides sur des surfaces de dioxyde de titane dans le contexte des surfaces autonettoyantes. Après avoir rappelé les grands principes de la photocatalyse hétérogène, nous détaillons les principaux résultats de la bibliographie concernant la dégradation des suies et des acides gras en mettant l'accent sur ce dernier polluant. Les

Introduction générale

problématiques soulevées qui font l'objet de ce travail de thèse sont exposées à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre de cette thèse fournit dans un premier temps les principes de base et les informations générales concernant l'élaboration des couches minces de dioxyde de titane par la méthode sol-gel et leur dépôt par trempage/tirage (dip-coating). Les compléments d'informations et les protocoles spécifiques d'élaboration des différents types de couches minces de dioxyde de titane sont détaillés dans les chapitres concernés. Dans un second temps, les conditions expérimentales, les caractérisations morphologiques et structurales des couches minces ont été menées sont détaillées. Les principes des deux modes d'observation du microscope optique utilisés dans ce travail sont finalement brièvement décrits.

Le troisième chapitre s'attache à la mise en évidence de l'influence de la morphologie initiale du dépôt d'acide stéarique sur sa cinétique de dégradation photocatalytique. Cette étude s'appuie sur un travail récent (**Ghazzal M. N., 2011**) de notre groupe qui a montré que les dépôts d'acide stéarique préparés par des méthodes conventionnelles donnaient lieu à la formation d'une population d'îlots microscopiques présentant une distribution de tailles et de hauteurs. A partir de ces constatations, un modèle cinétique reliant la vitesse de dégradation des îlots considérés individuellement et l'évolution de la masse globale du dépôt telle que mesurée par spectrométrie IR-TF a été proposé. Dans ce chapitre, ce modèle cinétique est mis à l'épreuve par des simulations de dégradation de populations d'îlots présentant différentes distributions initiales de tailles. Ce modèle est finalement confronté à nos résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit propose une étude originale portant sur la dégradation photocatalytique de microcristaux d'AS déposés sur des couches minces de TiO₂ microstructurées dont un des buts est d'appréhender le rôle des radicaux libres dans le processus de dégradation photocatalytique des îlots d'AS. L'approche expérimentale s'inspire de travaux de Haick et Paz (**Haick H., 2001**) dans lesquels sur une même surface, des molécules adsorbées (polluants) sont disposées séparément du photocatalyseur. L'autre but de cette étude est de comparer la réactivité des différentes faces des microcristaux à l'échelle microscopique. L'étude comparée de la dégradation de deux polymorphes bien connus de l'AS, à savoir le B et le C, offre l'opportunité de mettre en évidence le lien existant entre la réactivité des différentes directions cristallographiques et l'orientation des molécules au sein

Introduction générale

du microcristal inhérente à sa structure. Cette étude est principalement conduite par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel qui permet d'observer avec un contraste élevé les extrémités des cristaux avec des résolutions submicrométriques. Les points essentiels de ces travaux sont rappelés en conclusion de ce manuscrit en même temps que les perspectives envisagées.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Cette étude, à caractère fondamental, s'inscrit dans le contexte des surfaces autonettoyantes dont le principe repose sur les effets conjoints de la photocatalyse et de la superhydrophilie photoinduite. L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre se restreint aux processus de dégradation photocatalytique des dépôts solides sur des surfaces de dioxyde de titane. La superhydrophilie photoinduite sort du cadre de cette étude et ne sera par conséquent pas traitée. Nous renvoyons le lecteur aux articles et revues qui traitent du sujet ((Fujishima A., 2000), (Banerjee S., 2015) (Wang R., 1997), (Wang R., 1998) et (Wang R., 1999)). Dans la première partie de ce chapitre, le principe général de photocatalyse est développé. Nous nous focalisons ensuite sur les études concernant la dégradation photocatalytique de composés solides sur des surfaces de photocatalyseur avant de poser les problématiques qui font l'objet de ce travail de thèse.

I. La photocatalyse hétérogène sur surface de TiO₂

Le principe de la photocatalyse hétérogène a été décrit de manière détaillée dans de nombreuses revues ((Fox M. A., 1993), (Linsebigler A. L., 1995), (Hagfeld A., 1995), (Mills A., 1997), (Thompson T. L., 2006), (Fujishima A., 2008) et (Schneider J., 2014)). Les bases des processus photo-induits peuvent se résumer en trois étapes :

- Photo-excitation du photocatalyseur par la lumière UV-visible ;
- Réactions d'oxydoréduction et/ou génération des radicaux libres ;
- Réaction à la surface du catalyseur entre les radicaux libres et le polluant.

I.1 Principe de base de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée permettant la conversion des photons en paires électron/trou qui peuvent ainsi réagir avec des espèces organiques à la surface du photocatalyseur. Ce dernier est un matériau semi-conducteur dont l'énergie de bande interdite (E_g) varie entre 2,5 et 4 eV et qui doit être stable sous irradiation lumineuse.

Le principe général de la photocatalyse est illustré à la figure I.1. L'excitation d'un semi-conducteur, dans cet exemple le dioxyde de titane, par un photon d'énergie supérieur ou égale à la bande interdite conduit à la formation d'une paire électron/trou e_{BC}^-/h_{BV}^+ (Eq. I.1) (Schamming D., 2017). S'ils ne se recombinent pas, les porteurs de charges ainsi photogénérés, diffusent ou migrent jusqu'à la surface du semi-conducteur où ils peuvent réagir avec des espèces chimiques adsorbées.

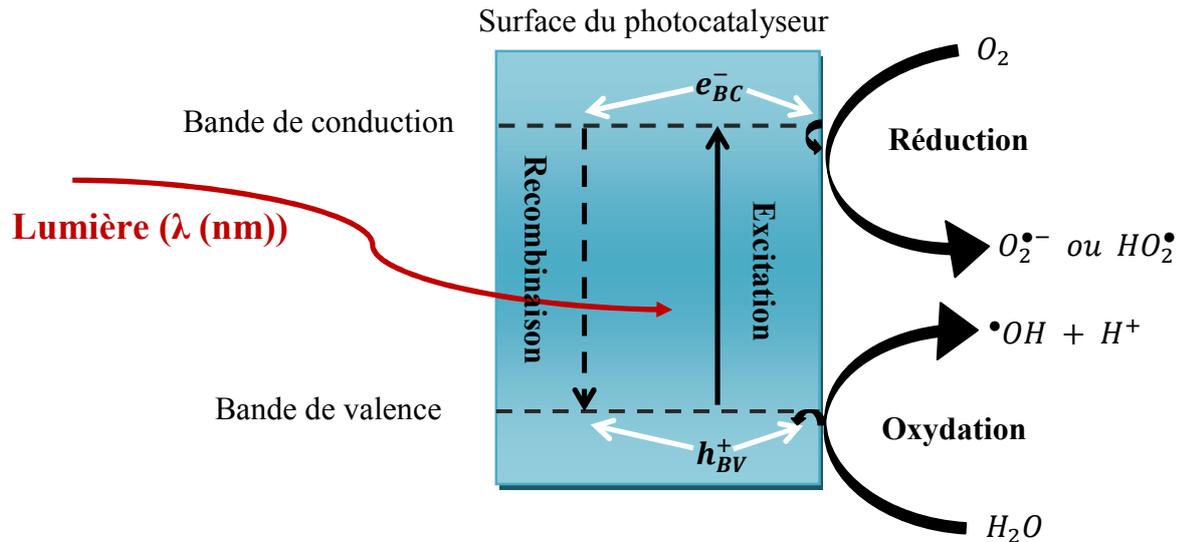
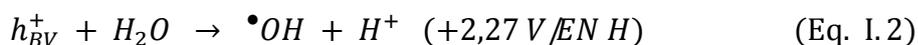
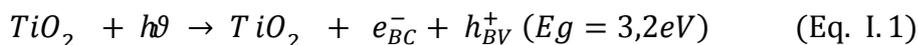


Figure I.1 : Principe de base de la photocatalyse (Herrmann J. M., 2010).

L'énergie de bande interdite (E_g) de l'anatase est de 3,2 eV ($\lambda = 385$ nm). Un trou h_{BV}^+ possède un potentiel redox de +2,53 V/ENH à pH = 7 (Fujishima A., 2000) et par conséquent suffisamment oxydant pour réagir avec une molécule d'eau adsorbée à la surface du semi-conducteur et conduire à la formation d'un radical hydroxyle $\bullet OH$ (+2,27 V/ENH) (Eq. I.2). De même, l'électron e_{BC}^- (-0,52 V/ENH) réagit avec le dioxygène adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ (-0,28 V/ENH) (Eq. I.3). Enfin, le radical anion superoxyde peut réagir avec un proton H^+ pour former l'espèce radicalaire HO_2^{\bullet} (Eq. I.4). Toutes ces valeurs correspondent à un pH = 7 (Fujishima A., 2000).



Le radical hydroxyle $\bullet OH$ peut diffuser sur la surface du photocatalyseur et oxyder les espèces adsorbées pour former des composés et/ou des produits solubles dans l'eau. Il en est de même pour le radical hydroperoxyl (HO_2^{\bullet}) cependant moins réactif que $\bullet OH$ et qui peut également réagir avec un proton H^+ pour former H_2O_2 . Une description détaillée des mécanismes de formation de ces radicaux ainsi que leur rôle dans les mécanismes de photocatalyse hétérogène sont détaillés dans un article publié par Turchi et al (Turchi C. S., 1990).

I.1.1 Recombinaison et piégeage des porteurs de charges

a) En volume

Les activités photocatalytiques de TiO₂ sont généralement limitées par la recombinaison rapide des paires électrons-trous photogénérés ((**Martin S. T., 1994**) et (**Bahnemann D. W., 1997**)). Les porteurs de charges peuvent se recombiner dans le semi-conducteur en produisant la chaleur selon la réaction suivante (avec un temps caractéristique de l'ordre de 200 ns) :



En outre, le réseau cristallin présente des défauts associés à des états électroniques localisés qui peuvent piéger les électrons (10 ns) et les trous (< 20 ns) selon les deux équations I.6 et I.7 respectivement :



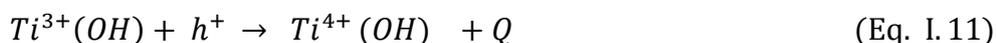
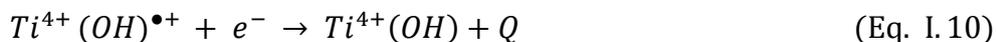
L'activité photocatalytique est étroitement liée nombre de porteurs de charge qui diffusent à la surface du photocatalyseur. Il a été montré que le piégeage en volume dans la phase anatase est moins important que dans la phase rutile. Ceci explique en partie la raison pour laquelle l'activité photocatalytique de l'anatase est meilleure que celle du rutile dans des conditions expérimentales similaires (**Martin S. T., 1994**).

b) En Surface

Généralement, il existe deux types de groupement Ti-OH à la surface qui jouent un rôle important dans le piégeage des porteurs de charge en formant ainsi les radicaux $Ti^{4+}(OH)^{\bullet+}$ (Eq.I.8) suite au piégeage d'un trou et/ou les groupements $Ti^{3+}(OH)$ (Eq.I.9) suite au piégeage d'un électron selon les deux réactions suivantes (**Bahnemann D. W., 1997**) :



Ces défauts générés jouent un double rôle. Ils sont le siège de réactions d'oxydoréduction impliquant les espèces adsorbées et constituent également des centres de recombinaison des paires électron-trou. Donc, si la réaction d'oxydoréduction avec une espèce adsorbée ne s'effectue pas assez rapidement, ces groupements piègent les porteurs de charges selon les réactions :



Le rendement de transfert de charges vers la surface pour un système idéal, φ , est défini par la relation suivante :

$$\varphi \propto \frac{k_{TC}}{k_{TC} + k_R} \quad (\text{Eq. I.12})$$

Avec k_{TC} le taux de transfert de charge et k_R le taux de recombinaison en volume et en surface. Plus le rendement de transfert de charge est proche de 1, plus la recombinaison est faible ce qui implique une meilleure activité photocatalytique. Par conséquent, l'efficacité de l'activité photocatalytique de TiO_2 dépend nécessairement du temps nécessaire aux porteurs de charge pour migrer/diffuser vers la surface et le temps caractéristique de recombinaison. Elle est donc étroitement liée à la phase, à la taille des cristallites et au dopage.

I.2 Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse

D'une manière générale, le domaine spectral de la photocatalyse dépend évidemment de la nature du photocatalyseur et en particulier de l'énergie de bande interdite (E_g). Les matériaux semi-conducteurs de type n tels que ZnO , SnO_2 et WO_3 ont été testés pour l'élimination photocatalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air. Les inconvénients majeurs liés à l'utilisation de ces oxydes métalliques sont : (a) une large bande interdite, ce qui nécessite l'utilisation de rayonnement UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) pour induire la formation de la paire électron-trou, (b) une instabilité en milieu aqueux conduisant à la décomposition (photo-corrosion) du photocatalyseur et (c) un taux de recombinaison électron-trou très élevé.

Le transfert d'un porteur de charge (électron ou trou) photo-induit vers une molécule adsorbée à sa surface dépend des positions relatives des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Pour que ce dernier soit réduit, la position de bande de conduction doit être plus négative que le potentiel redox de l'adsorbat. A l'inverse pour que l'espèce adsorbée soit oxydée, le potentiel de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat (**Bahnemann D. W., 1994**). La figure I.2 illustre les positions des bandes interdites dans le cas de plusieurs semi-conducteurs. La référence commune aux potentiels redox des adsorbats et des bandes des semi-conducteurs est celle du vide (**Memming R., 2001**).

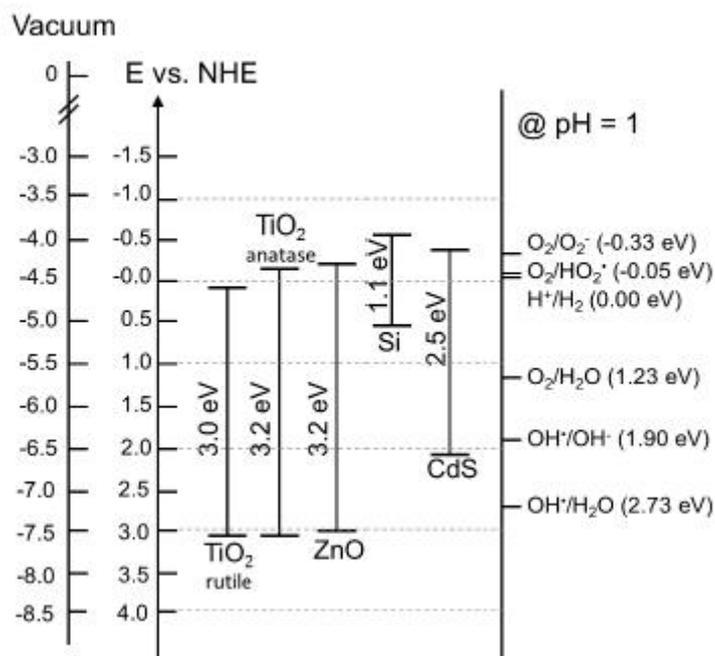


Figure I.2 : Positions des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs à pH=1 sans illumination (Grätzel M., 2001).

I.3 Le dioxyde de titane en tant que photocatalyseur

Le choix d'un semi-conducteur pour des applications en photocatalyse est en premier lieu dicté par l'énergie de bande interdite (E_g) et par les positions des bandes de valence et de conduction qui conditionnent les réactions d'oxydoréduction. Certains de ces semi-conducteurs sont utilisés pour des applications dans le domaine des énergies renouvelables (cellules photo-électrochimiques pour la dissociation de l'eau ou la production d'électricité...). Dans ces divers domaines d'application, le dioxyde de titane (TiO_2) est le matériau le plus prometteur en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de son inertie chimique et biologique et de sa photo-stabilité dans l'air et dans l'eau.

I.3.1 Facteurs structuraux contrôlant l'activité photocatalytique

a) Structure cristallographique

La structure cristalline du catalyseur représente un des facteurs les plus importants qui gouvernent l'activité photocatalytique puisqu'elle conditionne implicitement ses propriétés optiques et électroniques. A l'état naturel, le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallographiques. Nous nous sommes intéressés uniquement aux deux phases les plus courantes à savoir, la phase anatase et la phase rutile. Ces deux phases

cristallisent dans un système quadratique selon un assemblage cristallographique différent (Fig. I.3).

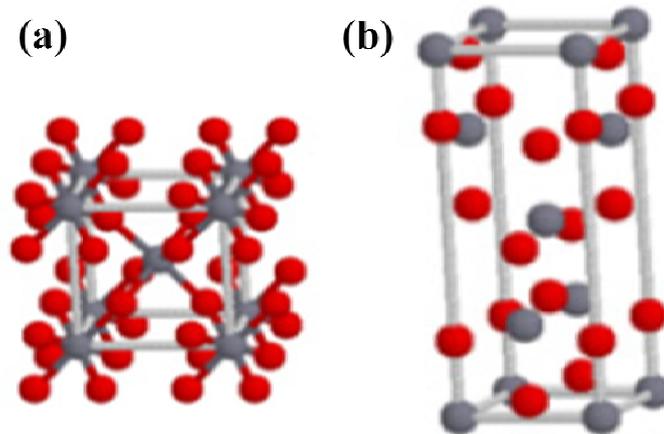


Figure I.3 : Structures cristallographiques de **(a)** la phase rutile et de **(b)** la phase anatase. Les sphères grises représentent les cations Ti^{4+} et les sphères rouges représentent les anions O^{2-} (Bokhimi X., 2001).

Les propriétés physiques de deux phases anatase et rutile sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases anatase et rutile de TiO_2 ((Muscat J., 2002) et (Swamy V., 2001)).

Nom	Dioxyde de titane	
Formule chimique	TiO_2	
Masse molaire (g/mol)	79,89	
Phase cristalline	Anatase	Rutile
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
a (Å)	3,73	4,58
b (Å)	3,73	4,58
c (Å)	9,37	2,95
Densité	3,89	4,27
Volume de maille (Å ³)	34,1	31,0

La phase anatase est thermodynamiquement métastable et se transforme en rutile à haute température (Zhang H., 2000). Le rutile possède une largeur de bande interdite directe de l'ordre de 3,02 eV plus faible que celle de l'anatase qui est de l'ordre de 3,2 eV et qui de plus est indirecte.

La stabilité relative de l'anatase et du rutile dépend nécessairement de la taille des cristallites. Il est observé que la phase anatase est plus stable lorsque la taille de cristallite est inférieure à 15 nm et qu'au-delà de 35 nm, la phase rutile est plus stable. Entre 15 et 35 nm, le rutile et la brookite ont la même stabilité (Carp O., 2004).

b) La cristallinité

Le degré de cristallinité est l'un des facteurs influençant la photoactivité de TiO₂. Il dépend de la taille de cristallite et du ratio entre les phases amorphes et cristallines présentes dans le matériau. Une augmentation du degré de cristallinité conduit à une diminution du nombre de défauts du cristal ce qui améliore l'activité photocatalytique de TiO₂.

c) Hydroxylation de surface

Comme nous avons mentionné précédemment, les groupements hydroxyles de surface constituent des sites de piégeage pour les porteurs de charges. Par conséquent, ils jouent un rôle crucial dans le processus photocatalytique. Le degré d'hydroxylation de surface ne dépend pas seulement de l'humidité relative mais également de la structure de surface du catalyseur (Diebold U., 2003). Les groupements hydroxyles sont formés suite à l'adsorption dissociative des molécules d'eau de sorte que cela favorise l'obtention des sites acide/base (Carp O., 2004). D'autre part, les molécules d'eau sont initialement liées aux sites de surface présentant un caractère acide tel que les cations Ti⁴⁺ avec un nombre de coordination inférieur à six (Fig. I.4).

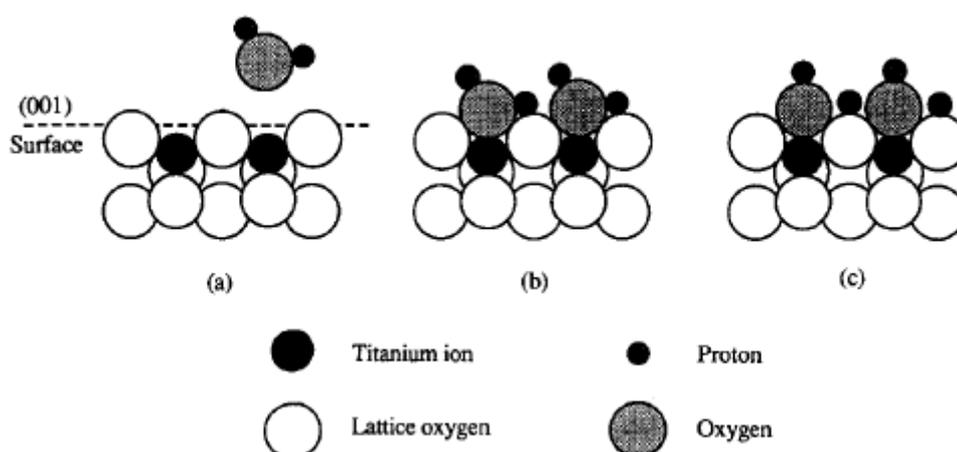


Figure I.4 : (a) Surface de TiO₂ sans groupements hydroxyles (b) Adsorption des molécules d'eau sur la surface de TiO₂ et (c) dissociation des molécules d'eau résultant la génération des groupements (OH) (Turchi C. S., 1990).

Le degré d'hydroxylation de surface augmente avec le nombre de sites acides présents à la surface. Pour cela, le nombre de coordination de titane à la surface dépend de la terminaison de la facette du cristal (**Fujishima A., 2000**), mais il diminue également avec son état d'oxydation. Par conséquent, les conditions de préparation du catalyseur jouent un rôle important dans l'hydroxylation de surface (**Sakthivel S., 2006**). Le degré d'hydroxylation de surface dans l'atmosphère est lié à son degré d'humidité, alors que dans une solution, elle est liée à son pH. Ces deux facteurs ont par conséquent une influence sur la réaction photocatalytique (**Carp O., 2004**).

I.3.2 Immobilisation de TiO₂ sur le verre

De nombreuses applications qui tirent profit des propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables du dioxyde de titane nécessitent un dépôt sous forme de couche mince sur un substrat en verre.

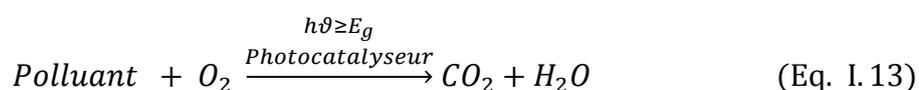
L'effet de la nature du verre sur l'activité photocatalytique du dioxyde de titane n'est pas neutre. Il a été montré que le dépôt de dioxyde de titane sur un substrat de verre riche en sodium tel que les verres sodocalciques qui contiennent de l'ordre de 15 % de sodium donnait lieu à une réduction de l'activité photocatalytique de la couche mince ((**Tada H., 1997**), (**Paz Y. H. A., 1997**) et (**Ghazzal N.M., 2010**)).

Ce phénomène est lié à la diffusion des ions Na⁺, durant la phase de recuit, du substrat vers le film. La présence de sodium favorise la formation de Brookite et peut mener à la formation de titanate de sodium beaucoup moins actif que l'anatase. L'effet des ions Na⁺ sur l'activité photocatalytique de TiO₂ peut également s'expliquer par le fait que les ions Na⁺ constituent des centres de recombinaison des charges photo-induites à la surface des films. Nam et al (**Nam H.-J., 2004**) invoquent l'effet des ions Na⁺ sur la croissance des grains dans le film durant le traitement thermique. Selon ces auteurs, les ions Na⁺ influencent la cristallisation de l'anatase et contribuent à augmenter la taille des microcristallites.

Un moyen de pallier ce problème d'« empoisonnement » aux ions sodium est de déposer les couches minces de dioxyde de titane des verres pauvres voire même dépourvus en cet élément. En plus de contenir moins de 5 % en sodium, les verres borosilicatés sont chimiquement résistants et possèdent un faible coefficient d'expansion thermique ce qui les rend tout à fait adaptés au recuit nécessaire à l'obtention de la phase anatase. Ils possèdent également une très bonne transparence dans le domaine de l'ultraviolet ce qui permet de limiter les contraintes liées à l'éclairement du photocatalyseur.

II. Dégradation photocatalytique en phase solide sur surface de TiO₂

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation qui permettent de rendre compte qualitativement et quantitativement de l'activité photocatalytiques des matériaux. Leur principe général est basé sur le suivi de la dégradation photocatalytique de polluants organiques modèles mis en contact avec la surface du photocatalyseur exposée aux radiations UV. Les critères de choix du polluant organique modèle dépendent de l'application à laquelle est destinée le photocatalyseur à savoir, le plus souvent la purification de l'air, de l'eau ou aux surfaces autonettoyantes. Le polluant modèle peut être alors, suivant ces cas, en phase gaz, en phase liquide ou solide, respectivement. La réaction chimique de photodégradation peut être résumée par l'équation :



Le suivi de la dégradation du polluant organique peut s'effectuer par mesure de blanchiment d'une solution contenant le polluant organique (en phase liquide), par la mesure de la concentration des produits gazeux (CO₂) ou par le suivi de la disparition des dépôts organiques solides.

Un grand nombre de ces méthodes de caractérisation font d'ores et déjà l'objet de normes ISO ((Roméas V., 1999), (Mills A., 2002) et (Mills A., 2006)). Nous ne les détaillerons pas toutes mais nous reverrons plutôt le lecteur vers des revues qui offre une description détaillée des tests photocatalytiques les plus courants ((Mills A., 1997), (Mills A., 1999), (Ollis, 2010) et (Ollis, 2017)). Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier aux mécanismes de dégradations des dépôts organiques solides sur la surface de dioxyde de titane. Ceux-ci sont souvent destinés à la caractérisation de l'activité photocatalytique des surfaces autonettoyantes. Les deux types de dépôts les plus couramment étudiés dans la littérature sont les dépôts de suie ou noir de carbone ((Lee M. C., 2002), (Lee S. K., 2004) et (Mills A., 2006)) et les dépôts d'acides gras ((Paz Y., 1997), (Roméas V., 1999) et (Zaleska A., 2009)).

Nous allons traiter dans ce qui suit, ces deux polluants modèles en mettant l'accent sur les acides gras qui font l'objet principal de ce travail de thèse.

II.1 Dégradation photocatalytique de suies

La suie est un polluant que l'on retrouve typiquement sur les surfaces extérieures (murs, vitres) en zone urbaine. Elle est un produit de la combustion incomplète des carburants (gazole, essence...), des combustibles utilisés dans le chauffage domestique et

dans les activités industrielles. Elle se présente comme un polluant modèle tout à fait représentatif des dépôts rencontrés sur les murs et les surfaces vitrées des immeubles en milieu urbain (U. S. E. P. A., 2003). L'étude de l'oxydation photocatalytique de la suie a été proposée initialement par Lee et Choi (Lee M. C., 2002). Ces auteurs ont préparé des films de TiO₂ à partir de poudre de TiO₂ Degussa P25, de 1 µm d'épaisseur sur des substrats de verre sur lesquels ils ont déposé une couche de suie d'épaisseur 2 µm issue de la combustion de n-hexane. Ils ont étudié la vitesse de dégradation du dépôt de suie sous exposition à la lumière UV avec un éclairement de 1,5 mW/cm² et des durées d'expositions variant de 0 à 32 heures.

La diminution de masse de suie (m/m₀) a été suivie en fonction de temps d'exposition aux UV selon deux configurations d'éclairement du photocatalyseur via l'interface verre/TiO₂ (« back irradiation » sur la figure I.5) d'une part et suie/TiO₂ d'autre part (« front irradiation » sur la figure I.5).

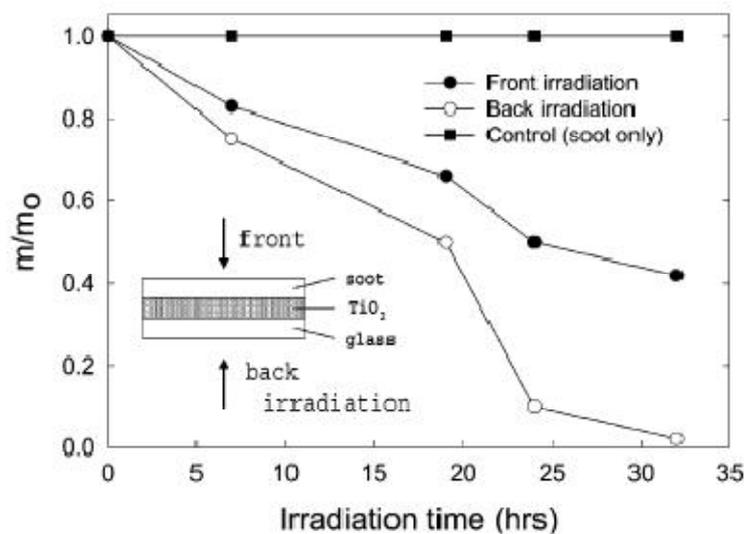


Figure I.5 : Evolution de la masse de suie (m/m₀) en fonction de temps d'exposition aux UV pour les deux configurations (Lee M. C., 2002).

Cette expérience a révélé une vitesse de dégradation plus rapide pour la première configuration (back irradiation). Cette différence a été expliquée par l'atténuation des radiations UV par la couche de suie dans la deuxième configuration (front irradiation). Après 32 heures d'illumination, suivant la configuration « Verre/TiO₂ », la couche de suie a été complètement oxydée en CO₂ selon la réaction suivante :



La formation de CO₂ a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et une dépendance de la quantité de CO₂ produit en fonction de la pression d'oxygène a été mise en évidence.

Ces travaux ont été confirmés peu après par le groupe d'Andrew Mills (**Mills A., 2006**). La cinétique de dégradation des suies a été étudiée plus tard en détail par le groupe de D. F. Ollis sur la base des travaux expérimentaux de Lee et Choi (**Lee M. C., 2002**) et de Mills et al. (**Mills A., 2006**).

De nombreux auteurs utilisent encore actuellement la suie pour tester l'activité photocatalytique de matériaux de construction. Ainsi, Smits et al (**Smits M., 2013**) ont mis en évidence l'efficacité de l'élimination de la suie déposée sur des substrats de ciment revêtus de différentes variétés commerciales de dioxyde de titane. La dégradation photocatalytique de la suie suivie par une technique colorimétrique et confirmée par la mesure du CO₂ produit par chromatographie en phase gaz.

Ces travaux sur les suies sont également à l'origine de la mise en évidence du phénomène de dégradation photodégradation à distance ((**Cho S., 2001**) et (**Lee M. C., 2002**)). Ce point fait l'objet d'un développement à part au paragraphe II.3.

II.2 Dégradation photocatalytique des acides gras

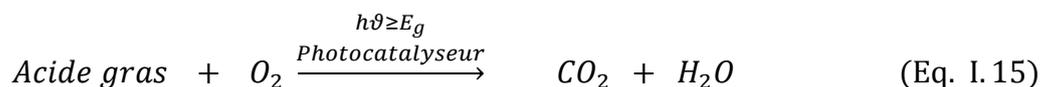
Un moyen très populaire d'évaluer l'activité photocatalytique des couches minces de TiO₂ consiste en l'utilisation d'acides gras à chaînes longues en tant que modèle de polluant et en particulier les acides laurique (AL), palmitique (AP), et stéarique (AS). Ces acides gras saturés sont abondants dans les graisses animales et sont également présents dans des végétaux (huiles et graisses végétales). Ils entrent également dans la formulation de produits cosmétiques et de lubrifiants industriels. Ces composés présentent un intérêt pratique dans l'étude de la dégradation photocatalytique puisqu'ils entrent dans composition des traces laissée sur les vitres (porte en verre, vitres des habitations et des bureaux). Le tableau I.2 rassemble leurs formules brutes, leur masse molaire et leur température de fusion.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des acides gras.

(<https://fr.wikipedia.org/wiki>)

Acide gras	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)
Acide laurique	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	200,317	44 à 46
Acide palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	256,424	63
Acide stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	284,477	68,8

Ces acides gras possèdent des températures de fusion bien au-delà de la température ambiante et forment par conséquent un dépôt solide lorsqu'ils sont appliqués à température ambiante sur une surface à partir d'une solution organique. En présence d'un photocatalyseur et sous UV, ils sont totalement minéralisés selon la réaction (Mills A., 2006) :



Le suivi de leur dégradation est couramment effectué par mesure de l'absorbance du dépôt par spectrométrie infrarouge et/ou par mesure de la quantité de CO₂ produite en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV.

Parmi ces acides gras, l'AS est le plus utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique des couches minces de TiO₂. Il est très stable sous illumination ultraviolette (UV) en l'absence de photocatalyseur et n'est donc pas assujéti à la photolyse. Il est aussi facilement soluble dans le méthanol, le chloroforme ou l'hexane (Sato K., 1977) et (Sato K., 1984).

Les premiers travaux qui font état de l'utilisation de l'AS en tant que polluant modèle ont été publiés par Paz et al. ((Paz Y., 1995) et (Paz Y., 1997)). Ces auteurs ont utilisé la spectrométrie infrarouge pour suivre la réaction de photodégradation d'AS déposé sur des couches minces de TiO₂. L'objet de cette étude visait à comparer l'activité photocatalytique de couches minces de TiO₂ déposées sur verre sodocalcique et substrats et sur quartz afin de mettre en évidence l'effet d'empoisonnement des couches de TiO₂ par les ions sodium. Les couches minces de TiO₂ ont été revêtues d'un film d'AS par spin-coating en déposant 3.10⁻² mL d'une solution méthanolique d'AS de concentration 10⁻² M. La dégradation photocatalytique a été estimée en mesurant l'absorbance liée à l'élongation asymétrique C-H dans le groupement CH₃ et aux élongations asymétriques et symétrique C-H dans le groupement CH₂ dans la région 2700-3000 cm⁻¹. L'aire sous ces pics d'absorbance dans cette région est proportionnelle à la masse d'AS. Son évolution en

fonction du temps d'exposition au rayonnement UV rend donc compte de la perte de masse de l'AS. Cette évolution présente un ordre apparent 0 par rapport à la quantité d'AS autrement dit la vitesse de dégradation apparaît indépendante de la quantité restante d'AS sur le film (Fig. I.6).

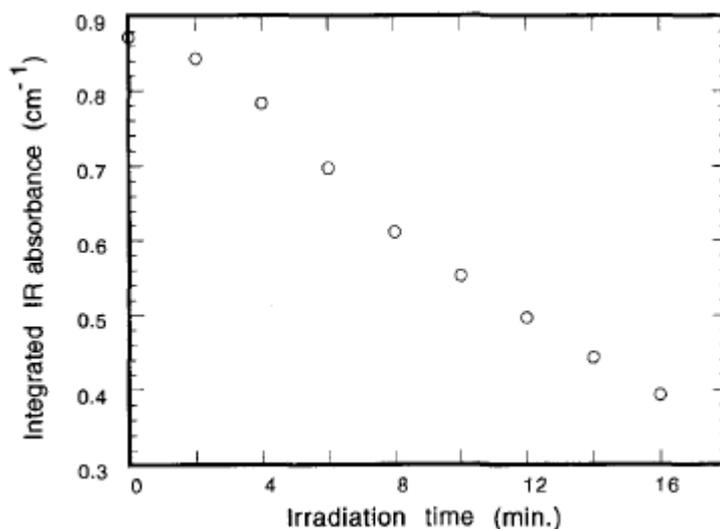


Figure I.6 : Evolution d'absorbance intégrée d'AS, dans la région 2700-3000 cm⁻¹, en fonction de temps d'irradiation (**Paz Y., 1995**).

Ces auteurs évoquent en outre un ordre apparent plus élevé mais toujours inférieur à l'unité lorsque la quantité initiale d'AS est plus élevée.

Cette méthode de mesure de l'activité photocatalytique a été reprise par Mills et al. (**Mills A., 2003**) afin de comparer les activités photocatalytiques d'un verre autonettoyant commercial (Pilkington, ActivTM) de 15 nm d'épaisseur et avec celle d'un verre revêtu d'une couche TiO₂ poreuse préparée à partir d'une suspension de TiO₂ P25. Les évolutions de l'aire sous les pics d'absorbance sont présentées à la figure I.7.

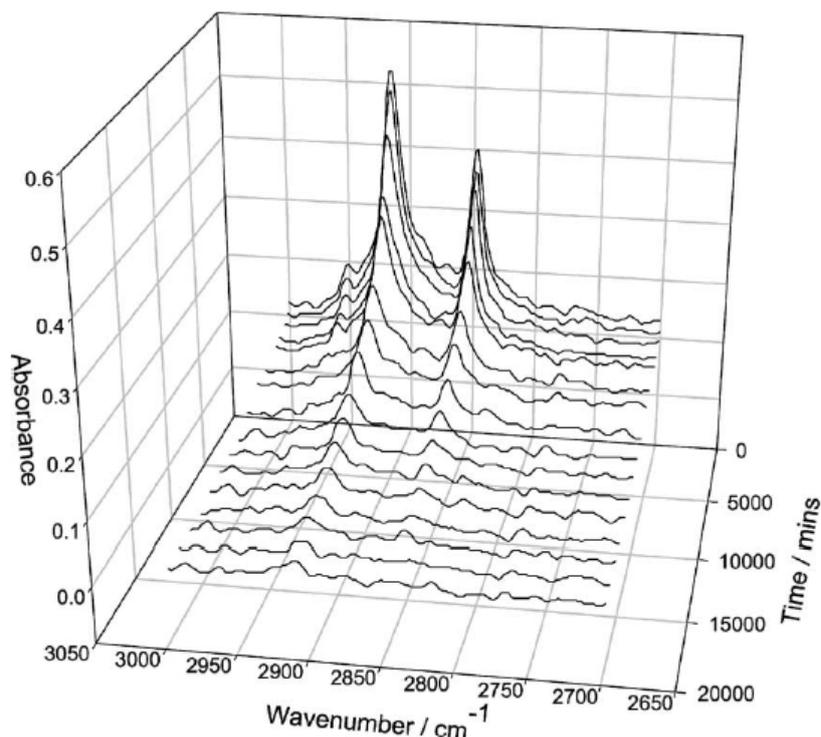


Figure I.7 : Evolution des spectres d'AS dans la région $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ en fonction de temps d'exposition (Mills A., 2003).

Les deux évolutions obtenues montrent clairement deux ordres distincts (Fig. I.8). Dans le cas du film mince commercial un ordre apparent 0 est constaté alors que le film poreux présente une cinétique d'ordre apparent positif. Mellot et al. (Mellot N.P., 2006) et Mills et Wang (Mills A., 2006) ont un peu plus tard montré que la vitesse de disparition de l'AS initialement déposé par spin-coating sur des verres autonettoyants commerciaux et sur des couches minces de TiO_2 préparés en laboratoire suivait une cinétique d'ordre apparent 1. Ces résultats ont été vérifiés également par Allain et al (Allain E., 2007) sur des films nanoporeux de silice contenant des nanoparticules de TiO_2 et d'autres auteurs notamment Remillard et al. (Remillard J. T., 2000) et Kenanakis et al. (Kenanakis G., 2010). Cependant, plusieurs autres travaux montrent qu'au contraire la dégradation de l'AS déposé par spin ou dip-coating sur la surface du photocatalyseur peut également à une cinétique d'ordre apparent 0 ((Mills A., 2011) et (Mills A., 2014)).

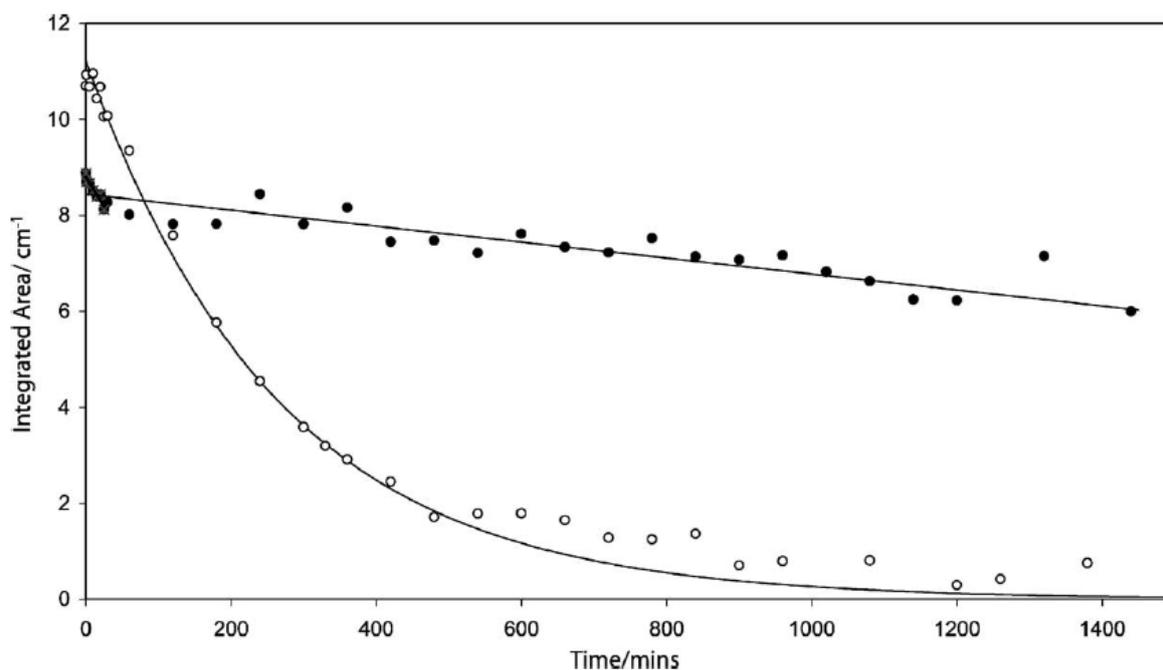


Figure I.8 : Evolutions d'absorbances intégrés d'AS pour le film commercial (cercles noirs) et le film poreux (cercles blancs) en fonction de la durée d'exposition (**Mills A., 2003**).

Le tableau I.3 présente une synthèse de ces résultats et des conditions expérimentales des études de la photodégradation d'acides gras sur des surfaces de dioxyde de titane. Au vu du tableau I.3, il est difficile d'établir une corrélation claire entre la méthode de dépôt de l'AS (Dip ou Spin coating), la concentration de la solution d'acide gras, le solvant, la morphologie de couche mince de TiO₂ et la cinétique de dégradation.

Tableau I.3 : Conditions expérimentales et résultats des études de photodégradation d'acides gras déposés sur des surfaces de TiO₂.

Références	Nature de l'acide gras	Technique de dépôt	Concentration de la solution d'acide gras	Suivi de la dégradation	Ordre apparent de la réaction
(Paz Y., 1995)	Acide stéarique	Spin coating	$8.8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (méthanol)	IR-TF	0 et 1
(Paz Y., 1997)	Acide stéarique	Spin coating	$8.8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (méthanol)	IR-TF	0
(Sawunyama P., 1997)	Acide stéarique	Langmuir-Blodgett	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	IR-TF AFM	1
(Roméas V., 1999)	Acide palmitique	Spray-coating	$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	HPLC GC-MS	0
(Sawunyama P., 1999)	Acide stéarique	Langmuir-Blodgett	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	IR-TF AFM	0 et 1
(Mills A., 2002)	Acide stéarique	Dipcoating	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	IR-TF	1
(Mills A., 2003)	Acide stéarique	Dipcoating	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	IR-TF	0
(Mellot N.P., 2006)	Acide stéarique	Spin coating	$8.8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (méthanol)	IR-TF	1
(Peruchon L., 2008)	Acide stéarique	Langmuir-Blodgett	$2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (chlorophorme)	IR-TF	0
(Zaleska A., 2009)	Acide laurique	Spin coating	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Acétone)	IR-TF AFM	0

Ces résultats, contradictoires au premier abord, soulèvent la question de l'influence de la morphologie du dépôt d'acides gras sur la cinétique de dégradation. Dans la majorité des travaux cités précédemment, le dépôt est supposé former une couche continue et uniforme en termes d'épaisseur. Zaleska et al. (Zaleska A., 2009) ont suivi simultanément par microscopie à force atomique et spectrométrie IR-TF la photodégradation d'un film d'AL d'épaisseur 80 - 90 nm déposé par spin-coating sur un monocristal de TiO₂ anatase (Fig. I.9). Ces auteurs ont mis en évidence une structure d'îlots d'épaisseur relativement uniforme de l'ordre de 80 – 90 nm et interconnectés entre eux. Ceci contraste fortement avec l'hypothèse d'un film d'acide gras continu et uniforme.

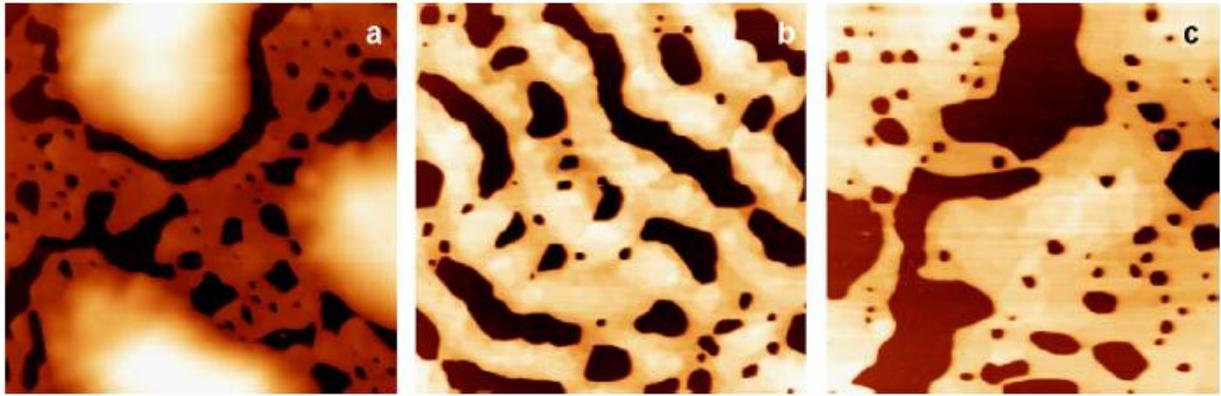


Figure I.9 : Images AFM du film d'acide laurique déposé sur un film monocristal de TiO₂ anatase (Zaleska A., 2009).

Les mesures obtenues par AFM montrent que la disparition de l'AL en fonction de la durée d'exposition aux UV obéit à une cinétique d'ordre apparent 0 (Fig I.10).

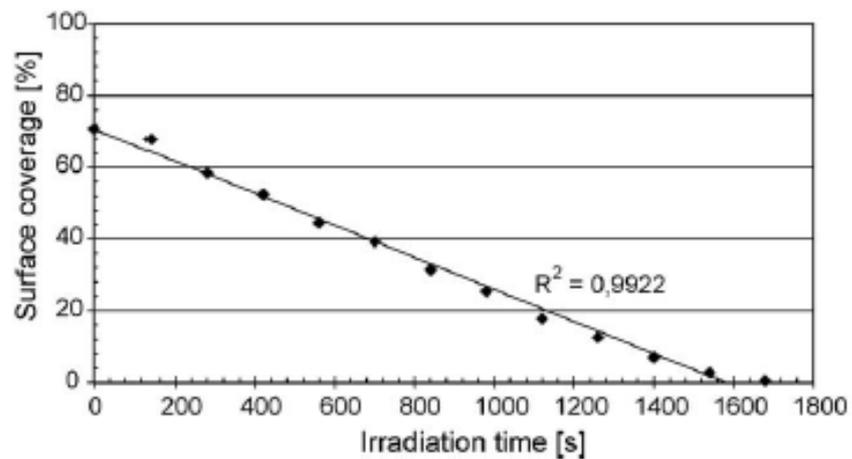


Figure I.10 : Photodégradation de l'AL en fonction de la durée d'exposition aux UV (Zaleska A., 2009).

Les images et profils AFM montrent que les îlots se dégradent latéralement et que leur épaisseur reste constante durant le processus de dégradation (Fig. I.11).

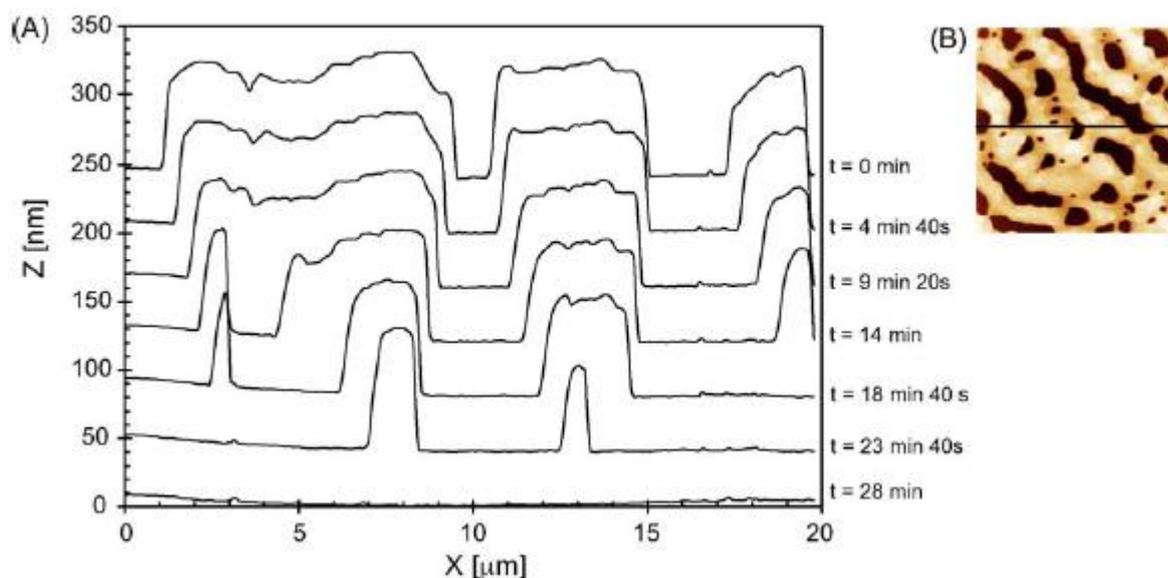


Figure I.11 : (a) Profil de morphologie de surface de film d'acide laurique en fonction de temps d'exposition (b) Image AFM (20µm x 20µm) (Zaleska A., 2009).

Plusieurs groupes ont utilisé la méthode de Langmuir-Blodgett pour revêtir la surface du photocatalyseur d'acide gras. L'avantage principal de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de déposer un film continu et d'épaisseur contrôlée.

Sawunyama et al (Sawunyama P., 1997) ont étudié la dégradation photocatalytique d'une monocouche d'AS déposée selon la méthode de Langmuir Blodgett (LB) sur un film de TiO₂ anatase préparé par voie sol-gel et déposé par dip-coating. Le suivi de la disparition de la monocouche d'AS en fonction du temps d'exposition aux UV a été conduit simultanément par microscopie à force atomique (AFM) et par spectrométrie IR-TF. Leurs résultats révèlent qu'une monocouche d'AS disparaît selon une cinétique d'ordre apparent 1. A l'échelle micrométrique, les mesures d'AFM permettent de mettre en évidence une disparition non uniforme de la monocouche initiée, selon ces auteurs, sur des centres plus actifs distribués de manière aléatoire sur la surface de film de TiO₂.

Il convient de noter que le processus de dégradation de monocouche passe par la formation d'îlots de tailles submicrométriques durant les premiers instants d'exposition aux UV avant sa disparition totale. Cette réactivité inhomogène de la surface à l'échelle microscopique est attribuée par ces auteurs aux propriétés de surface intrinsèque du photocatalyseur (sites acides et basiques) ainsi qu'aux produits de dégradation tels que les carbonates qui pourraient être à l'origine de l'inactivation de certains sites (Sawunyama P., 1999).

L'étude menée par Sawunyama et al. entre en contradiction avec une étude plus récente de Peruchon et al. (Peruchon L., 2008) ont évalué l'activité de verre autonettoyants

Bioclean® (Saint-Gobain) en suivant par spectrométrie IR-TF la dégradation de couches d'AS de LB d'épaisseurs variant de 6 à 14 nm. Ces auteurs montrent que quelle que soit l'épaisseur de la couche, la vitesse de dégradation des couches reste constante et obéit donc à une cinétique d'ordre apparent 0. Ces résultats sont justifiés par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood qui prévoit une cinétique d'ordre apparent 0 pour un taux de couverture proche de l'unité.

II.3 Photodégradation à distance : Rôle des radicaux libres photogénérés

Parmi les phénomènes les plus intéressants observés lors de la dégradation photocatalytique en phase solide, il convient de noter la photodégradation à distance. Ce phénomène a été initialement mis en évidence par Tatsuma et al. (**Tatsuma T. T. S., 1999**) et (**Tatsuma T. T. S., 2001**) qui ont observé la disparition de colorant ou de films organiques physiquement séparé d'une couche mince de TiO₂ d'une distance de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. Ce phénomène de photo-oxydation à distance s'explique par la diffusion d'espèces oxygénées actives, probablement les radicaux •OH, qui peuvent diffuser jusqu'à une distance de 2,2 mm dans l'air.

Une autre preuve de la réalité de ce phénomène a été apportée par Cho et Choi (**Cho S., 2001**) qui ont montré que la photodégradation d'un film de PVC par des particules de TiO₂ génère une cavité dont les bords étaient physiquement séparés de 1 à 2 µm des particules. La diffusion des radicaux •OH photogénérés a également été évoquée pour expliquer ce phénomène.

Une des démonstrations les plus spectaculaires du phénomène de dégradation photocatalytique à distance a été rapportée par Lee et Choi. (**Lee M. C., 2002**). Ces auteurs ont étudié la réaction de dégradation photocatalytique d'un dépôt de suie déposée de part et d'autre du bord d'un film de TiO₂ sur verre tel que l'illustre la figure I.12(a). Après que la suie initialement déposée sur le film de TiO₂ ait totalement disparue au bout de 6 h, ces auteurs ont observé l'apparition d'un écart entre le bord du film et la suie déposée sur le verre initialement en contact avec ce bord. La figure I.12(b) illustre le processus d'augmentation de cet écart en fonction de temps d'exposition aux UV jusqu'à une distance de 80 µm. Cette augmentation est également expliquée par la diffusion de radicaux tels que les hydroxyles (•OH) de la surface de TiO₂ vers la suie via la surface du verre.

Ce phénomène a été confirmé par les travaux de Haick et Paz ((**Haick H., 2001**), (**Haick H., 2003**) et (**Paz. Y., 2011**)) qui l'ont mis en évidence en suivant la photodégradation à

distance de molécules d'octadecyl-trichlorosilane chimisorbées à la surface de zone inertes physiquement séparées de microdomaines d'anatase. Leurs résultats révèlent que la dégradation des molécules peut être effective jusqu'à une distance de 20 μm du bord des microdomaines.

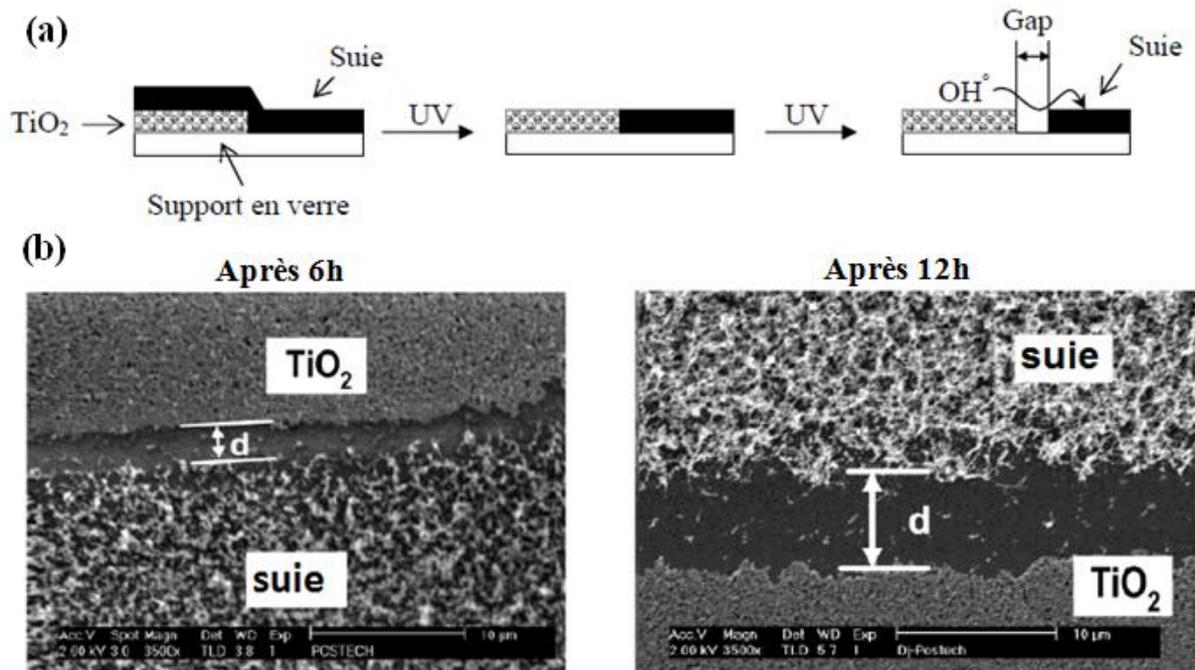


Figure I.12 : Dégradation photocatalytique de suie déposée sur une surface de film de TiO_2 (a) Schéma représentative de mécanisme de la photodégradation de suie sur la surface de film de TiO_2 et (b) Images MEB montrant le développement du gap en fonction de la durée d'illumination (Lee M. C., 2002).

III. Problématique posée

III. 1 Problématique liée à la cinétique de dégradation photocatalytique de dépôts d'acides gras

Il ressort des différentes études portant sur la dégradation photocatalytique d'acides gras sur des surfaces de TiO₂ des résultats contradictoires. Il n'existe pas de relations claires entre la méthode de dépôt de l'AS et la loi cinétique à laquelle obéit l'évolution de la masse d'acide gras en fonction du temps d'exposition à la lumière UV. Il apparaît également qu'une même méthode de dépôt ne conduise pas systématiquement aux mêmes ordres. Ces derniers restent compris, suivant les cas, entre 0 et 1. Une explication qui peut être cependant invoquée est celle de l'influence de la morphologie de la surface du photocatalyseur et du dépôt d'acide gras sur la cinétique de dégradation.

Dans un travail publié en 2010, D. Ollis (**Ollis, 2010**) a étudié différentes configurations surfaces/polluants solides classée en 4 catégories et chacune desquelles a été associé un modèle cinétique simple permettant d'expliquer des résultats expérimentaux tirés de la bibliographie. Suite à ces travaux et l'année récente, le groupe au sein duquel ont été effectués les présents travaux de thèse a publié des résultats qui posent les bases d'un modèle cinétique complémentaire aux travaux de D. Ollis et qui permet de justifier les résultats contradictoires du tableau I.3. Ce modèle résulte d'observations par microscopie optique de la dégradation de dépôts d'AS sur des couches minces de dioxyde de titane. Il a été montré que contrairement aux suppositions faites dans de nombreux travaux de la littérature, les dépôts d'AS préparés par des techniques conventionnelles ne se présentent pas sous forme de films continus mais sous forme d'îlots majoritairement amorphes et présentant une distribution de taille et de hauteur. Cette structure d'îlots a été au préalable observée par AFM par Zaleska et al (**Zaleska A., 2009**) et par AFM par Sawunyama et al ((**Sawunyama P., 1997**) et (**Sawunyama P., 1999**)).

Sur la base de ces observations à l'échelle microscopique, le modèle cinétique proposé permet de relier la vitesse de disparition de chaque îlot, considéré individuellement, à l'évolution de la masse globale de la population d'îlot telle que mesurée par spectrométrie IR-TF. Ces travaux constituent le point départ du travail expérimental de la présente thèse qui vise à développer ce modèle cinétique pour démontrer son caractère prédictif sur nos résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie.

III. 2 Problématique liée à la dégradation à la structure des îlots

Nous nous sommes également intéressés dans ce travail à la dégradation photocatalytique de microcristaux d'AS. A notre connaissance, l'étude de la dégradation photocatalytique de cristaux de matière organique n'a jamais été abordée dans la littérature. L'acide stéarique possède plusieurs polymorphes dont les caractéristiques cristallographiques sont bien connues. La connaissance de la structure des différents polymorphes de l'AS offre ainsi l'opportunité d'étudier et de comparer la réactivité des différentes faces des microcristaux. La démarche expérimentale se base sur le lien étroit existant entre l'orientation des molécules, propre à la structure des microcristaux, et les directions des plans cristallographiques $\{hkl\}$.

Chapitre II :

Matériel & Méthode

Le deuxième chapitre de cette thèse fournit dans un premier temps les principes de base et les informations générales concernant l'élaboration des couches minces de dioxyde de titane par la méthode sol-gel et le dépôt par trempage/tirage (dip-coating). Les compléments d'informations et les protocoles spécifiques d'élaboration des différents types de couches minces de dioxyde de titane sont détaillés dans les chapitres concernés. Dans un second temps, les conditions expérimentales selon lesquelles les caractérisations morphologiques et structurales des couches minces ont été menées sont détaillées. Les principes des deux modes d'observation du microscope optique utilisés dans ce travail sont finalement brièvement décrits.

I. Elaboration des couches minces de TiO₂ par voie sol gel

I.1 La méthode sol gel

Le terme « Sol-gel » est une contraction des deux termes « solution » et « gélation ». Le sol est une solution colloïdale (suspension de particules solides) tandis que le gel résulte d'une interconnexion de ces particules menant à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein d'une phase liquide (**Brinker C. J., 1990**). Dans son principe de base, ce procédé s'apparente à un processus de polymérisation inorganique qui permet d'obtenir une grande variété d'oxydes sous forme de couches minces, de monolithes de fibres et de poudres (**Brinker C. J., 1990**). Cette grande diversité explique le succès de ce procédé dans plusieurs domaines technologiques tels que l'optique (**Tawara T., 2002**), l'électronique (**Banyai L., 1993**) et dans le biomédical (**Owens G.J., 2016**). L'élaboration, à basse température, de matériaux sous formes et compositions diverses constitue un des grands avantages de ce procédé.

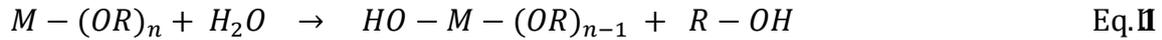
La synthèse d'un sol se fait par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant un précurseur, souvent des alcoolates (alkoxydes) de formule $M(OR)_n$ où M désigne le métal (Ti, Si, ...) et R représente la chaîne organique alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Par la suite, le sol peut évoluer de manière contrôlée par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation pour obtenir le « gel ». Nous détaillons dans ce qui suit les mécanismes mis en jeu lors de ces différentes étapes.

I.1.1 Mécanismes mis en jeu dans le procédé sol-gel

Les alkoxydes métalliques constituent la classe de précurseurs les plus couramment utilisés dans la formulation des sols.

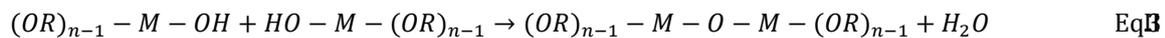
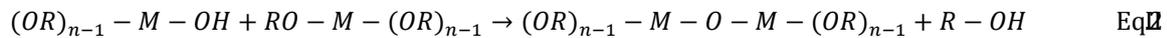
a) L'hydrolyse

Les groupes alkoxydes du précurseur réagissent facilement par substitution avec l'eau pour former des groupes hydroxyles sur le précurseur et une molécule d'alcool (R-OH). Dans cette réaction dite d'hydrolyse, les ions hydroxyles se substituent au groupement alkyles (-R) selon la réaction (**Bradley D. C., 1958**) :



b) La condensation:

L'hydrolyse génère des groupes hydroxyles (-OH) plus nucléophiles que les groupes alkoxydes (-OR) qui réagissent par substitution nucléophile selon un mécanisme similaire à celui de l'hydrolyse pour former des ponts (M-O-M) (**Bradley D. C., 1958**) :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, sans augmenter sa coordinance. De plus, ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques liées à la nature de l'alkoxyde (**Hay J. N., 2000**). Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est nommée transition sol-gel (**Mennig M., 1994**).

I.1.2 La transition sol-gel

La gélification résulte généralement de l'agglomération par condensation de chaînes polymériques en croissance conduisant à la formation d'amas (**Brinker C. J., 1990**). Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (de façon pratique c'est la taille de récipient), la viscosité devient infinie : c'est le point de transition sol-gel ((**Bourget L., 1998**) et (**Mennig M., 1994**)). A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution en fonction de temps comme le montre la figure II.1 (**Gacoin T., 1997**). En effet, la transition, d'après l'allure de viscosité, se traduit par la divergence de la viscosité et d'une augmentation de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) (**Bahtat,**

1992). Lorsque la formation du gel est complète, la viscosité devient infinie et la constante élastique tend vers une valeur maximale.

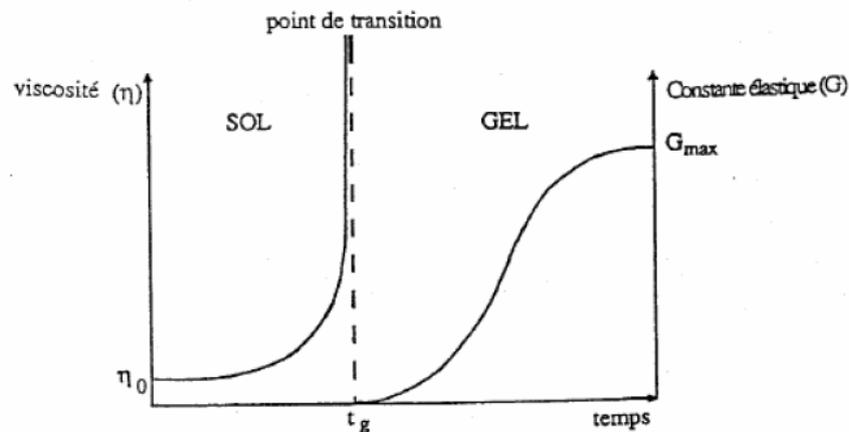


Figure II.1 : Evolution de la viscosité de la solution et la constante élastique du gel en fonction de temps ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte (**Gacoin T., 1997**).

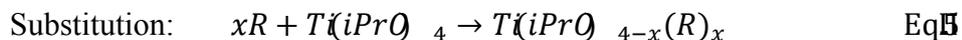
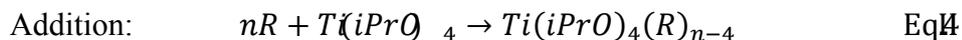
L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore la phase liquide emprisonnée qui peut être alors éliminée par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions.

I.1.3 Formulation et stabilité d'un sol

La synthèse du sol se fait, généralement à température ambiante, par l'ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alkoxydes métalliques. Ceci conduit généralement à la formation d'un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches mince transparente. La structure du composé final va dépendre des taux de réaction d'hydrolyse et de condensation (**Brinker C. J., 1990**). Le tétraisopropoxyde de titane (TiPT) est un des précurseurs alkoxydes de titane les plus utilisés pour la préparation de couches minces de TiO_2 (**Chrysicopoulou P., 1998**). La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'ajout d'additifs chimiques et/ou l'introduction de catalyseurs.

L'emploi d'additifs chimiques permet de modifier la coordination du titane (**Livage J., 1988**). Dans les alkoxydes de titane, pour lesquels la coordination N du titane est insaturée, la

modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions :



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

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

L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « protoner » les groupes alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition.

I.1.4 Paramètres influençant la vitesse de réaction

D'une manière générale, les propriétés de la structure finale du gel dépendent essentiellement des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Quelques caractéristiques pourront cependant être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du processus d'élaboration :

- La température qui a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage.

- Le précurseur (**Kagaruma, 1988**) dont le choix se fait en fonction de sa réactivité et bien sûr de la composition du matériau à élaborer. La concentration en précurseur dans le sol, joue un rôle prépondérant lors de la condensation. Plus celle-ci est faible, plus la réaction est lente.
- Le solvant qui est en général une solution alcoolique en raison du fait que les précurseurs ne sont pas ou peu miscibles dans l'eau (**Brinker C. J., 1990**). Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspond au ligand -OR de l'alkoxyde afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions.
- Le pH du sol (choix du catalyseur) (**Xu L., 2001**) qui joue un rôle primordial dans l'évolution des réactions se déroulant lors de la phase de gélification. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Pour cela, un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique (Fig. II.2(a)). Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte (Fig. II.2(b)). Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale (**Schaefer D.W., 1984**). Sous catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide) ((**Schaefer D.W., 1984**) et (**Brinker C. J., 1990**)). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores.

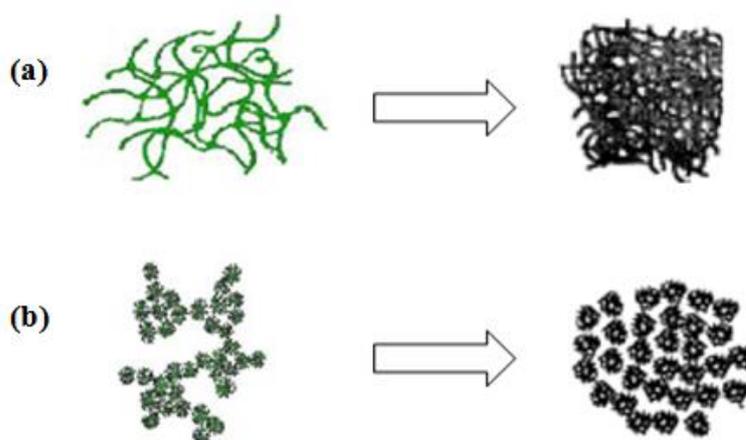


Figure II.2 : Différents assemblages possibles (a) pour une catalyse acide et (b) pour une catalyse basique (**Brinker C. J., 1990**).

I.2 Le dépôt par trempage tirage (ou dip-coating)

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches minces possédant une épaisseur comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Le sol est déposé sur le substrat les plus souvent par dip-coating (**Brinker C. J., 1991**). Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie, sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince. Dans la plupart des cas, l'obtention des films photoactifs de TiO₂ nécessite un traitement thermique car le film obtenu par trempage/tirage est généralement amorphe après le séchage. Le rôle du traitement thermique est principalement de stabiliser la phase désirée.

Cette technique vient en complément du procédé sol-gel pour revêtir un support ou substrat d'une couche mince. Par comparaison aux autres techniques courantes de dépôts de couches minces (CVD, pulvérisation, évaporation...), le dépôt par trempage-tirage nécessite un investissement en équipement relativement modeste et reste généralement peu coûteux en termes de fonctionnement. Il permet en outre un meilleur contrôle de la composition, de la microstructure et de la morphologie du film.

I.2.1 Principe de base

La technique de trempage-tirage ou dip-coating permet l'élaboration de couches minces dont l'épaisseur varie entre 1 nm et 1 µm. Son principe repose sur l'immersion (ou trempage) du support ou substrat dans le sol et son tirage à vitesse, température et degré hygrométrique contrôlés (**Brinker C. J., 1990**). Au cours du tirage, l'écoulement par gravitation du sol et l'évaporation du solvant s'accompagnent également de réactions de condensation conduisant à l'obtention d'un film solide (**Brinker C. J., 1991**). La figure II.3 illustre les différentes étapes de la technique.

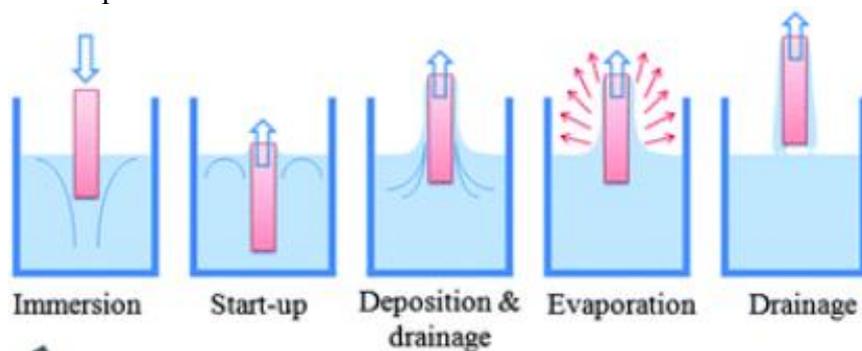


Figure II.3 : Les différentes étapes de la méthode «dip-coating» (**Raut H. K., 2011**).

Le substrat, tiré verticalement à vitesse constante U_0 (Brinker C. J., 1991), entraîne une couche limite visqueuse d'épaisseur δ qui se sépare en deux parties au niveau de la ligne de stagnation (point S, Fig. II.4). Une des deux parties est entraînée verticalement par le substrat sous forme d'une couche d'épaisseur h_0 juste au-dessus de la ligne de stagnation et l'autre retourne par gravité dans le bain.

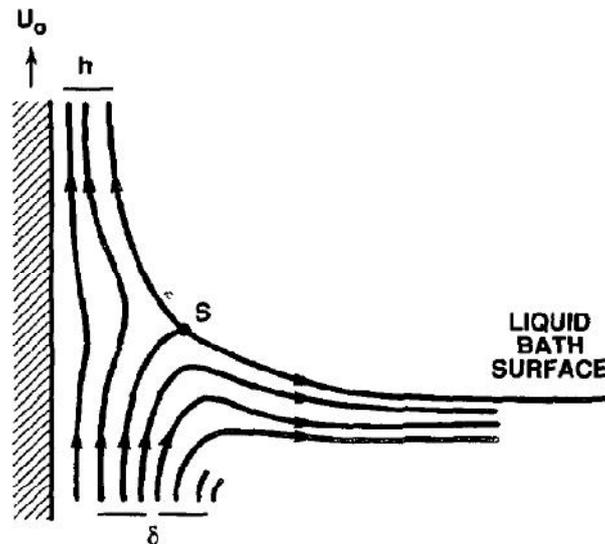


Figure II.4 : Illustration de l'écoulement du sol durant le retrait du substrat du bain. Sur le schéma : U_0 est la vitesse de retrait, S est le point de stagnation, δ représente l'épaisseur de la couche limite de viscosité et h l'épaisseur du film liquide entraîné par le substrat (Brinker C. J., 1991).

Le solvant est drainé et s'évapore durant le tirage, ce qui confère au film liquide une forme de coin d'épaisseur décroissante du bas vers le haut (Fig. II.5).

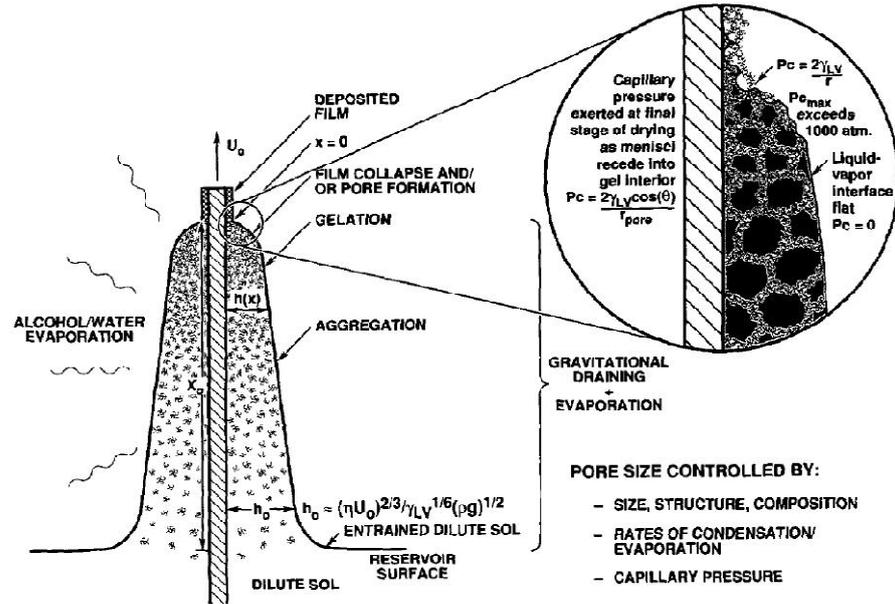


Figure II.5 : Schéma illustrant les différents processus entrant en jeu lors du retrait à une vitesse constante U_0 du substrat du bain contenant le sol (Brinker C. J., 1991).

Lorsque la vitesse de tirage U_0 et la viscosité du sol η sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque (Fig. II.4), l'épaisseur h du film solide est donnée par la relation suivante (Sherer G. W., 1990) :

$$h = 0,8 \sqrt{\frac{\eta U_0}{\rho g}} \quad \text{Eq I}$$

Avec ρ est la densité et g la constante de gravité.

Lorsque la vitesse de tirage U_0 et la viscosité du sol η sont faibles, ce qui est généralement le cas, l'épaisseur du liquide entraîné h_0 peut être estimée par l'équation de Landau-Levich (Landau L.D., 1942) :

$$h_0 = \frac{0,94(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Eq II}$$

Où γ_{LV} est la tension de surface du sol.

Les phénomènes physico-chimiques à l'origine de la formation du film solide lors du retrait du substrat sont illustrés à la figure II.5. Les constituants du sol se concentrent au fur et à mesure du retrait du fait du drainage et de l'évaporation des solvants (eau/alcool) favorisant les processus de condensation, d'agrégation et de gélification (Brinker C. J., 1991). Il en résulte

une ligne horizontale stationnaire à $x=0$ (Fig. II.5) qui démarque nettement le film liquide du film solide. Il est évident que la température et le degré d'humidité du milieu ambiant ainsi jouent un rôle important dans ces processus (**Brinker C. J., 1994**).

Une photographie du dispositif de trempage tirage (dip coating) est présentée à la figure II.6. Nous disposons au laboratoire d'un dispositif de trempage – tirage de marque MTI (modèle PTL – MMB01). Il se compose d'une poulie entraînant un fil métallique mise en rotation par un moteur programmable permettant de faire varier les vitesses de trempage et tirage de 1 à 200 mm/min. Le récipient content le sol est disposé dans une étuve de température programmable de 20 à 200°C. Deux substrats peuvent être simultanément trempé et retiré du sol à une vitesse constante. L'échantillon est alors maintenu suspendu durant 5 minutes au-dessus de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les moins volatils.



Figure II.6 : Photographie du dispositif de trempage tirage.

(<http://www.fortex.co.uk/product/micron-range-dip-coater-machine-dring-oven>)

L'adhérence du film sur le substrat nécessitant l'absence de toute pollution de surface, les substrats de verre ont été soigneusement nettoyés avant le dépôt du sol par trempage tirage. Pour ce faire, ils ont été placés successivement dans des bains sous ultrasons d'acétone pendant 5 min et d'éthanol absolu pendant 5 min. Ils ont été ensuite rincés à l'éthanol puis séchés sous flux de diazote gazeux avant d'être placés à l'étuve pendant 30 min. à 80 °C.

I.2.2 Séchage des couches minces

Les étapes de dépôt et la formation des gels sont suivies par deux autres étapes : le séchage et le traitement thermique ou recuit du film. Le séchage de la couche déposée est une étape essentielle qui conditionne la qualité du film. Les solvants résiduels s'évaporent par diffusion à travers les pores. La taille de ces derniers est étroitement liée à la vitesse d'évaporation des solvants et de la pression capillaire P_c (**Spiers R. P., 1974**).

I.2.3 Traitement thermique

Les couches minces sont amorphes juste après le séchage. L'utilisation des matériaux semi-conducteurs se basent généralement sur leurs propriétés physico-chimiques à l'état cristallin. Pour cela, il faudra donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit permet d'une part l'élimination des composés organiques résiduels présents après le séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation (**Klein L.C., 1994**).

a) Densification et cristallisation : Influence de la température

La structure finale des couches minces dépend particulièrement de la température de calcination. Les recuits sont réalisés souvent à des températures comprises entre 300°C et 600°C pour stabiliser la phase anatase (**Williams L. M., 1983**).

Il existe des nombreuses études décrivant l'influence de la température et de la durée de l'étape de calcination sur la densification et la cristallisation des couches minces de TiO₂. La densification du film se manifeste par un phénomène de retrait qui conduit à la diminution notable de l'épaisseur des couches minces après le traitement thermique.

L. S. Hsu et al. (**Hsu L. S., 1986**) ont utilisé la spectrométrie raman, pour étudier la cristallisation de films de TiO₂ amorphes à l'échelle sub-micrométrique. Il ressort de cette étude que la température de cristallisation du film est dictée par la présence de germes microcristallin de rutile initialement présente dans la matrice amorphe. Au-delà de cette température de cristallisation, estimée à environ 350°C, la phase anatase est thermodynamiquement favorisée. Au-delà de 900°C, la phase rutile prédomine.

La température de cristallisation dépend également de la nature du substrat et elle est, quoi qu'il en soit, plus élevée dans le cas de TiO₂ supporté que de TiO₂ sous forme de poudre (**Selvaraj U., 1992**).

La croissance des grains et les phases cristallines du TiO₂ dépendent également de la vitesse de chauffage. Une vitesse de chauffage lente entraînerait l'apparition de la phase anatase et la formation de grains de faible taille. Par contre, un chauffage rapide conduirait à des structures colonnaires et tendrait à favoriser l'apparition de la phase rutile. La transformation de la phase anatase en rutile est attribuée à la croissance rapide des microcristallites d'anatase dans le film (Ohya Y., 1999).

b) Formation de microdomaines

Généralement, les processus se déroulant dans le sol avant le dépôt (Brinker C.J., 1984), les interactions substrat-film (Bach H., 1967) et le traitement thermique ont une influence sur la morphologie et la structure d'une couche mince. L'effet de la température de recuit sur la microstructure des couches minces de TiO₂ a été bien établi par M. Bahtat et al. (Bahtat M., 1992). Ces auteurs ont observé, à faible température de recuit (450°C), des nanocristaux d'anatase circulaires intégrés dans une matrice amorphe. En augmentant la température et/ou le temps du traitement thermique, ces auteurs ont montré que ces nanocristaux grandissent et coalescent. Selon la durée et la température du traitement thermique, la taille de ces nanocristaux peut varier de quelques nanomètres (Bahtat M., 1992) aux centaines de nanomètres (Exarhos G. J., 1990).

II. Techniques de caractérisation des couches minces

Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisation structurales et morphologiques des couches minces de TiO₂ préparés par voie sol gel.

II.1 Caractérisations structurales

II.1.1 Diffraction à Rayon X (DRX)

La diffraction à rayons X est essentielle pour déterminer la structure des couches minces. Les mesures sur les des couches minces de TiO₂ ont été menées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance (Bruker) équipé d'une anode de cuivre (CuK α de longueur d'onde $\lambda = 0,154056$ nm). Le goniomètre possède une géométrie de type Bragg-Brentano en $\theta - \theta$ avec un détecteur linéaire de type Lynxeye. Les diffratogrammes ont été enregistrés dans un domaine angulaire de 20-60° (2 θ) avec un pas de 0,05°.

La DRX permet également d'estimer la taille des cristallites de TiO₂ qui est un paramètre critique en photocatalyse. La détermination de la taille des cristallites est basée sur

l'élargissement des raies de diffraction. La taille des cristallites D_c (en nm) est calculée par la formule de Scherrer qui s'écrit:

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq 8}$$

Avec :

k : constante de Scherrer, $k = 0.9$; λ : longueur d'onde de l'onde incidente (nm) ; θ : angle de diffraction (°) ; β : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental (rad).

La taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic du diffractogramme associé à un plan (hkl) donné. La taille des cristallites évolue selon l'inverse de la largeur à mi-hauteur c'est-à-dire que la taille des cristallites est d'autant plus petite que le pic en question est large.

II.1.2 Spectrométrie micro-Raman

Si la diffraction des rayons X fournit une information de la structure globale de la couche mince, la spectrométrie micro-Raman permet d'obtenir une information plus locale. Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre micro-Raman LabRAM haute résolution (Jobin Yvon Horiba) équipé d'un laser hélium-néon (632,8 nm). Il permet de couvrir une gamme spectrale allant de 50 à 4000 cm^{-1} et est équipé de 4 réseaux de diffraction de 300, 600, 1200 et 1800 traits/mm.

II.2 Caractérisation morphologique

La morphologie de surface des couches minces de TiO_2 élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (Pacifnanotechnology, Nano R2) en mode tapping. Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium.

III. Dépôt d'acide stéarique sur la surface du photocatalyseur

L'acide stéarique a été utilisé dans de nombreux travaux pour l'évaluation de la performance photocatalytique des verres autonettoyants. Sa structure moléculaire et quelques unes de ses propriétés sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques de l'acide stéarique
(https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_st%C3%A9arique)

Composé organique	Formule développée	M (g/mol)	Densité	T. de fusion (°C)	T. d'ébullition (°C)
Acide octadécanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	284,477	0.840	67-69	361

III.1 Dépôts d'îlots amorphes

Le protocole expérimental utilisé pour avoir des dépôts d'îlots amorphes sur des couches minces de TiO₂ est décrit brièvement dans cette partie. Le dépôt d'acide stéarique a été préparé par trempage-tirage. Le photocatalyseur est trempé et immédiatement tiré à deux reprises dans une solution méthanolique d'AS de concentration 0.02 M avec une vitesse de tirage de 100 mm/min à température ambiante. Il est ensuite séché pendant deux heures à température ambiante.

III.2 Croissance de microcristaux d'acide stéarique – polymorphisme de l'acide stéarique

Les acides gras forment des cristaux dont la structure et donc l'habitus dépendent des conditions de cristallisation et en particulier la température, la vitesse de cristallisation, la nature de solvant et la pureté de l'échantillon (**Moreno E., 2007**). Ces différentes structures cristallines sont appelés polymorphes. L'acide stéarique cristallise sous 7 polymorphes différents parmi lesquels les types B et C. Ces deux formes de cristallisation se distinguent essentiellement par la longueur de la liaison hydrogène qui relie les deux molécules de chaque dimère. Elle est de 2,40 Å pour la forme B et de 2,60 Å pour la forme C (**Malta V., 1971**). La figure II.7 montre la structure de la forme B et C. D'après la figure, les polymorphes B et C d'AS se présentent sous forme des losanges aplatis et possèdent des angles aigus de l'ordre de 74° et 54° respectivement.

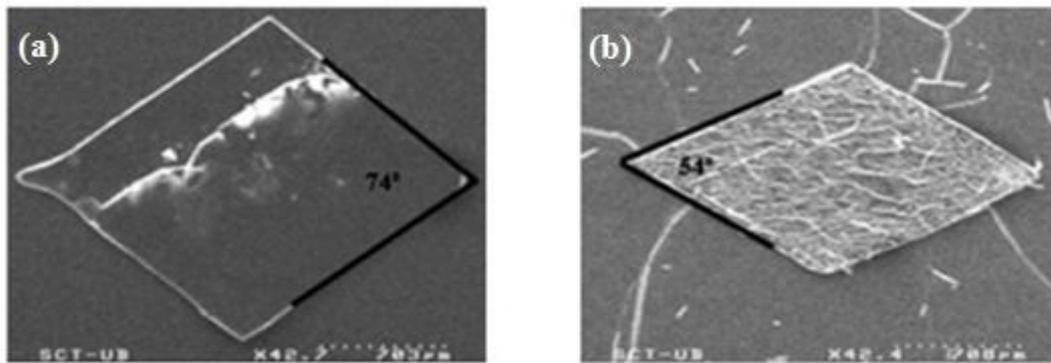


Figure II.7 : Images MEB des cristaux d'acide stéarique **(a)** polymorphe B et **(b)** polymorphe C (Moreno E., 2007).

La forme B est la forme stable obtenue à la température ambiante par cristallisation à partir d'une solution saturée d'acide stéarique. A une température de 35°C, les cristaux de forme B subissent une transformation irréversible en cristaux de forme C (Sato K., 1984).

La relation entre le polymorphisme et les conditions de croissance de l'acide stéarique a été étudié par S. H. Piper et al. (Piper S. H., 1929). Ces auteurs ont montré que la forme B est obtenue suite à une cristallisation lente à partir des solvants non polaires et que la cristallisation rapide des solvants polaires produit la forme C.

Dans une autre étude similaire, K. Sato et al. (Sato K., 1977) ont démontré que les modifications polymorphiques sont plus sensibles à la vitesse de croissance qu'à la nature du solvant. Ces chercheurs montrent en outre que la cristallisation rapide donne lieu à la formation simultanée des deux polymorphes B et C. Nous décrivons dans ce qui suit le protocole suivi pour obtenir les formes B et C de l'AS.

Le trempage/tirage a été utilisé pour préparer le film d'acide stéarique. Pour cela, le photocatalyseur de TiO₂ a été trempé à deux reprises avec une vitesse de tirage de 100 mm/min dans une solution méthanolique saturée d'AS (0,06 M). L'obtention des cristaux de type B et C dépend forcément de la température de la solution de dépôt. Ainsi, le substrat est déposé dans une solution d'AS saturé portée à 17-18°C pour privilégier la formation des microcristaux de forme B et une solution d'AS saturé portée température de 35°C pour privilégier le polymorphe C. Après l'étape de dépôt, les films d'AS ont été séchés pendant deux heures à température ambiante.

IV. Suivi et observation de la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique en phase solide

IV.1. Dispositif de dégradation photocatalytique

Les tests de dégradation photocatalytique de film d'acide stéarique déposés sur des photocatalyseurs sont réalisés dans un photoréacteur. Le montage expérimental servant à l'étude de la photodégradation de l'acide stéarique est représentée à la figure II.8.

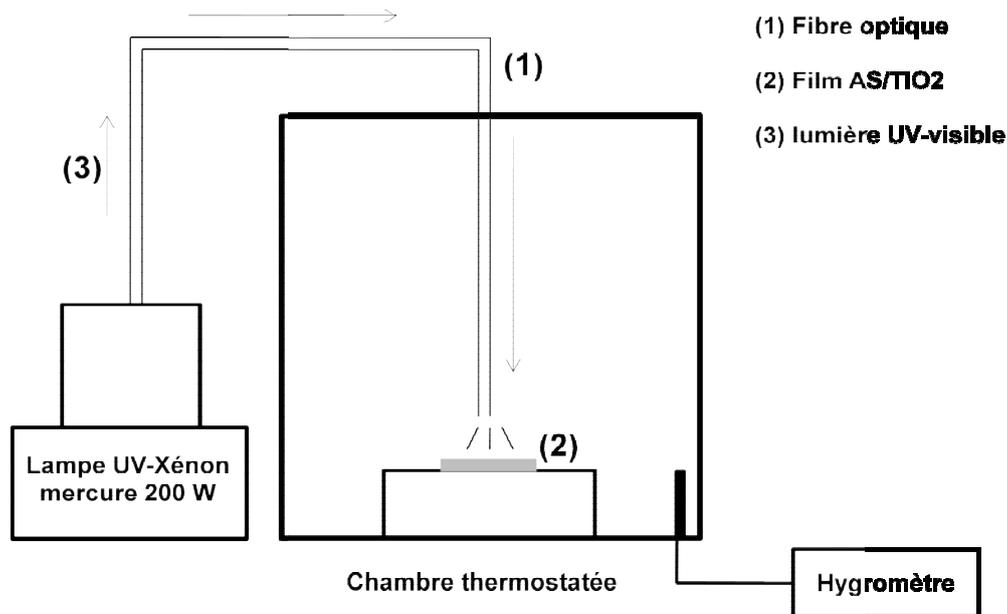


Figure II.8 : Dispositif expérimental de la photodégradation de l'AS.

Ce dernier est équipé d'une chambre thermostatée. L'exposition de l'échantillon à la lumière ultraviolette a été réalisée à l'aide d'une source à arc UV-visible munie d'une lampe xénon-mercure (Hg(Xe)) de 200W (Lot Oriol) simulant le spectre solaire. La figure II.9 montre l'éclairage monochromatique à 0,5 m de la source en comparaison avec celle d'une lampe tungstène halogène dont le comportement radiatif se rapproche plus de celui d'un corps noir.

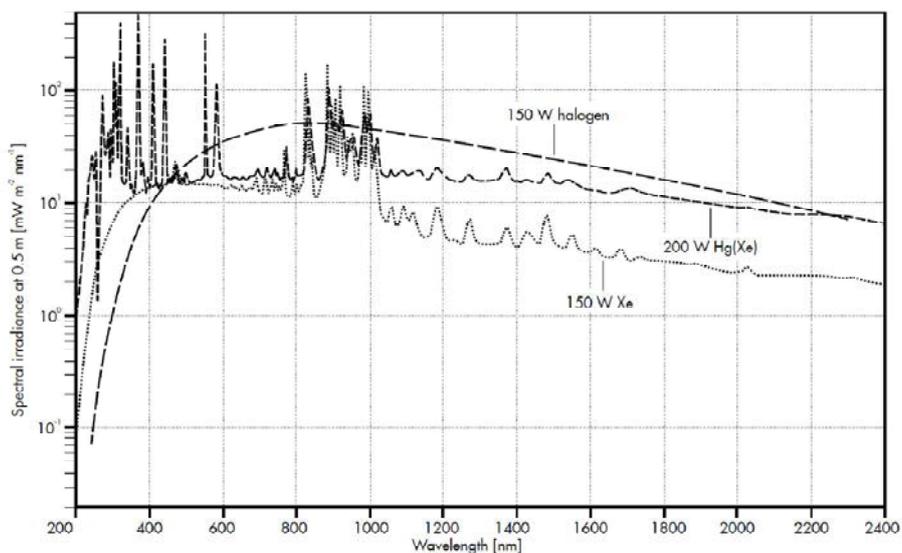


Figure II.9 : Comparaison entre l'irradiance spectrale de la lampe xénon-mercure (Hg (Xe)) de 200W et la lampe tungstène halogène (<https://lot-qd.de/en/products/light-lasers/light-sources-for-scientific-applications/>).

La source est équipée d'un condenseur en quartz qui permet de la coupler à un faisceau de fibres optiques de longueur environ 0,5 mètres d'ouverture numérique $ON=0,56$ et d'angle d'admission de l'ordre de 68° . L'échantillon est éclairé en incidence normale et placé à la sortie du faisceau de fibres. Il est placé dans une enceinte thermostatée dans laquelle l'humidité relative de l'air est contrôlée. Dans toutes les expériences, la puissance totale de la source a été fixée à 200 W. L'éclairement sur l'échantillon a été ajusté en faisant varier la distance entre la sortie de la fibre et la surface de l'échantillon à l'aide d'une platine de hauteur ajustable. Cette distance a été adaptée pour obtenir un éclairement de $2,5 \text{ mW/cm}^2$ (25 W.m^{-2}) dans le domaine des UVA. L'éclairement dans la gamme des UVA a été mesuré à l'aide d'un photo-radiomètre (Delta Ohm DO 9021) équipé d'une tête de mesure UVA.

IV.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Nous avons utilisé un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type Nicolet 6700 (Thermo-fisher Scientifics), en mode transmission qui offre une gamme spectrale de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres obtenus résultent d'une moyenne de 32 balayages sur toute la gamme spectrale considérée.

IV.3 Microscopie en fond clair

La microscopie en fond clair en lumière réfléchiée est la méthode la plus simple pour observer des échantillons opaques. La disparition des îlots amorphes d'acide stéarique a été observée à l'aide d'un microscope de marque Zeiss modèle Axio imager A1m, équipé d'une

caméra à haute résolution (Axiocam MRc5). Il dispose d'oculaires de grossissement 10x et d'un revolver porte-objectif muni de 5 objectifs de type EC- Epiplan NEOFLUAR de grandissement 2.5, 5, 20, 50 et 100x exempts de tension pour le contraste interférentiel différentiel. Il est équipé d'une platine porte objet manuelle.

Le dispositif d'éclairage en lumière réfléchi respecte les principes de Köhler qui permettent d'assurer un fond homogène de l'image. Ce dernier point est essentiel pour le traitement ultérieur des images. La source lumineuse utilisée est munie d'une lampe halogène de type HAL 100 (12V, 100 W). Cette lampe rayonne comme un corps noir à la température de 3200 K dans les conditions d'éclairage choisie. La figure II.10 présente l'émittance monochromatique du corps noir à 3200 K. A cette température, il est important de relever qu'une infime partie du rayonnement est émise dans le proche UV.

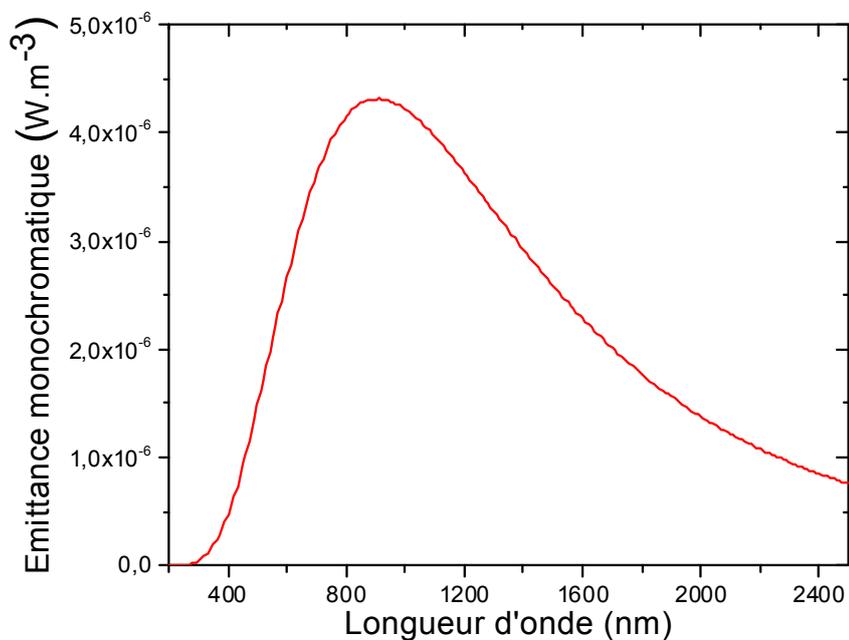


Figure II.10 : Emittance monochromatique du corps noir à 3200 K.

En microscopie en réflexion en fond clair, le contraste de l'image d'un îlot d'AS dépend du contraste dû à l'absorption, la diffusion et la réfraction de la lumière par les diverses parties de l'objet observé. Le contraste dépend donc des propriétés morphologiques et optiques des objets observés. L'amplitude de l'onde réfléchi est modifiée par rapport à l'onde incidente. On parle alors de contraste d'amplitude.

IV.4 Microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire

L'observation de la réaction de photodégradation des cristaux d'acide stéarique déposés sur des couches minces transparents de TiO_2 en fonction de temps d'irradiation ultraviolet a été effectuée par la microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire. La figure II.11 présente une image de la technique utilisée au laboratoire.

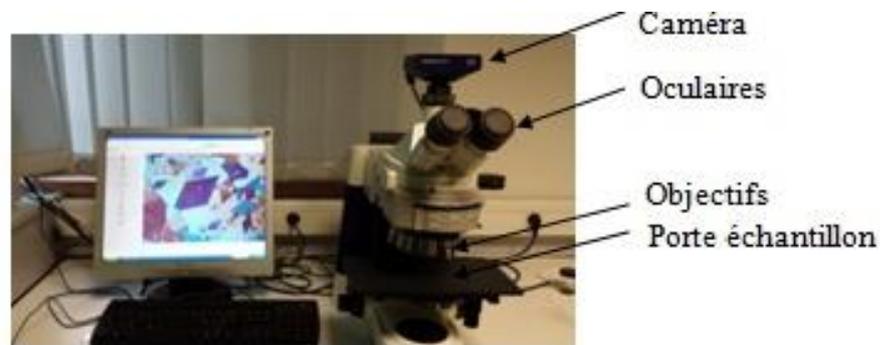


Figure II.11 : Image de la microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire utilisée dans le laboratoire.

IV.4.1 Principe de base

Les détails microscopiques de certains objets transparents et peu diffusants sont difficilement observables par microscopie classique en éclairage épiscopique. La phase du front d'onde incident après réflexion sur l'échantillon peut être cependant modifiée. On parle alors d'objet de phase.

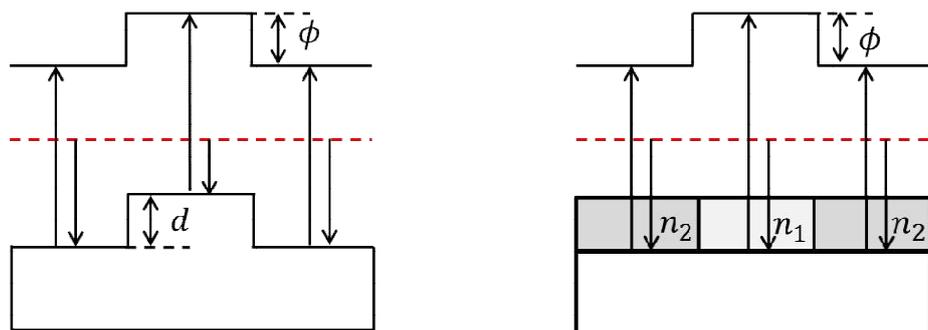


Figure II.12 : Objet de phase géométrique (gauche) et physique (droite) (Danz R., 2004).

La figure II.12 illustre la modification de phase d'une onde plane incidente (en tiret rouge) après réflexion sur un objet de phase. Dans le premier cas, la modification de phase après réflexion est purement liée à la différence de trajet géométrique $2d$ liée à la marche de hauteur d (objet de phase géométrique). Dans le second cas, l'objet est plat et transparent mais montre une modification de phase liée à une différence d'indice (objet de phase physique).

Dans son principe, le microscope optique à contraste interférentiel différentiel (CID pour DIC en anglais) utilise un dispositif interférentiel qui transforme des gradients locaux de chemin optique en contraste de gris ou de couleur sur une image. La technique consiste à éclairer l'objet de phase par deux fronts d'ondes décalés latéralement selon une direction x d'une distance très faible dx inférieure à la résolution de l'objectif ($< 0,4 \mu\text{m}$). Après réflexion chacun des deux fronts d'onde qui transporte l'information de phase de l'objet interfèrent dans un plan image.

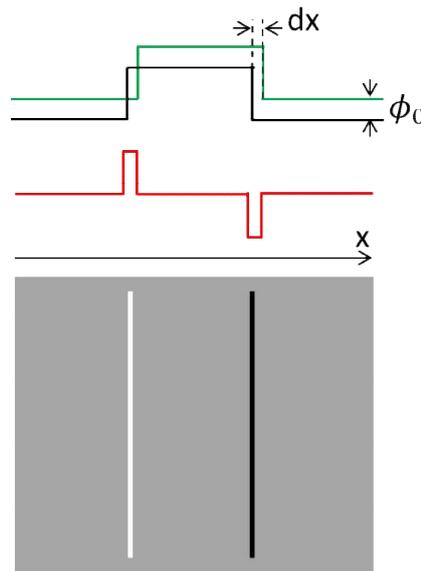


Figure II.13 : Schéma de principe de la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (Danz R., 2004).

La superposition de ces deux fronts d'ondes provenant initialement de la même source lumineuse donne lieu, dans certaines conditions, à une alternance de minimums et de maximums d'éclairement dont la distribution $E(M)$ correspond au lieu des points M sur l'écran tels que :

$$E(M) = E_1(M) + E_2(M) + 2\sqrt{E_1E_2} \cos(\Delta\phi + \phi_0) \quad \text{Eq 9}$$

$E_1(M)$ et $E_2(M)$ représentent l'éclairement résultant de chacune des deux ondes. Le terme ϕ_0 est un paramètre ajustable rendu identique pour tous les points du champ observé. L'expression de l'éclairement $E(M)$ fait apparaître un terme d'interférence $2\sqrt{E_1E_2} \cos(\Delta\phi + \phi_0)$ où $\Delta\phi$ correspond à la différence de phase entre deux rayons interfèrent en M qui est liée la différence de chemin optique $\delta(M)$ de ces deux rayons selon la relation :

$$\Delta \phi = \frac{2\pi\delta(M)}{\lambda} \quad \text{Eq II.10}$$

Où λ représente la longueur d'onde. La différence de chemin optique $\delta(M)$ au point M résulte de la différence entre les distances géométriques parcourues par les deux rayons et/ou de la variation de l'indice optique des milieux qu'ils traversent avant d'interférer.

Un gradient de phase est alors transformé en variation d'éclairement E (visible à l'œil). On parle alors de contraste interférentiel différentiel. L'image obtenue donne une impression de relief dans la direction du décalage des fronts d'onde (Fig. II.13).

Comme l'indique encore son expression, $\Delta\phi$ dépend de la longueur d'onde d'éclairement. Puisqu'en pratique, l'éclairage du microscope est en lumière blanche, l'image obtenue devient alors le résultat de la superposition incohérente de toutes les figures d'interférences correspondant à chaque couleur du spectre visible. L'image apparaît en contraste de couleurs (spectres cannelés) qui représente les variations de phase et donc de pente et/ou d'indice local sur l'objet observé.

Pratiquement, le décalage latéral des fronts d'onde est réalisé à l'aide d'un bi-prisme réfringent qui est le plus souvent un bi-prisme de Nomarski. La figure II.14 présente un schéma montrant la mise en œuvre du décalage latéral à l'aide d'un bi-prisme de Nomarski. Ce dernier qui est placé au-dessus du plan focal de l'objectif permet de dédoubler un rayon incident d'un angle très faible et créer ainsi le décalage latéral. Il est composé de deux prismes de matériaux biréfringents uniaxes.

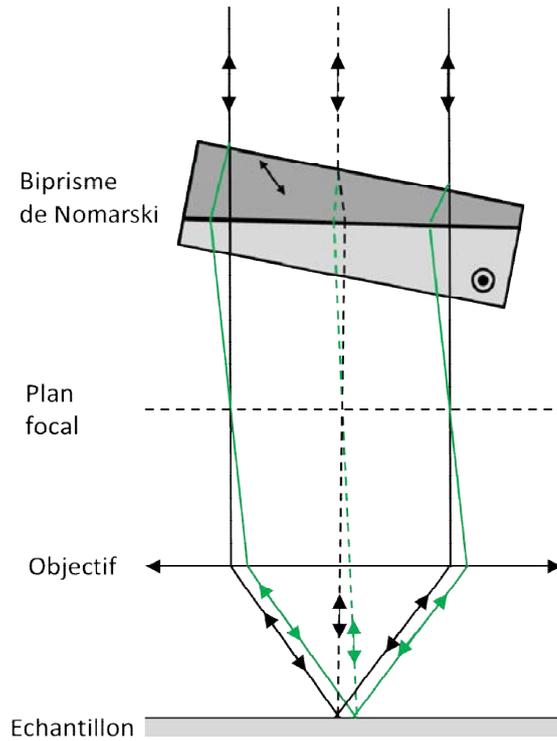


Figure II.14 : Décalage latéral à l'aide d'un bi-prisme de Nomarski.

IV.4.2 Traitement des images

Les images obtenus ont été traitées et analysées pour en extraire des données quantitatives (distribution de tailles, mesures de distances, mesures d'aires...). Le traitement d'images ont été effectués à l'aide du logiciel « ImageJ » (<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>).

Chapitre III

Dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique amorphe déposés sur des couches minces continues d'anatase

La performance photocatalytique de TiO₂ pour des applications dans le domaine des surfaces autonettoyantes est souvent estimée par la mesure de l'évolution de la concentration d'acide stéarique en fonction de temps d'exposition à la lumière ultraviolette (UV). Généralement, la disparition de l'AS est suivie par la spectrométrie IR-TF en mesurant l'aire des pics d'absorbance dans la région 2700-3000 cm⁻¹ qui rend compte de l'évolution de la masse globale d'AS.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude sur les mécanismes de photodégradation d'AS déposé sur un film de TiO₂ en fonction de temps d'exposition à la lumière UV. Dans cette étude, la disparition de l'AS est suivie simultanément par la spectrométrie IR-TF et par le microscope optique en réflexion en champ clair. Nous montrons que les dépôts d'AS se présentent sous forme d'îlots microscopiques présentant une distribution de taille et de forme. Sur la base d'un nouveau modèle cinétique que nous proposons, le lien existant entre la vitesse de dégradation photocatalytique du dépôt et la distribution de taille initiale de la population d'îlots est mis en évidence. Le modèle cinétique développé permet de rationaliser les résultats de notre travail et de concilier les résultats contradictoires de la littérature synthétisés dans le tableau I.3 du chapitre I.

I. Elaboration des couches minces continues d'anatase

I.1 Objectifs

Dans son travail de thèse, N. Ghazzal (**Ghazzal M. N., 2011**) a élaboré de manière répétable et reproductible des couches minces de TiO₂ anatase sur verre borosilicaté et quartz. Comme cela a été précisé dans le chapitre 2, l'utilisation de verres appauvris en sodium (verre borosilicaté) ou même dépourvus de sodium (quartz) permet d'éviter le phénomène d'empoisonnement par le sodium. Le sol a été optimisé dans le but d'obtenir des dépôts adhérents, transparents et d'épaisseur homogène. L'obtention de la phase anatase nécessite un traitement thermique à une température supérieure à 350°C. Le protocole de préparation du sol adapté au cahier des charges est tout d'abord résumé. Nous présentons également les conditions de dépôt des couches minces photocatalytiques de TiO₂ par trempage/tirage qui permettent de répondre à l'objectif fixé.

I.2 Formulation et préparation du sol

Le sol a été formulé selon un mode opératoire basé sur des études antérieures menées au sein de notre laboratoire (**Thèse M. Ghazzal, 2008**).

Les étapes du protocole d'élaboration du sol sont schématisées à la figure III.1.

Un volume de 10 ml de tétra-isopropoxyde de titane (TiPT) a été dilué dans 50 ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 30 minutes avant d'ajouter un 1,3 ml de HCl (37%) afin de catalyser l'hydrolyse. Après 30 minutes d'agitation, un mélange d'eau (18 ml)/EtOH (50 ml) est ajouté goutte à goutte à la solution préparé sous agitation pendant 2 heures. Le sol de TiO₂ final obtenu est translucide, très fluide, stable pendant plusieurs semaines et possède un pH de 0,6 à 1. Les solutions fortement acides (pH de l'ordre de 1) ont une réactivité faible (**Kallala M., 1992**). Ceci est lié à la répulsion électrostatique entre les espèces chimiques chargées positivement qui minimise leur probabilité d'interaction et retarde la réaction de polycondensation. La condensation a lieu essentiellement après évaporation du solvant.

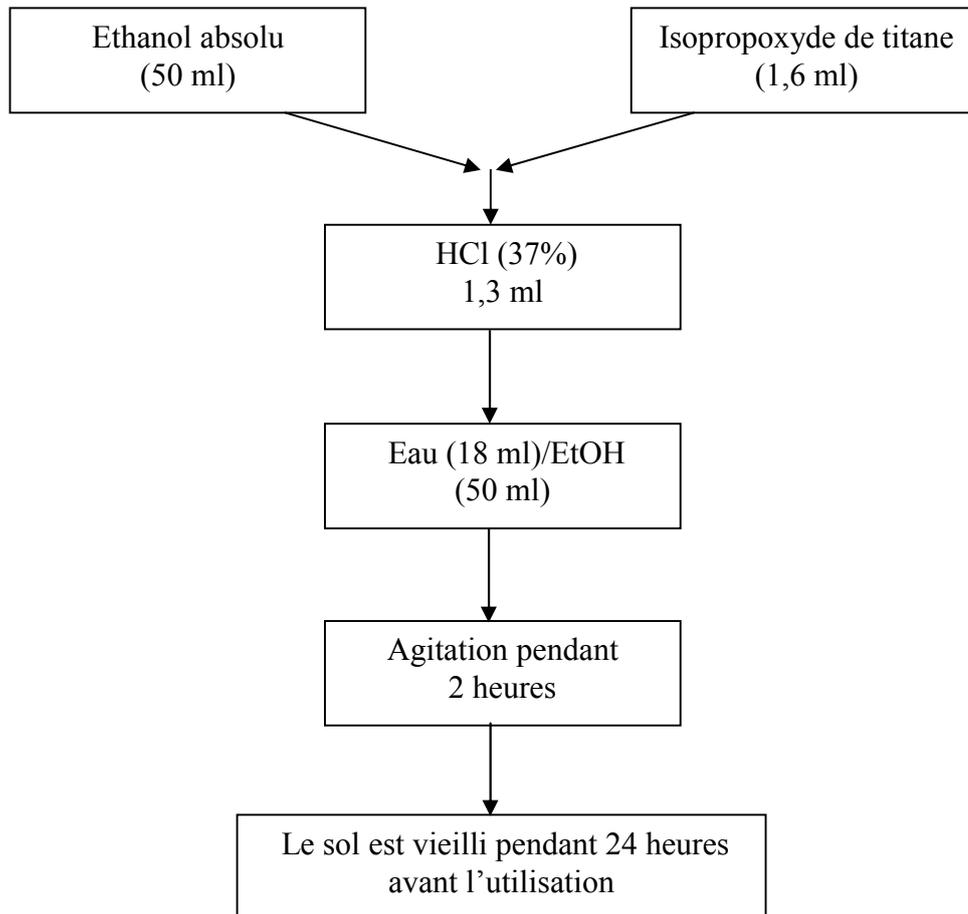


Figure III.1 : Les différentes étapes d'élaboration du sol.

I.3 Dépôt des couches minces par trempage tirage

Les couches minces de TiO₂ ont été déposées à partir du sol sur des lames de microscope (75mm x 25mm x 1mm) en verre borosilicaté (Menzel – Glaser, D263M) par trempage/tirage avec une vitesse de retrait de l'ordre de 12 cm.min⁻¹ sous une humidité relative de 45-55 % à une température de 22°C.

La stabilité et la viscosité du sol sont des facteurs primordiaux pour l'obtention de films transparents et homogènes. Dans sa thèse, N. Ghazzal a également mis en évidence l'effet de l'humidité relative sur la transparence de la couche mince. En outre, pour obtenir une couche mince possédant une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, il est nécessaire de répéter plusieurs fois l'opération de trempage/tirage alternés d'un séchage à 70°C pendant 5 min. Ensuite, un séchage final à 80°C est effectué pendant une nuit pour éliminer la quasi-totalité du solvant.

I.4 Traitement thermique des couches minces

Suite à l'étape de préparation et dépôt du sol, le film obtenu est séché à l'étuve à 80°C durant une nuit afin d'éliminer le solvant contenu dans les pores. Le film est ensuite recuit sous air à 450°C durant 2 heures, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Un film de dioxyde de titane transparent et très adhérent est ainsi obtenu. Le traitement thermique permet la cristallisation et la densification de la couche par élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et l'oxydation lors d'un recuit à haute température (>300°C). Toutes les étapes de l'élaboration des couches minces de TiO₂ sont résumées sur le diagramme de la figure III.2.

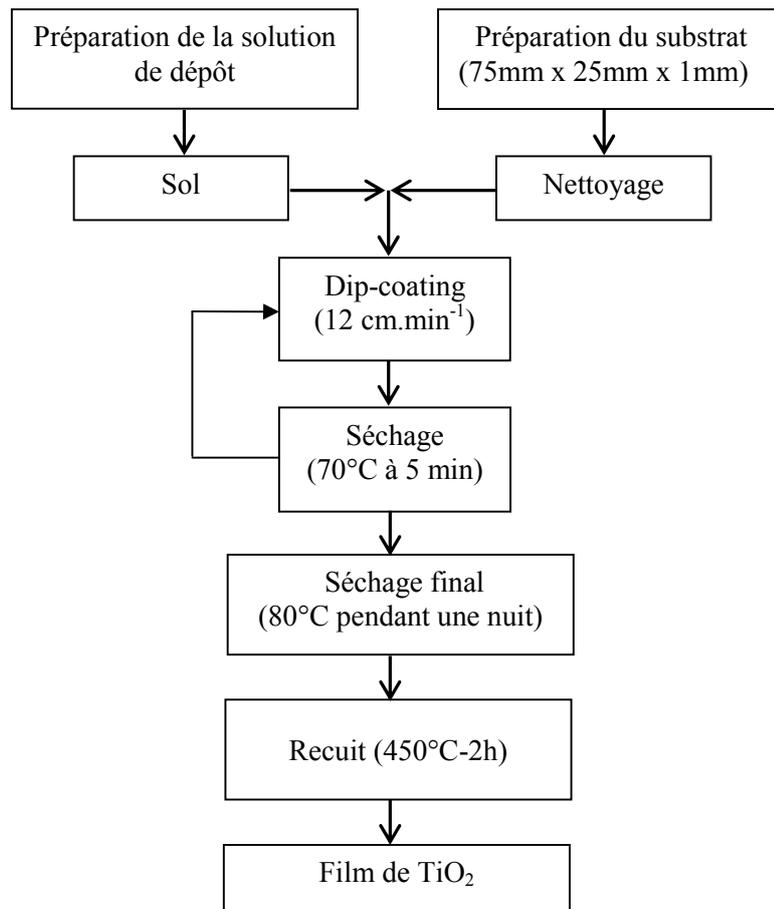


Figure III.2 : Les étapes de préparation des couches minces de TiO₂.

II. Caractérisation des couches minces de TiO₂

II.1 Caractérisation morphologique du film

La figure III.3 présente une image représentative de microscopie à force atomique (AFM) de 5 μ m x 5 μ m de la surface du film. L'image AFM révèle une structure granulaire homogène. Le profil en Z de la surface du film montre des tailles de grains de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres diamètre. Un agrandissement de l'échelle horizontale du profil montre que leur taille est typiquement de 30-40 nm. La rugosité RMS de la surface de TiO₂ est de l'ordre de 2 nm.

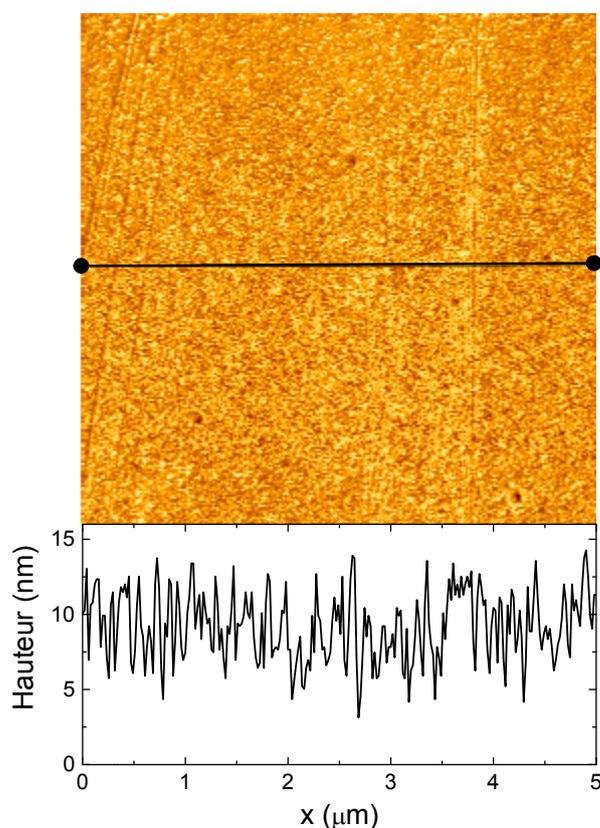


Figure III.3 : Image AFM représentative (5μm x 5μm) de la surface de film de TiO₂ avec la correspondance de la hauteur du profil de rugosité.

II.2 Structure du film

La structure du film a été examinée par diffraction des rayons X. Un diffractogramme collecté en incidente rasante avec une source de Co K α ($\lambda=0.17889$ nm) est présenté à la figure III.4. L'angle d'incidence du faisceau était de 0,05° par rapport à la surface du film. L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec les fiches JCPDS (N°: 00-021-1272, 00-021-1276 et 00-029-1360) du dioxyde de titane. Après recuit à 450°C, la phase anatase (A) prédomine dans le film et des traces de Brookite (B) ont été également mises en évidence.

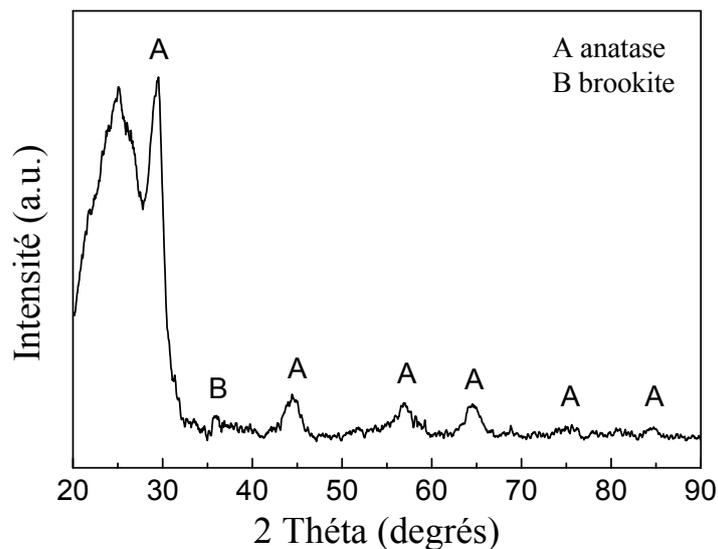


Figure III.4 : Diffractogramme d'une couche mince de TiO₂ préparée par sol gel/dip coating.

Le signal aux bas angles centrée sur la valeur angulaire de $2\theta=25^\circ$ est liée au caractère amorphe du substrat (verre borosilicaté). Il convient de noter également que les pics de diffraction correspondant à l'anatase sont relativement larges ce qui est en bon accord avec la taille nanométrique des grains observée par AFM.

III. Etude de la dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique

III.1 Suivi de la réaction de photodégradation par spectrométrie IR-TF

L'AS a été déposé sur la surface du film de TiO₂ par trempage tirage à partir d'une solution méthanolique d'AS selon le protocole décrit au chapitre 2. Dans ce qui suit nous étudions la cinétique de dégradation photocatalytique du dépôt suivie par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

La dégradation photocatalytique de l'acide stéarique en fonction du temps d'exposition à la lumière ultraviolette UV se traduit sur le spectre d'absorbance IR par la diminution de l'intensité des pics à $2957,5\text{ cm}^{-1}$ et $2853,4\text{ cm}^{-1}$ (Fig. III.5). L'aire intégrée sous ces pics dans la région $2700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ est proportionnelle à la quantité d'acide stéarique présente sur la surface du catalyseur selon la loi de Beer-Lambert.

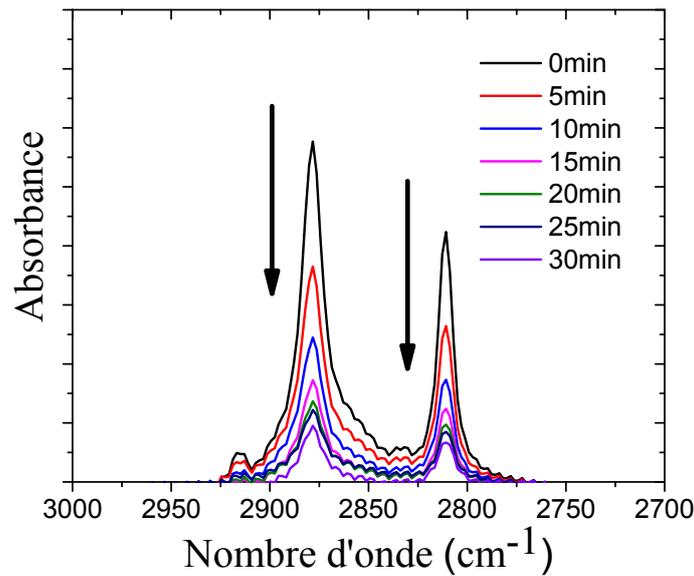


Figure III.5 : Spectres IR-TF de l'AS déposé sur une couche mince de TiO₂ en fonction du temps d'exposition à la lumière UV-visible.

La figure III.6 présente l'aire des pics d'absorption en fonction du temps d'exposition à la lumière UV-visible. L'évolution peut être ajustée par un modèle cinétique d'ordre apparent 1 (Sawunyama P., 1997) :

$$[AS]_t = [AS]_0 e^{-k_a t} \quad \text{Eq. III. 1}$$

Où $[AS]_0$ et $[AS]_t$ se sont les concentrations d'acide stéarique respectivement au temps 0 et t et k_a est la constante cinétique apparente. Les résultats de l'ajustement permis de déterminer une valeur de constante cinétique apparente (k_a) de $0,092 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ (avec $R^2 = 0,9997$).

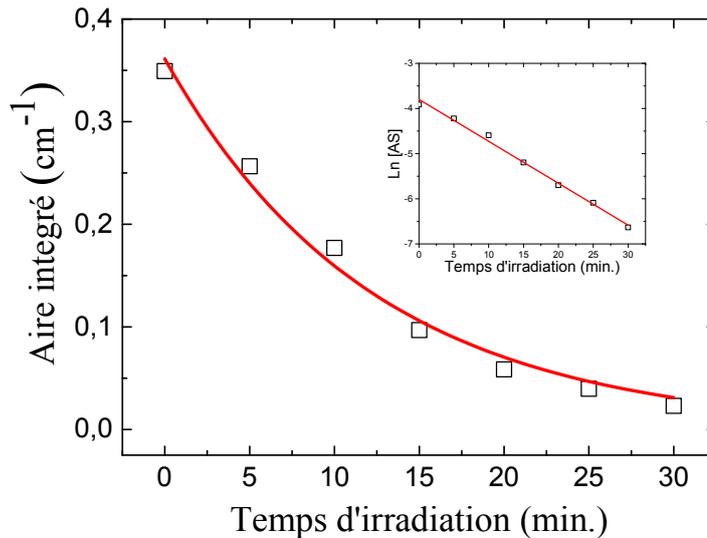


Figure III.6 : Evolution de l'aire sous les pics d'absorbance de l'AS déposé sur la surface du film de TiO₂ dans la région 2700 - 3000 cm⁻¹ en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV. La courbe en rouge correspond à un ajustement par une loi exponentielle décroissante (Eq. III.1). Le graphe en encart représente le logarithme népérien de l'aire sous les pics d'absorbance en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV.

Ceci est confirmé par l'évolution linéaire du logarithme népérien de l'aire sous les pics d'absorbance en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV. Cette évolution est en bon accord avec de nombreux résultats de la bibliographie (Tab. I.3, chapitre I).

III.2 Observation de la dégradation par microscopie optique en réflexion

III.2.1 Avant l'exposition à la lumière UV

La figure III.7 présente une image de la surface du film de TiO₂ sur laquelle a été déposé l'AS obtenue par microscopie optique en réflexion en champ clair.

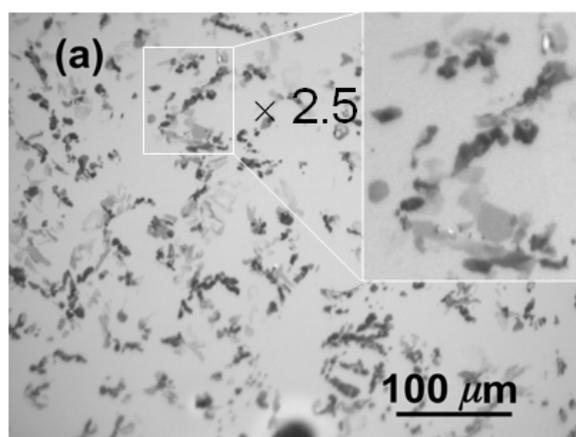


Figure III.7 : Image obtenue par microscopie optique en champ clair de la surface du film de TiO₂ sur laquelle a été déposé l'acide stéarique.

Le dépôt d'AS (Fig. III.7) se présente sous forme de micro-îlots de formes irrégulières, plus ou moins allongées et de tailles variant de quelques μm à plusieurs dizaines de μm . Leur forme irrégulière suggère que ces îlots sont faiblement cristallisés voire amorphes. Ceci a été vérifié par diffractométrie de rayons X. La figure III.8 présente un diffractogramme de rayons X représentatif du dépôt d'AS sur la couche mince de TiO_2 . Des pics de faible intensité attribués essentiellement au polymorphe C de l'acide stéarique sont observés sur le diffractogramme révélant la présence de microcristaux et/ou d'îlots partiellement cristallisés.

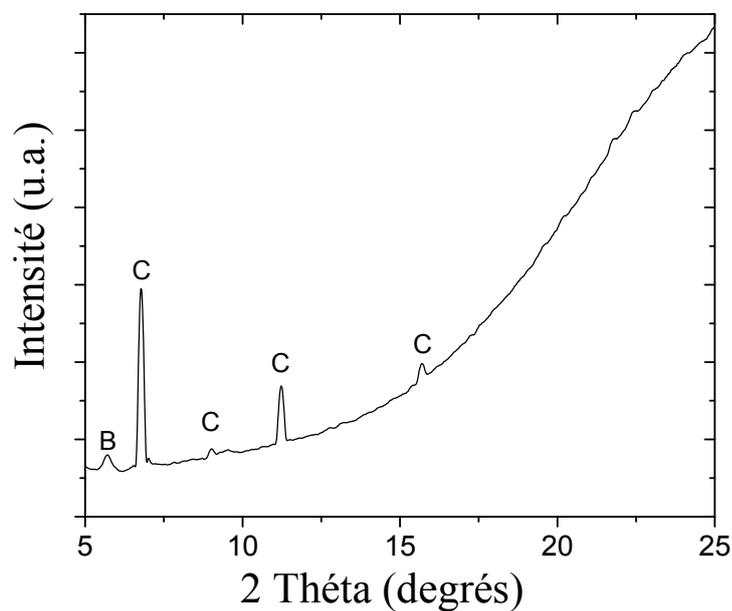


Figure III.8 : Diffractogramme du dépôt d'AS sur une couche mince de TiO_2 .

En microscopie en champ clair, le contraste est principalement lié aux différences d'absorption (et/ou de diffusion) de la lumière d'un point à un autre de l'échantillon. Le contraste est donc lié à l'atténuation du faisceau incident par absorption/diffusion qui elle-même est liée à l'épaisseur des îlots.

Afin de mettre en évidence le lien entre le niveau de gris des micrographies et l'épaisseur des îlots, une image AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ (Fig. III.9(a)) des îlots d'AS a été comparée à une micrographie de la même zone (Fig. III.9(b)).

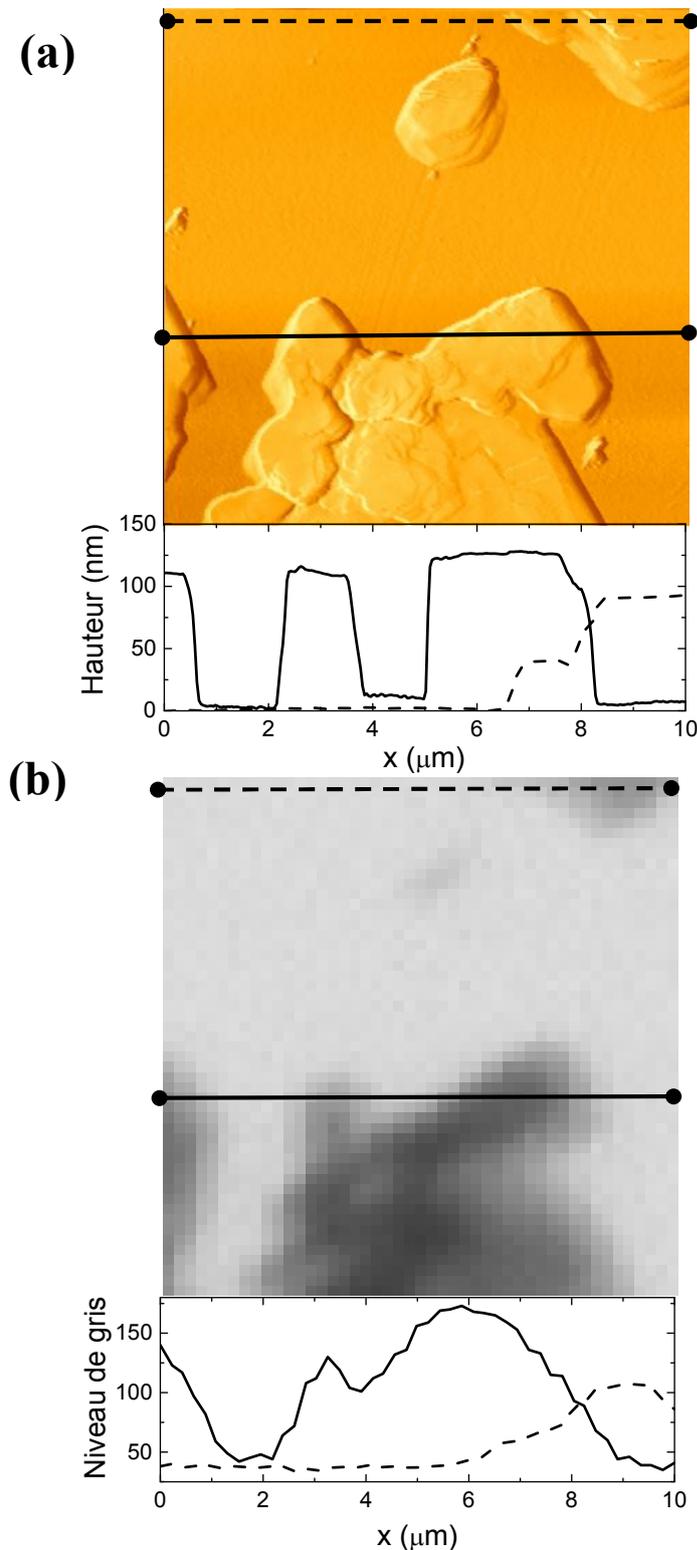


Figure III.9 : (a) Image AFM, 10μm x 10μm d'îlots d'AS déposés sur la surface du film de TiO₂ avec deux profils de hauteur le long des lignes horizontales sur l'image (b) Image de la microscopie optique de la même zone avec deux profils en niveau de gris inversé correspondant aux deux lignes horizontales (pointillée et pleine).

L'image AFM révèle que les îlots d'AS présentent des bords irréguliers et des terrasses de hauteurs comprises typiquement entre 25 nm et 120 nm. En raison de la résolution limitée du microscope, ces terrasses apparaissent comme des dômes sur les profils associés de l'image de microscopie optique (Fig.III.9(b)). Il apparaît néanmoins une corrélation claire entre le niveau de gris inversé de l'image de microscopie optique et les hauteurs des îlots mesurés par AFM. Ceci confirme bien l'hypothèse proposé précédemment.

En microscopie par réflexion, le contraste de l'image est lié à l'atténuation de la lumière incidente après réflexion par absorption et/ou diffusion. Dans l'absolu, le lien entre les niveaux de gris et l'épaisseur est décrit par la loi de Beer-Lambert. Cependant, les traitements d'optimisation (par défaut) de l'équilibre des niveaux de gris (contraste, brillance) de l'image rendent le lien physique entre les niveaux de gris et la hauteur des îlots non trivial. La hauteur des îlots a été mesurée en comparant des hauteurs des îlots mesurés par AFM (sur l'image AFM de la figure III.9(a)) aux niveaux de gris inversés des mêmes îlots de l'image de microscopie optique de la figure III.9(b).

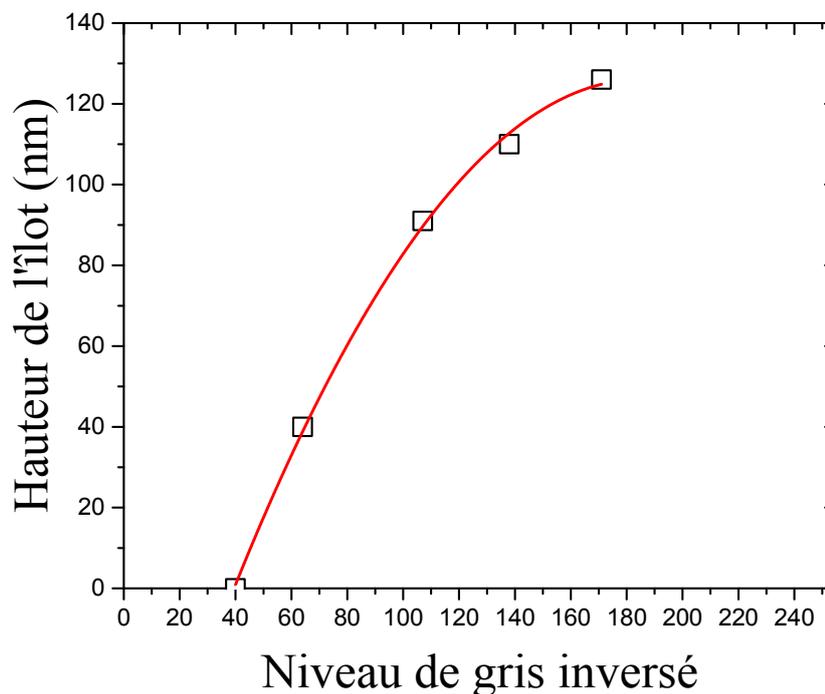


Figure III.10 : Relation entre le niveau de gris inversé des images de microscopie optique et la hauteur des îlots mesurée par AFM. La courbe en rouge correspond à ajustement polynomial de l'évolution.

Une corrélation entre les niveaux de gris inversé de l'image de microscopie optique et les hauteurs des îlots mesurées par AFM a été ainsi établie. La figure III.10 montre cette

corrélation qui a été ajustée par une loi polynomiale (courbe rouge). Il convient de relever que le niveau de gris correspondant à la surface du film de TiO_2 c'est-à-dire le fond de l'image est de 40, valeur commune à toutes les images.

Nous avons classé arbitrairement la population des îlots en 3 catégories: les îlots noirs, les îlots gris foncé et les îlots gris clair correspondant respectivement à des niveaux de gris inversés supérieur à 150, entre 100 et 150 et inférieur à 100, respectivement. Selon les mesures AFM (Fig. III.9(a)), les îlots gris foncés présentent des hauteurs de l'ordre de 120 nm. Les îlots gris correspondent à des hauteurs comprises de 90 nm en moyenne et les plus pâles ont des hauteurs autour de 60 nm. Plusieurs autres mesures AFM effectuées sur différentes zones de l'échantillon ont montré que les hauteurs des îlots ne dépassaient guère 150 nm.

Les îlots gris foncé représentent une couverture de surface environ 13% de la surface totale du film. La surface totale occupée par les îlots d'AS (Fig. III.7) représente environ 20% de la surface totale du film.

III.2.2 Après l'exposition à la lumière UV

La Figure III.11(a) – (f) présente des images de microscopie optique des îlots d'AS avant exposition (Fig. III.11(a)) et après des durées d'exposition à la lumière UV de 5 (Fig. III.11(b)) à 25 min (Fig. III.11(f)).

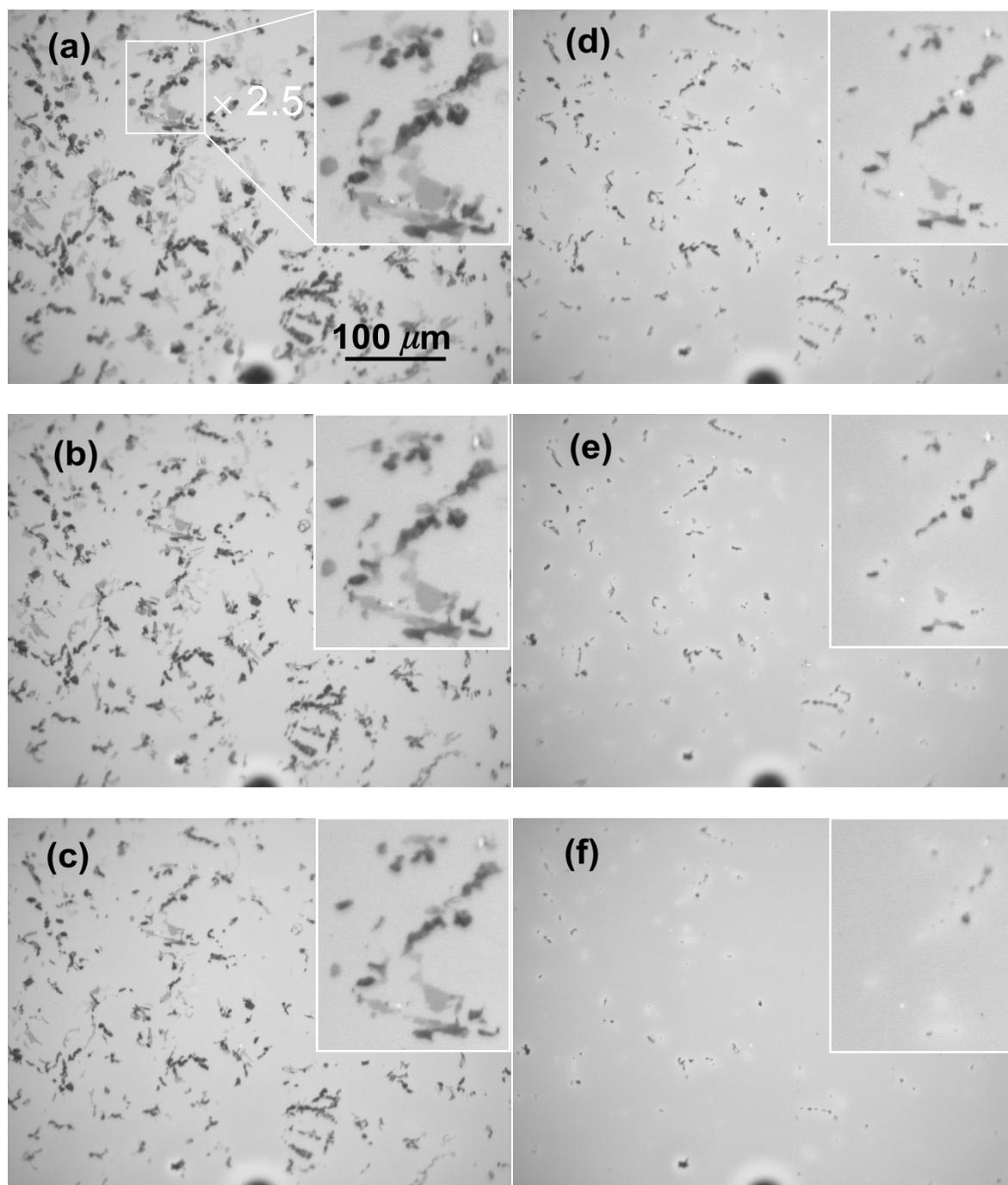


Figure III.11 : Images de microscopie optique des îlots d'AS déposés sur un film de TiO_2 (a) avant et après (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min et (f) 25 min d'exposition à la lumière UV.

Lorsque ces îlots sont exposés à la lumière UV, leur taille diminue graduellement en fonction de la durée d'exposition des bords vers le centre. Il apparaît également que les îlots gris clairs

disparaissent plus rapidement que les îlots les plus foncés. Après 15 min. d'exposition (Fig. III.11(d)), seuls subsistent les îlots les plus foncés qui disparaissent à leur tour après 25 min d'irradiation (Fig. III.11(f)). Il convient de remarquer également que le niveau de gris d'un îlot individuel est conservé au cours du processus de décomposition ce qui suppose que le bord de l'îlot est le siège de la réaction photocatalytique.

III.2.3 Cinétique de dégradation d'un îlot individuel

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la cinétique de dégradation des îlots pris individuellement, une étude systématique de leur vitesse de disparition en fonction de leur hauteur et de leur taille a été entreprise.

La figure III.12 présente des images de 3 îlots de hauteurs différentes (niveau de gris différents) et d'aires initiales (a_{i0}) comparables après différentes durées d'expositions aux radiations UV. Leurs hauteurs h qui ont été estimées à l'aide de l'évolution de la figure III.9 sont de 60, 90 et 120 nm.

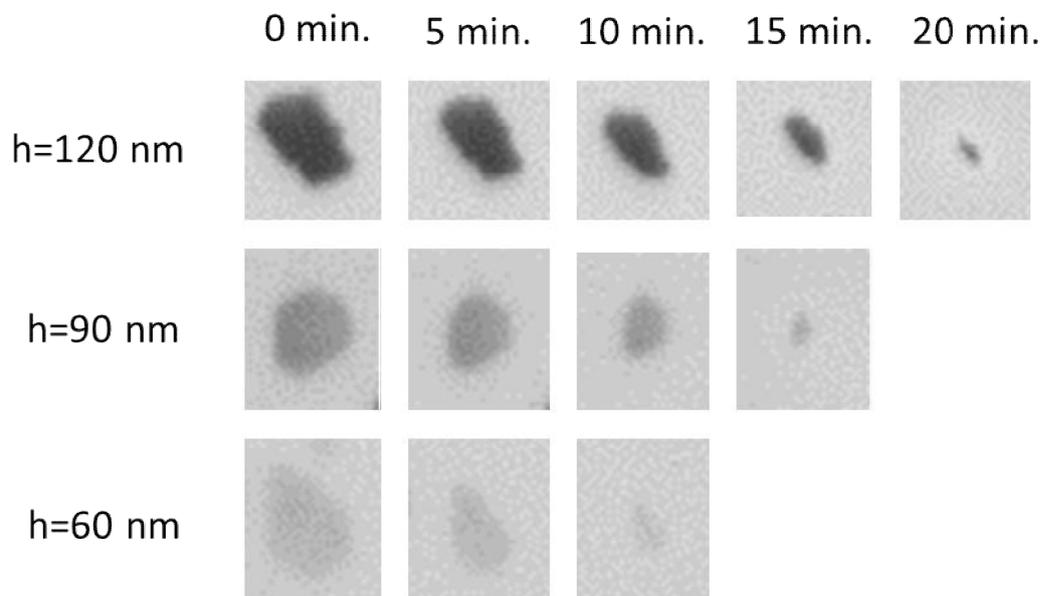


Figure III.12 : Images de microscopie optique montrant l'évolution de l'aire de trois îlots de hauteurs $h=120$ nm, 90 nm et 60 nm (b) en fonction du temps d'exposition à la lumière UV.

Ces images montrent clairement que la durée de vie d'un îlot exposé à la lumière UV est étroitement liée à sa hauteur. Elles confirment également que le niveau de gris (ou la hauteur) de l'îlot est conservé tout au long du processus de dégradation. Ces observations suggèrent que les bords des îlots sont le siège de la réaction de dégradation photocatalytique.

La figure III.13 montre l'évolution de l'aire de ces 3 îlots en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.

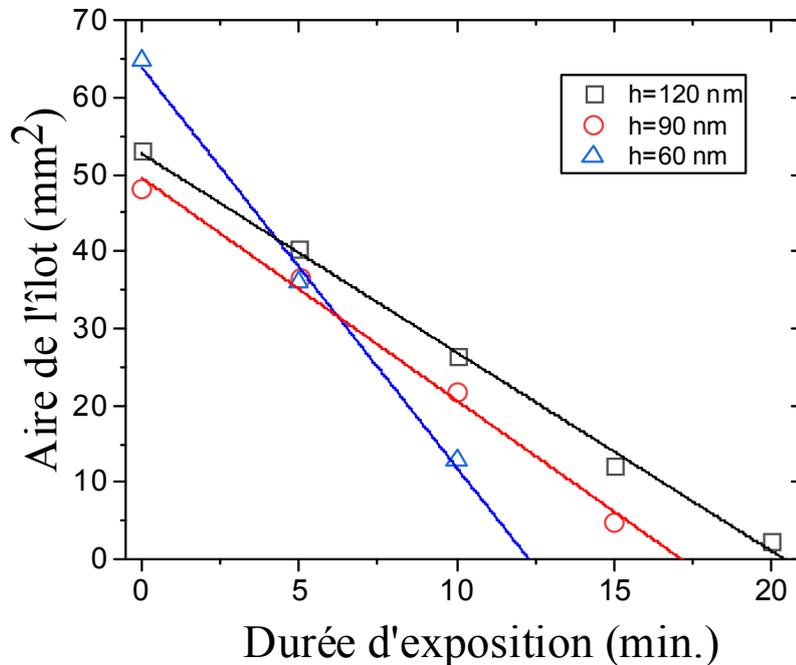


Figure III.13 : Evolution de la surface des 3 îlots d'épaisseur 60, 90 et 120 nm en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. Les droites correspondent à un ajustement linéaire des points expérimentaux.

Tableau III.1 : Résultats de l'ajustement linéaire de l'évolution des aires des 3 îlots.

Hauteur h (nm)	Aire initiale a_{i0} (μm^2)	Pente ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	Coefficient de corrélacion R^2
60	63.9	-5.20	0.996
90	49.57	-2.89	0.993
120	52.72	-2.58	0.996

Ces évolutions sont bien ajustées par des lois linéaires avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99 (Tab. III.1). Ainsi, la diminution de l'aire a_i d'un îlot isolé i peut être convenablement décrite par une loi cinétique d'ordre 0 dont la constante cinétique k_i de photodégradation est étroitement liée à la hauteur h de l'îlot. L'évolution de la constante cinétique k_i en fonction de la hauteur h_i d'un l'îlot est présentée à la figure III.14.

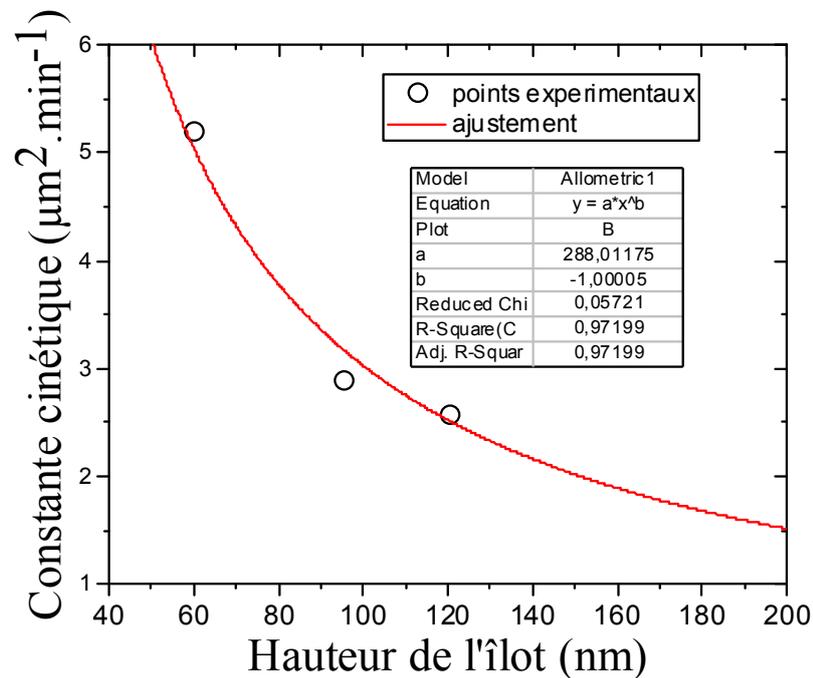


Figure III.14 : Evolution de la constante cinétique k_i en fonction de l'épaisseur de l'îlot.

Compte tenu du fait que la constante cinétique k_i de dégradation photocatalytique d'un îlot i est d'autant plus grande que la hauteur de l'îlot est faible, son évolution en fonction de sa hauteur h_i peut être décrite par la loi :

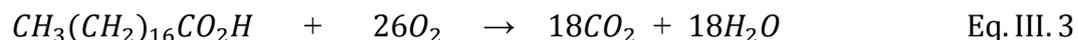
$$k_i(h_i) = \frac{288}{h_i} \quad \text{Eq. III. 2}$$

Le choix de la fonction d'ajustement est basé sur l'hypothèse que la constante de vitesse tend vers l'infini lorsque la hauteur de l'îlot tend vers 0 et vers 0 lorsque la hauteur tend vers l'infini. Ceci reste une approximation car en réalité, l'épaisseur la plus faible d'un îlot correspondrait à une couche d'AS qui de l'ordre de 2.5 nm à laquelle correspondrait une constante cinétique finie de l'ordre de $100 \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

IV. Modélisation de la cinétique de dégradation des îlots d'acide stéarique

IV.1 Description du modèle cinétique – notion de cinétique « déguisée »

La réaction de dégradation photocatalytique d'acide stéarique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$) en présence de dioxygène peut être décrite par la réaction suivante ((Paz Y., 1997), (Mills A., 2003) et (Mills A., 2006)).



Cette réaction ne peut se dérouler que sous lumière UV et en présence d'oxygène. La dégradation de l'AS peut être le résultat d'une réaction directe des molécules avec des électrons/trous photogénérés et/ou de la photo-oxydation via des espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyles. Ces derniers se sont les produits de la réaction impliquant l'adsorption des espèces telles que l'eau et le dioxygène sur la surface de TiO_2 . Le mécanisme de dégradation de base est bien décrit par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Cependant, dans ce cas, les réactifs sont supposés répartir au hasard sur toute la surface du photocatalyseur. Quand l'un des réactifs (par exemple ici l'AS) forme des îlots sur la surface de TiO_2 , la situation se diffère d'une manière significative et la cinétique de la réaction doit être fortement affectée. Dans ce cas, nous allons démontrer dans ce qui suit que la vitesse de la réaction dépend de la distribution initiale de l'AS déposé sur la surface ainsi que les interactions latérales des molécules réagissant aux bords de ces îlots. D'après la figure III.9, les hauteurs des îlots, mesurées par AFM, sont bien corrélées au niveau de gris des micrographes optiques. La figure III.12 présente un ensemble des micrographes optiques d'îlots présentant une distribution en taille (aire) relativement large ainsi qu'une distribution en hauteur (épaisseurs) liée aux niveaux de gris différents.

La cinétique de dégradation globale du dépôt d'acide stéarique mesurée par IR-TF présente un ordre apparent proche de 1. En revanche, la disparition d'un îlot individuel obéit à une cinétique d'ordre apparent. Pour concilier ces deux cinétiques, nous proposons un modèle dit de « cinétique déguisée » dont le principe est illustré à la figure III.15.

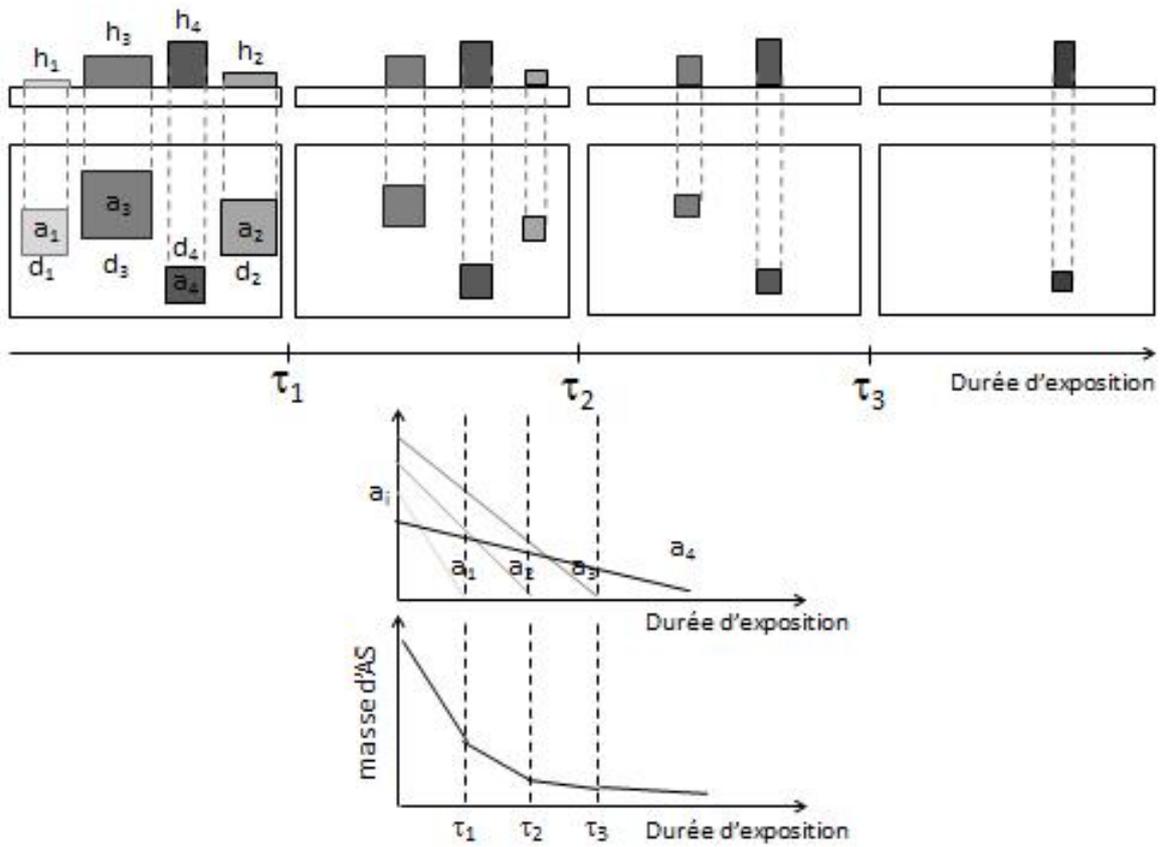


Figure III.15 : Schéma expliquant le lien entre la disparition des îlots et l'évolution globale de la masse d'acide stéarique telle que mesurée par spectrométrie IR-TF.

La figure III.15 schématise le lien existant entre la disparition selon une loi cinétique d'ordre apparent 0 de chaque îlot et l'évolution globale de la masse du dépôt d'acide stéarique selon une loi cinétique est d'ordre apparent 1 telle que mesurée par spectrométrie IR-TF. Ainsi, la cinétique de dégradation de la population d'îlots mesurée par spectrométrie IR-TF peut être interprétée comme la somme de la contribution de chaque îlot à la perte globale de masse d'AS. Au début du processus de dégradation tous les îlots contribuent à la perte de masse et au fur et à mesure de leur disparition après un temps τ_i , les plus petites et moins hauts en premier, de moins en moins d'îlots contribuent au changement de masse global de l'AS causant la concavité apparente de la courbe observée. La durée de vie d'un îlot est d'autant plus longue que son aire et sa hauteur sont grandes.

Chapitre III : Dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique amorphe déposés sur des couches minces continues d'anatase

Considérons un îlot de hauteur h (cm) uniforme et d'aire a (cm²), sa masse m (g) peut être exprimée par la relation :

$$m = \rho ha \quad \text{Eq. III. 4}$$

Où ρ est la masse volumique de l'acide stéarique (0.941 g.cm⁻³). Après une durée dt d'exposition à la lumière UV, la variation de masse $\frac{dm}{dt}$ d'un îlot est reliée à sa variation de surface a par la relation :

$$\frac{dm}{dt} = \rho h \left(\frac{da}{dt} \right) \quad \text{Eq. III. 5}$$

Puisque l'aire a d'un îlot de hauteur h est une fonction linéaire de la durée d'exposition à la lumière UV (Fig. III.13), il en est de même pour sa masse. Par conséquent, la dépendance de la vitesse de disparition d'un îlot d'aire a de hauteur h est décrit par :

$$-\frac{da}{dt} = k(h) \quad \text{Eq. III. 6}$$

La photodégradation d'un îlot individuel d'aire (\mathbf{a}_i) et de hauteur (\mathbf{h}_i) contribue à la perte de masse globale d'AS jusqu'à ce qu'il disparaisse totalement après un intervalle de temps τ_i . Sa vitesse de disparition est donc donnée par :

$$-\frac{da_i}{dt} = k_i(h_i) \quad \text{Eq. III. 7}$$

L'aire a_i d'un îlot isolé i d'aire initiale a_{i0} après une durée d'exposition t à la lumière UV peut alors être décrite par :

$$a_i(t) = -k_i t + a_{i0} \quad \text{Eq. III. 8}$$

La masse m_i d'un îlot isolé i de hauteur uniforme h_i et d'aire initiale a_{i0} après un temps d'exposition t à la lumière UV peut être donc décrite par une loi cinétique d'ordre 0 :

$$m_i(t) = \rho h_i (-k_i t + a_{i0}) \quad \text{Eq. III. 9}$$

La masse totale $m(t)$ d'un ensemble de n îlots après une durée d'exposition t à la lumière UV peut s'exprimer alors :

$$m(t) = \sum_{i=1}^n m_i(t) = \sum_{i=1}^n \rho h_i (-k_i t + a_{i0}) \quad \text{Eq. III. 10}$$

IV.2 Influence de la distribution initiale en taille et hauteur des îlots sur la perte de masse globale du dépôt

Afin de mettre en évidence, l'influence de la distribution initiale en taille et en hauteur (épaisseur) des îlots sur la cinétique de dégradation, l'évolution de la masse $m(t)$ d'AS, du fait de la dégradation photocatalytique, a été calculée selon l'équation III.10 pour différentes distributions initiales en taille et en hauteur d'îlots et ceci en fonction de la durée t d'exposition à lumière UV. Les calculs ont été systématiquement effectués en partant d'un échantillon de $n=500$ îlots supposés carrés, de taille (coté) initiale d_{i0} , d'aire initiale $a_{i0} = d_{i0}^2$ et de hauteur h_i . La constante cinétique k_i a été déterminée à partir de l'équation III.8 qui résulte des valeurs expérimentales.

IV.2.1 Cas N°1 : ensemble d'îlots monodisperses en aire et en hauteur

Dans le premier cas, le calcul a été effectué sur une population d'îlots présentant tous la même taille initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et la même hauteur h_i . La figure III.16 montre l'évolution de la masse totale calculée du dépôt en fonction du temps d'exposition pour plusieurs valeurs de h_i comprises entre 5 et 200 nm.

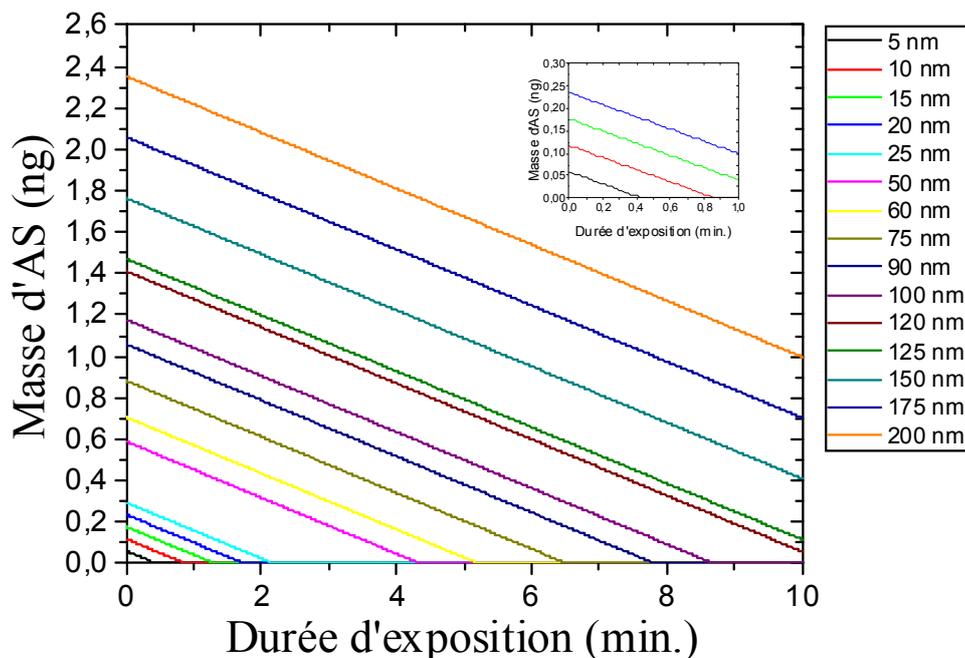


Figure III.16 : Evolution de la masse totale d'AS calculée pour une population de $n=500$ îlots

présentant la même taille initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et la même hauteur h_i en fonction du temps d'exposition pour plusieurs valeurs de h_i comprises entre 5 et 200 nm.

Les variations de masse du dépôt sont linéaires et quel que soit la hauteur h_i toutes des droites présentent le même coefficient directeur. Ces évolutions obéissent donc à une loi cinétique d'ordre apparent 0 avec la même constante cinétique. La variation de masse étant donc par définition constante, il en est donc de même du volume. Le fait que la vitesse de disparition d'un îlot est d'autant plus rapide que sa hauteur est faible traduit donc le fait que la variation de volume est constante.

IV.2.2 Cas N°2 : ensemble d'îlots monodisperse en hauteur et présentant une distribution en taille

Dans ce deuxième cas, la population est constituée d'îlots de hauteur h_i uniforme et de taille initiale variant selon une distribution gaussienne de valeur moyenne initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et d'écart type $s_d=2\mu m$. La figure III.17 présente l'évolution de la masse globale du dépôt calculée en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV pour plusieurs valeurs de h_i comprises entre 5 et 200 nm.

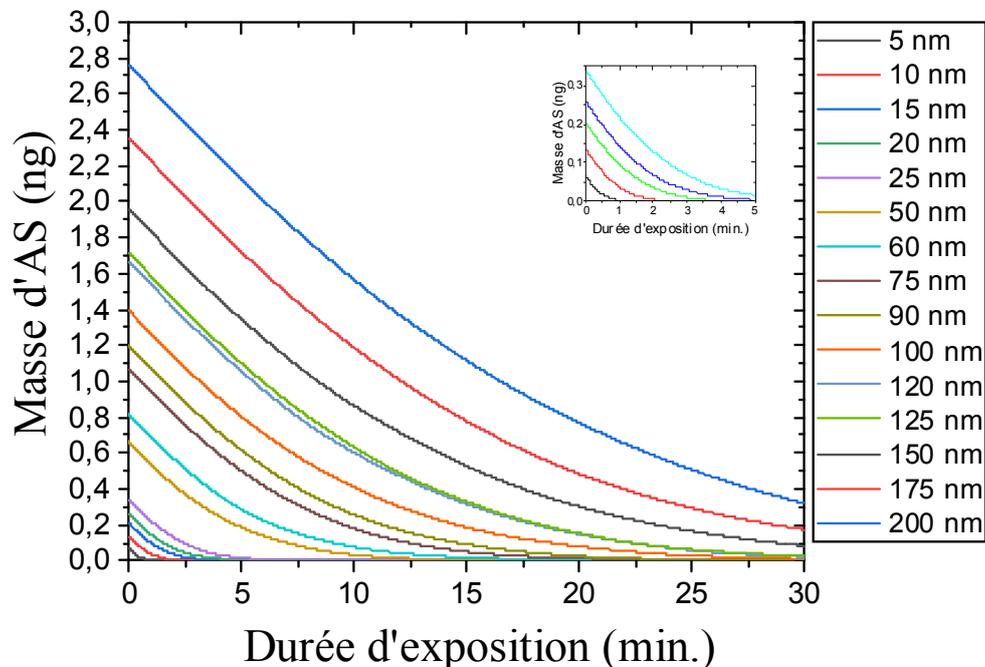


Figure III.17 : Evolution de la masse d'une population d'îlots de taille d_i selon une distribution gaussienne de valeur moyenne initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ et d'écart type $s_d=2\mu m$ et de

hauteur fixe en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV pour plusieurs valeur de hauteur comprise entre 5 et 200 nm.

Les évolutions présentent une partie linéaire durant les premiers instants d'exposition à la lumière UV. La pente, très élevée au début, diminue progressivement donnant lieu à l'apparition d'une concavité dans l'évolution. Au début, tous les îlots contribuent à la perte de masse expliquant la pente élevée et au fur et à mesure de leur disparition, de moins en moins d'îlots contribuent au changement de masse global de l'AS causant la concavité observée. La durée de vie d'un îlot est d'autant plus longue que sa taille initiale d_{i0} est grande. Ainsi, après une longue durée d'exposition seuls les îlots de taille initiale les plus grandes contribuent encore à la perte de masse globale.

IV.2.3 Cas N°3 : ensemble d'îlots de tailles identiques présentant une distribution polymodale de hauteur d'îlots

Dans le 3^{ème} cas, une population d'îlots de taille initiale identique $d_{i0} = 5 \mu m$ est considérée avec des distributions en hauteur h_i polymodales de 2 à 8 modes présentant des effectifs égaux.

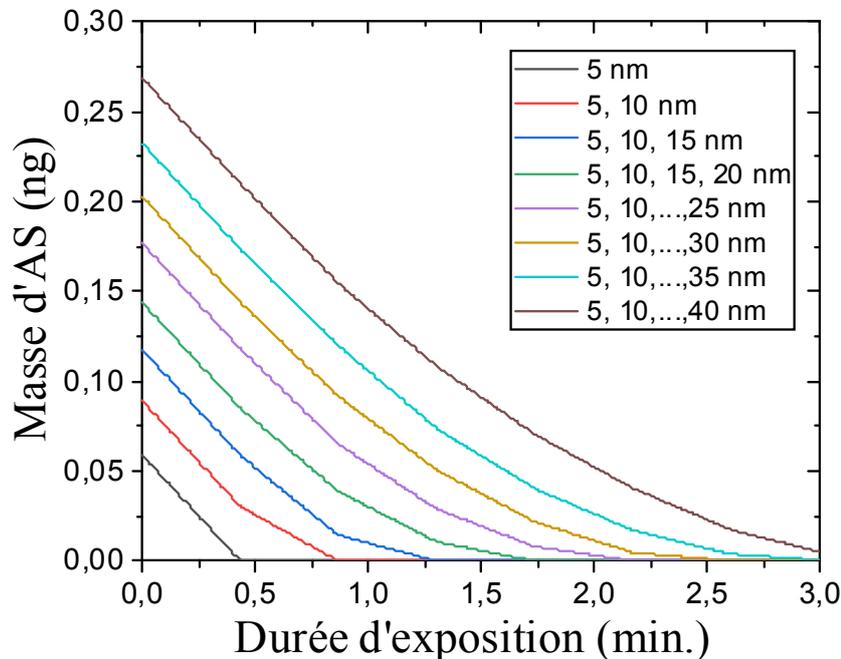


Figure III.18 : Evolution de la masse d'une population d'îlots présentant la même taille initiale $d_{i0} = 5 \mu m$ avec une distribution de hauteurs polymodale en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.

L'évolution correspondant à une distribution monomodale de hauteur 5 nm et correspondant au cas N°1 est représentée à titre comparatif. Les évolutions de la masse globale d'AS dans le cas de distributions polymodales en hauteurs se traduisent par des successions de tronçons linéaires dont les pentes diminuent avec la durée d'exposition à la lumière UV. Le nombre de tronçon est égal au nombre de mode de la distribution. Là encore, au début, tous les îlots contribuent à la perte de masse d'AS expliquant la pente élevée du premier tronçon. Dans le cas, d'une distribution bimodale, la pente du premier tronçon résulte de la dégradation simultanée des deux modes (5 et 10 nm) et dans le deuxième tronçon seul le deuxième mode (10 nm) contribue encore à la perte de masse d'AS expliquant la rupture de pente. Dans le cas décrit où tous les îlots ont la même taille initiale, la durée de vie d'un îlot est d'autant plus longue que sa hauteur h_i est grande. En conséquence de quoi, le dernier tronçon correspondrait donc à la dégradation du mode correspondant à la hauteur la plus élevée.

IV.3 Application du modèle à nos résultats

Le modèle a été appliqué à nos résultats expérimentaux afin de concilier les cinétiques de disparitions des îlots pris individuellement aux résultats globaux obtenus par spectrométrie IR-TF. Le problème s'apparente à la fois aux cas N°2 et N°3 décrits précédemment. Comme cela a été précédemment mentionné, la population des îlots a été classée en 3 catégories : les îlots noirs, les îlots gris foncé et les îlots gris clair correspondant respectivement à des hauteurs de l'ordre de 120, 90 et 60 nm. La distribution en hauteur est supposé ici trimodale et celle en aire des îlots de chaque catégorie a été déterminée par traitement de l'image de la figure III.7 en adaptant le seuillage à chaque catégorie d'îlot. La figure III.19 présente les images binarisées de chacune des catégories ainsi que leur distribution en aire initiale (en taille initiale) selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

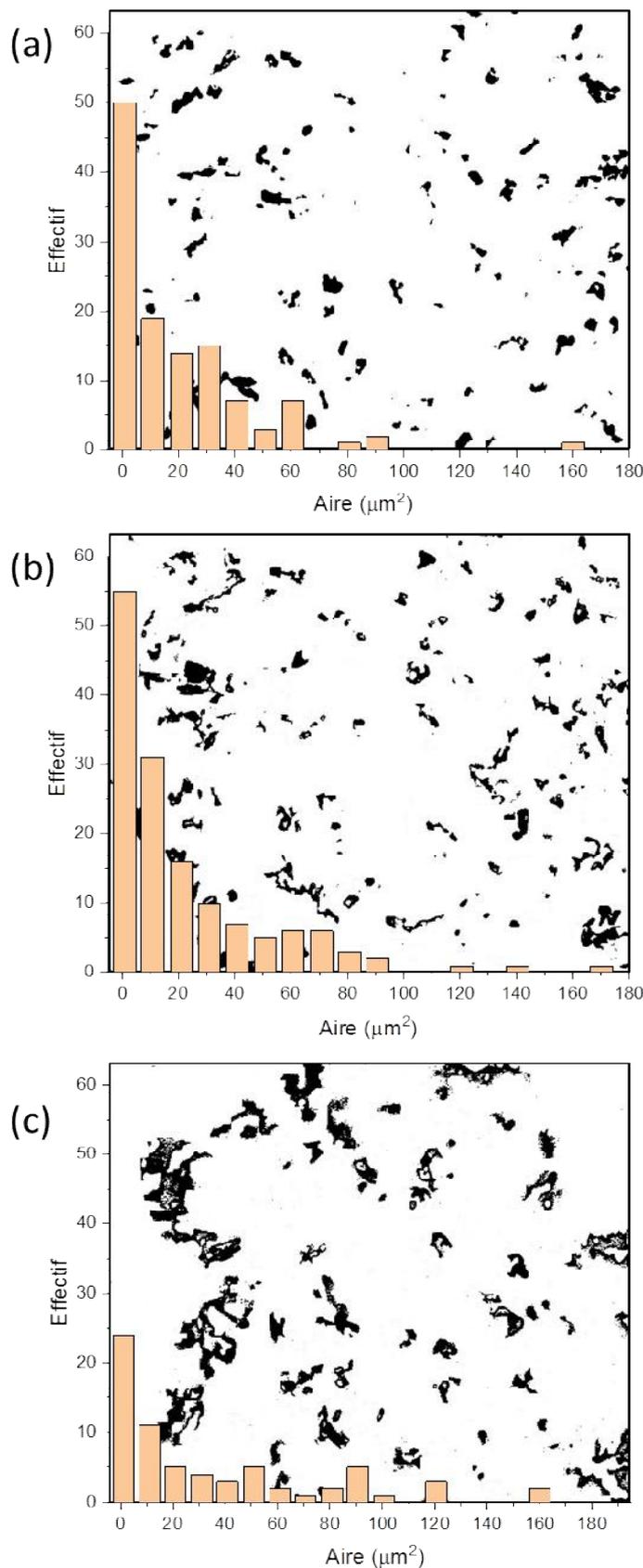


Figure III.19 : Images binarisées de la population d'îlots de hauteur moyenne $h=120$ nm (a), 90 nm (b) et 60 nm (c) ainsi que leur distribution en aire.

Seuls les îlots d'aire supérieure à $1 \mu\text{m}^2$ ont été pris en compte afin d'éliminer les artéfacts liés au bruit de fond de l'image. Il convient également de préciser que le faible contraste des îlots de hauteur 60 nm a nécessité un traitement de fond de l'image visant à limiter les variations de contraste. Les 3 catégories d'îlots présentent des distributions similaires avec des effectifs qui présentent une décroissance exponentielle. Plus de 95 % des îlots ont des aires inférieures à $100 \mu\text{m}^2$.

Dans un premiers temps, l'évolution de la masse d'AS en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV pour chacune des 3 populations d'îlots a été calculée séparément à partir des distributions présentées à la figure III.19. Ce problème est analogue au cas N°2 qui traite d'une population d'îlots de même hauteur et présentant une distribution en aire. Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.20.

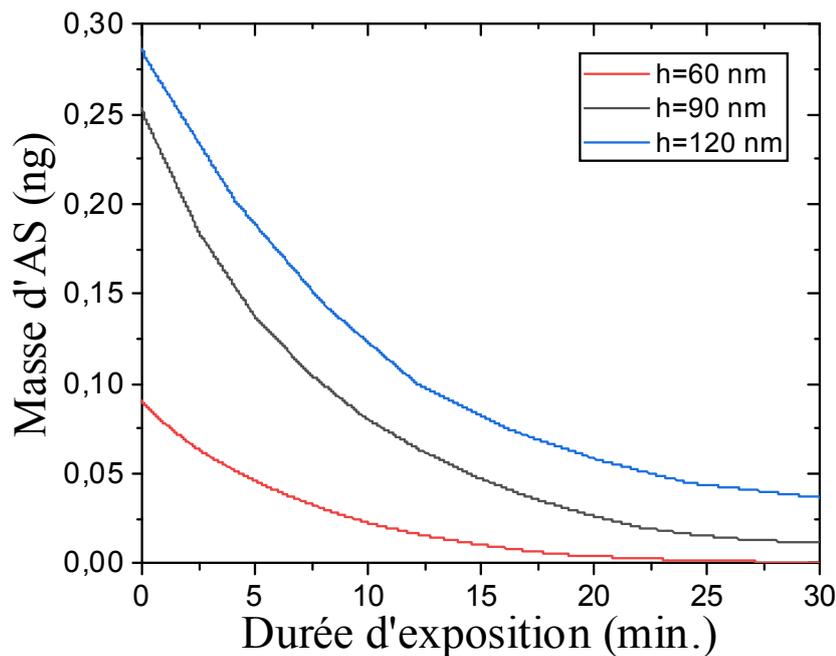


Figure III.20 : Evolution de la masse d'AS en fonction du temps d'exposition les populations d'îlots de hauteur $h= 60, 90$ et 120 nm simulée à partir de leurs distributions en aire.

Comme dans le cas N°2, les évolutions obtenues présentent une partie linéaire au début de l'exposition avant de décroître de manière. L'évolution de la masse globale d'AS en fonction du temps d'exposition, présentée à la figure III.21(a), résulte de l'addition de ces 3 évolutions. Celle-ci est également bien décrite par une loi en exponentielle décroissante comme le montre

l'évolution linéaire du logarithme népérien de la masse. Ceci confirme donc que cette évolution obéit à une loi cinétique d'ordre apparent 1 comme cela a été précédemment suggéré. Il apparaît également que les îlots de hauteurs 90 et 120 nm contribuent grandement à l'évolution de la masse globale d'AS.

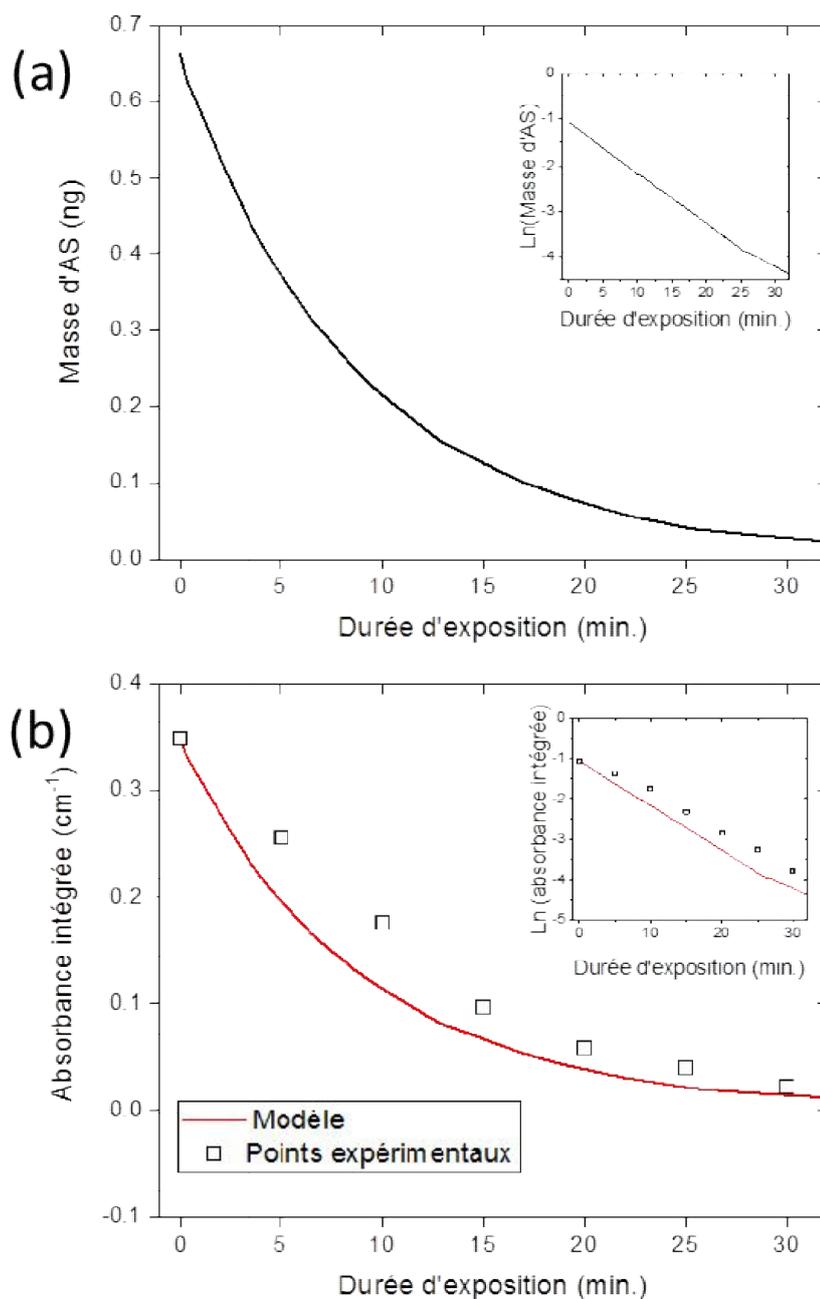


Figure III.21 : (a) Evolution de la masse globale calculée d'AS en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. (b) Evolution de l'aire sous les pics d'absorbance de l'AS déposé sur la surface du film de TiO_2 dans la région $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (points expérimentaux)

et absorbance calculé à partir de l'évolution de la masse (modèle) en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. Les graphes présentés dans le coin supérieurs droits des deux figures montrent l'évolution du logarithme népérien de la grandeur représentée en ordonnée en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.

Ainsi, la connaissance de l'évolution de la masse permet de calculer l'évolution de l'absorbance intégrée dans la région $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. Ceci en tenant compte du fait que cette grandeur évolue proportionnellement à la masse selon la loi de Beer-Lambert. Pour convertir la masse calculée (Fig. III.21(a)) en absorbance intégrée (Fig. III.21(b)), l'évolution de la masse a été multipliée par un facteur de normalisation f de valeur égale au rapport entre l'absorbance intégrée à $t=0$ ($A(t=0)=0.349$) et la masse globale d'AS calculée à $t=0$ ($m(t=0)=0.662\text{ng}$) soit $f=0.527$.

L'évolution de l'absorbance intégrée calculée (modèle) décrit de manière très satisfaisante le comportement global de l'absorbance intégrée mesurée par spectrométrie IR-TF. Les évolutions des logarithmes népériens de ces deux grandeurs (Fig. III.21(b)) sont linéaires et présentent des coefficients directeurs très proches de valeurs respectives -0.100 et $-0.093 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Il convient de noter cependant que les valeurs calculées sous-estiment les valeurs mesurées et plus particulièrement aux premiers instants de l'exposition. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cet écart. La première raison est liée aux incertitudes de mesures de l'aire des îlots, elles-mêmes étroitement liées à la résolution du microscope et au traitement d'image. La figure III.9 montre bien que la taille des îlots apparaît légèrement plus faible sur les images de microscopie optique par rapport à celles obtenues en AFM en raison des limites de résolution du microscope. D'autre part, compte tenu du fait que le niveau de gris est corrélé à la hauteur, il est fort probable qu'une partie des îlots de faible hauteur ($< 60 \text{ nm}$) ne soit pas pris en compte au cours de l'opération de seuillage. Ceci justifierait les écarts plus élevés observés entre les absorbances calculées et mesurées dans les premiers instants de l'exposition.

Il convient également d'ajouter que le modèle proposé suppose que les îlots de différentes tailles et hauteurs sont isolés les uns des autres. Les images de microscopie optique (Fig. III.11) montrent cependant qu'il existe de nombreuses connections entre les îlots de différentes tailles et hauteurs qui doivent avoir une influence sur la vitesse de dégradation d'un îlot.

V. Conclusion

Nous avons étudié la cinétique de la réaction de photodégradation de l'acide stéarique déposé sur des couches minces de TiO_2 sous exposition à la lumière ultraviolette. Nous avons montré que la vitesse de disparition de l'AS telle que mesurée par IR-TF, en fonction du temps d'exposition à la lumière ultraviolette obéissait à une loi cinétique d'ordre apparent 1 par rapport à la masse d'AS. La microscopie optique en champ clair, a révélé que les dépôts d'AS se présentent sous forme d'îlots microscopiques de hauteurs et de tailles variables dont la vitesse de dégradation obéit à une loi cinétique d'ordre apparent 0. Le modèle cinétique proposé permet de réconcilier ces deux aspects, au premier abord, contradictoires. Ce modèle démontre en outre le lien existant entre la vitesse de dégradation de population d'îlots et la distribution initiale de taille des îlots.

Chapitre III : Dégradation photocatalytique d'îlots d'acide stéarique amorphe déposés sur des couches minces continues d'anatase

Chapitre IV :
Cinétique de photodégradation
de microcristaux d'acide stéarique déposés
sur des couches minces hétérogènes
anatase/TiO₂ amorphe

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la dégradation d'îlots d'acide stéarique cristallisés déposés sur une surface de dioxyde de titane amorphe sur laquelle ont été dispersés des microdomaines d'anatase. Cette étude vise en premier lieu à appréhender le rôle des espèces actives photogénérées dans le processus de dégradation photocatalytique de dépôts discrets. Elle s'inspire de l'approche expérimentale du groupe de Paz ((Haick H., 2001), (Zemel E., 2002) et (Haick H., 2003)) qui consiste à disposer sur la même surface, le photocatalyseur physiquement séparé des molécules. Il s'agit donc d'élaborer des couches minces de photocatalyseur associant sur la même surface des zones photoactives restreintes plus ou moins organisées et des zones inactives. Le second objectif de cette étude vise à mettre en évidence l'influence de l'orientation des molécules d'acide stéarique sur la vitesse de la réaction photocatalytique. L'orientation des molécules, inhérente à la structure du cristal, est étroitement aux directions des plans cristallographiques du cristal. Ainsi, la connaissance de la structure cristallographique permet d'appréhender à l'échelle microscopique des phénomènes qui trouvent leurs origines à l'échelle moléculaire. Cette étude est menée à l'aide de la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel qui permet de mettre en évidence les bords des objets observés tout en offrant une résolution élevée qui permet d'observer des objets jusqu'à des échelles submicrométriques.

I. Elaboration des couches minces hétérogènes anatase/TiO₂ amorphe

I.1 Objectifs

L'objectif à atteindre est la préparation d'un sol dans le but d'obtenir des films amorphes de TiO₂ sur lesquels sont dispersés des microdomaines d'anatase. Le protocole de préparation du sol adapté à cet objectif est tout d'abord résumé. Nous y présentons également les conditions de dépôt et les paramètres de séchage afin d'obtenir la morphologie et la structure désirés par trempage/tirage.

I.2 Formulation et préparation de sol

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO₂ répondant à l'objectif fixé a été préparé selon une procédure proposée par Bahtat dans le cadre de ses travaux de thèse (Bahtat, 1992).

Chapitre IV : Cinétique de photodégradation de microcristaux d'acide stéarique déposés sur des couches minces hétérogènes anatase/TiO₂ amorphe

Elle est justifiée également par les travaux de Pagáčová et al. (**Pagáčová J., 2014**) qui ont démontré l'influence de la morphologie et la structure de couches minces sol-gel de dioxyde de titane. Le montage utilisé lors de la synthèse du sol par la méthode sol-gel est schématisé dans la figure IV.1.

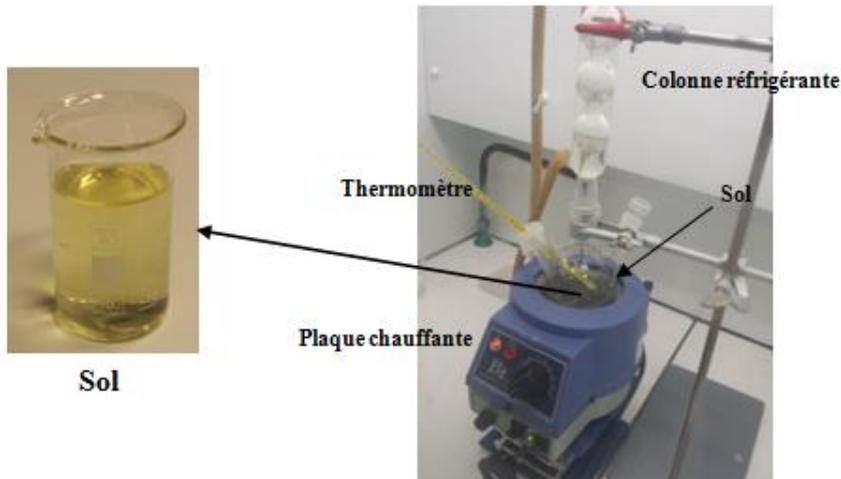


Figure IV.1: Montage utilisé pour la préparation du sol.

Le schéma des étapes du protocole de préparation du sol est présenté par la figure IV.2.

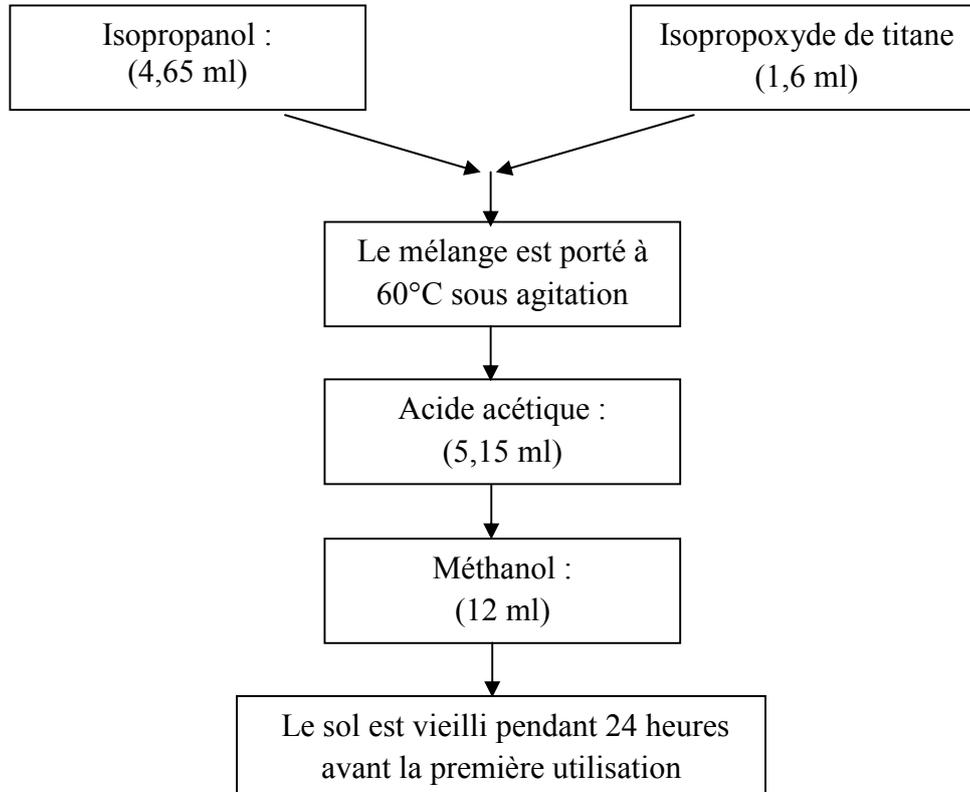


Figure IV.2 : Etapes du protocole de préparation du sol.

Il en résulte, d'après la figure IV.1, une solution transparente de couleur jaunâtre et de faible viscosité. La solution a été finalement vieillie pendant 24 heures à 60 °C sous agitation. Cette phase de vieillissement est primordiale pour la croissance de nanoparticules de TiO₂.

I.3 Dépôt par trempage tirage et traitement thermique

La faible viscosité de la solution permet l'obtention d'une couche mince d'aspect homogène et très transparente. L'épaisseur du sol déposé sur le substrat étant inversement proportionnelle à sa viscosité, l'obtention d'une couche mince d'épaisseur suffisante nécessite de répéter un certain nombre de fois la procédure de trempage tirage. L'obtention d'un film de l'ordre de 50 à 100 nm a nécessité 8 séquences de trempage-tirage. Le film obtenu est ensuite séché à 100°C pendant 15 minutes avant d'être recuit à 450°C sous air pendant 2 heures. L'ensemble des étapes de la procédure d'élaboration des films de TiO₂ par voie sol-gel est schématisé à la figure IV.3.

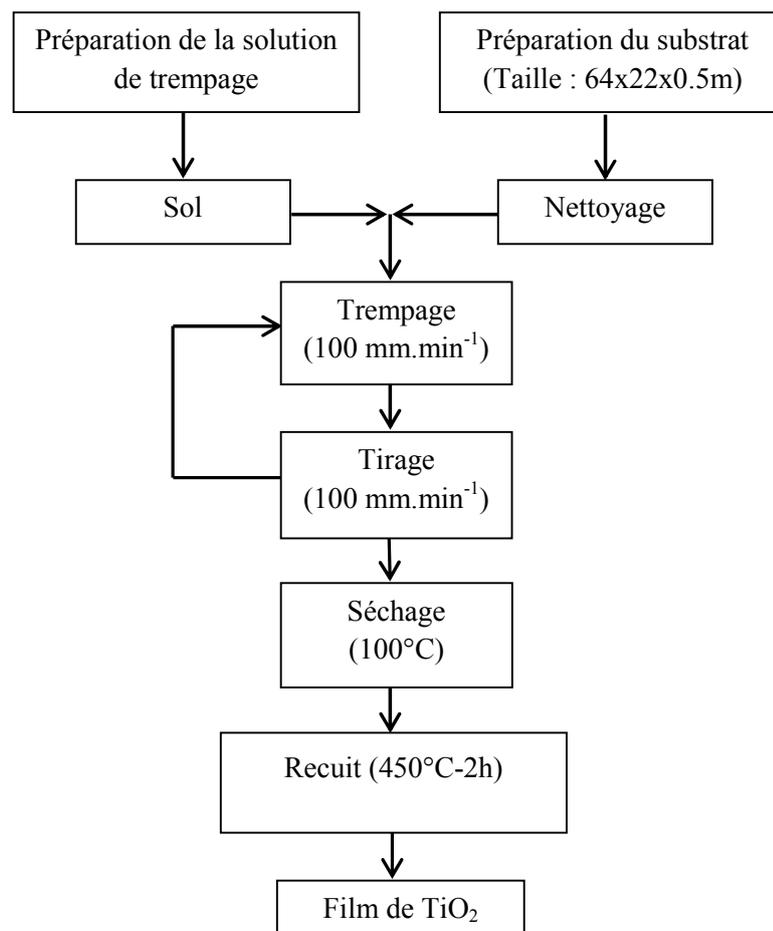


Figure IV.3 : Les différentes étapes de préparation des couches minces de TiO₂.

II. Caractérisation des couches minces obtenues

Après le recuit, les propriétés morphologiques et structurales des films minces de TiO₂ élaborés par la méthode sol-gel et déposé par trempage/tirage dans des conditions optimales ($T = 450^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures et $40 < \% \text{HR} < 60$) ont été déterminées.

II.1 Caractérisation morphologique

Les couches minces de TiO₂ recuites à 450°C pendant 2 heures ont été dans un premier temps observées par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire (DIC-C) et analysées par microscopie à force atomique (AFM).

II.1.1 Microscopie optique

La figure IV.4 présente une image de microscopie optique DIC-C représentative de la surface de la couche mince de TiO₂. La surface de film montre une distribution de points noirs (cercles rouges) entourés par des auréoles blanches sur un fond homogène. Ces points sont uniformément répartis sur la surface du film. Leur diamètre varie de quelques centaines de nanomètres à environ un micromètre. A l'exception de ces points noirs, le reste de la surface apparaît sans relief à cette échelle.

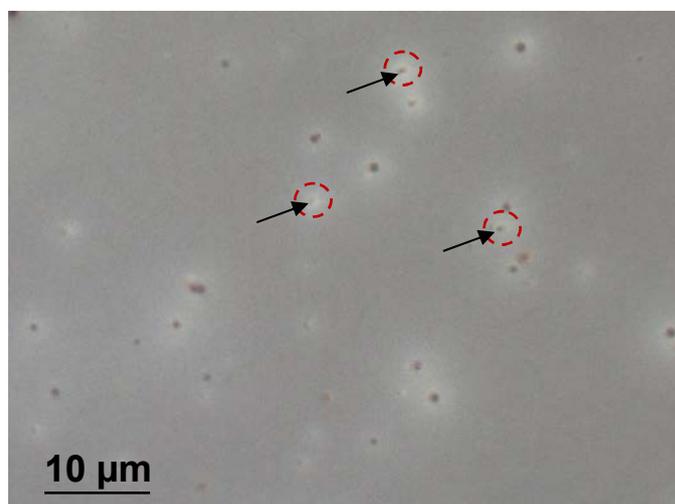


Figure IV.4 : Image de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire (DIC-C) de la surface de TiO₂ préparé par sol-gel/dip-coating calciné à 450°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

II.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Pour mieux saisir l'origine des points noirs observés par microscopie optique et mettre en évidence l'effet de la température de recuit sur la morphologie de la surface du film mince de TiO₂, nous avons analysé la surface des films par microscopie à force atomique (AFM). Les micrographies obtenues par AFM et les profils de hauteur associés des couches minces de TiO₂ recuits à 300°C et à 450°C pendant 2 heures sont présentés respectivement sur les figures IV.5(a) et (b).

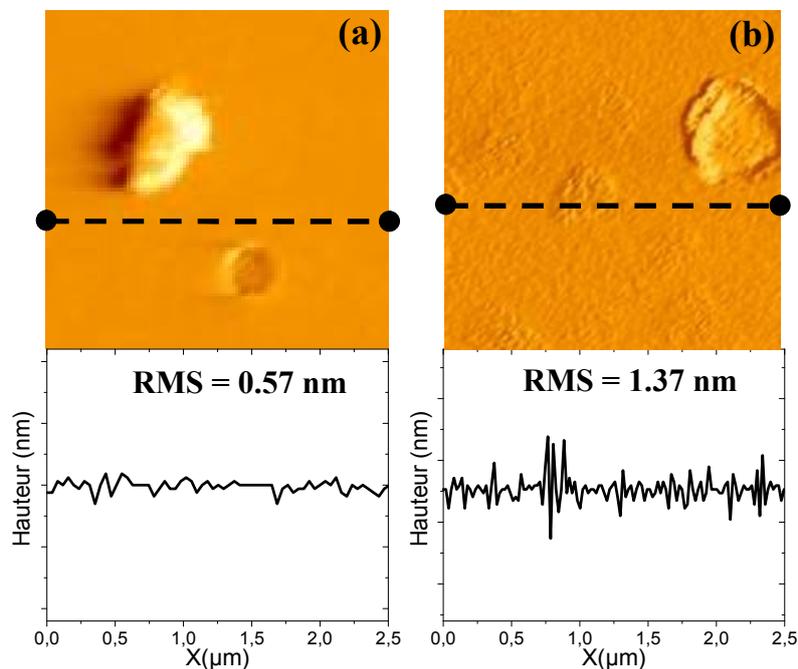


Figure IV.5 : Images AFM et profils de hauteur de la surface des couches minces de TiO₂ préparé par sol-gel/dip-coating recuits à différentes températures pendant 2 heures **(a)** 300°C et **(b)** 450°C.

La figure IV.5(a) montre que le film de TiO₂ recuit à 300°C présente une surface lisse. La rugosité (RMS) est de l'ordre de 0,6 nm et en bon accord avec les caractéristiques des couches minces de TiO₂ amorphes (**Bradley J. D. B., 2012**). Des bosses de tailles submicroniques sont également observées sur la surface.

Les couches minces de TiO₂ calcinés à 450°C (Fig. IV.5(b)) montrent une valeur de rugosité deux fois plus élevée que celle des couches minces calcinées à 300°C. Les bosses

observés sur le film recuit à 300°C sont également visibles. La figure IV.6 présente une image AFM présentant une vue plus détaillée des bosses sur le film recuit à 450°C.

Le diamètre de ces bosses varie de 300 nm à 1 µm et leurs hauteurs varient de quelques dizaines à une centaine de nanomètre comme le montre les profils des hauteurs à la figure IV.6.

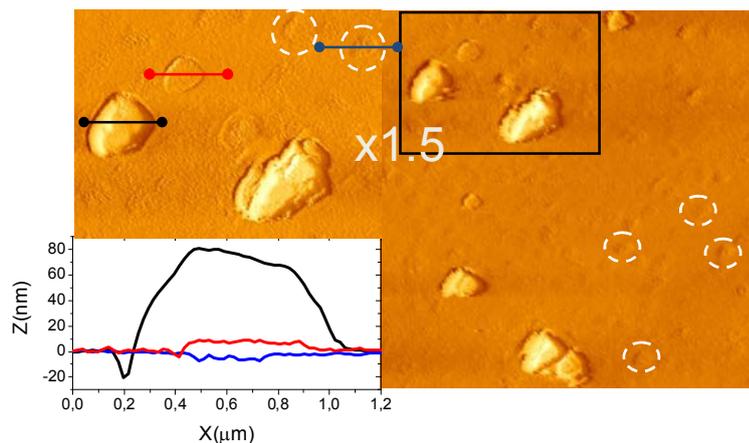


Figure IV.6 : Image AFM de la surface de TiO₂ et les profils des hauteurs représentatifs des microdomaines et des zones plates ou les creux.

Une observation minutieuse des régions planes révèle également la présence de creux (entourées en blanc) présentant des diamètres variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et une profondeur de l'ordre de 10 nm comme le montre le profil de hauteur de l'image. L'origine de ces creux peut être liée à la croissance de nanocristaux d'anatase dans la matrice de TiO₂ initialement amorphe (**Bahtat M., 1992**). La densification qui en résulte (**Exarhos G. J., 1990**) permettrait d'expliquer un effondrement local de la matrice amorphe dans la zone de croissance du nanocristal. Selon la durée et la température du traitement thermique, la taille de ces nanocristaux peut varier de quelques nanomètres (**Bahtat M., 1992**) à la centaine de nanomètre (**Exarhos G. J., 1990**).

Les bosses observés sur les films résultent probablement du vieillissement du sol. Pagáčová et al. (**Pagáčová J., 2014**) ont mis en évidence de tels bosses sur des couches minces de TiO₂ préparées par voie sol-gel. Il est supposé que ces bosses résultent de particules formées dans le sol durant la phase de vieillissement. Selon ces auteurs, la formation de ces particules serait à mettre en lien avec la présence d'acide acétique dans le

sol qui aurait une influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, sur les processus d'agglomération et d'agrégation de particules dans le sol et sur le murissement d'Ostwald. La présence de ces bosses sur le film recuit à 300°C (Fig. IV.5(a)) est donc en bon accord avec l'hypothèse défendue par ces auteurs.

II.2 Caractérisation structurale des couches minces obtenues

II.2.1 Diffraction à rayon X

La structure cristalline des couches minces de TiO₂ a été étudiée dans un premier temps par diffraction des rayons X. La figure IV.7 présente un diffractogramme représentatif d'une couche mince de TiO₂ préparé par voie sol gel selon le protocole décrit précédemment et calciné à 450°C pendant 2 heures. Le diffractogramme a été enregistré en utilisant une source de Cu (K α : $\lambda=0,15418$ nm) dans une gamme angulaire de 2 θ = 20° à 60°. Le diffractogramme présente plusieurs valeurs angulaires de $2\theta = 25.3^\circ, 38.6^\circ, 48.1^\circ$ et 55.6° attribués exclusivement aux plans (101), (004), (200), et (105) de l'anatase (Fiches JCPDS (N° : 00-021-1272, 00-021-1276 et 00-029-1360). Comme précédemment, aux bas angles une large bosse centrée due au caractère amorphe substrat est observée.

La taille moyenne des cristallites a été estimée à environ 25 nm en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre 2) en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (101).

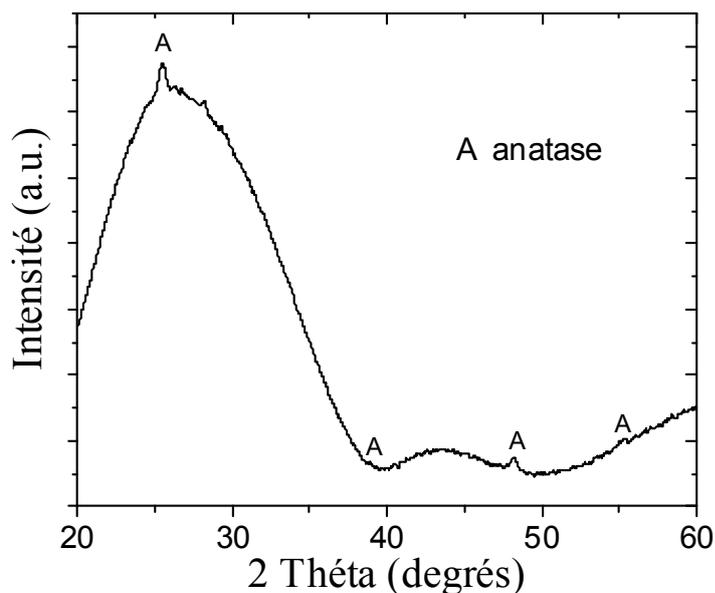


Figure IV.7 : Diffractogramme d'une couche mince de TiO₂ préparée par sol-gel, déposée par trempage/tirage et calciné à 450°C pendant 2 heures.

II.2.2 Spectrométrie Raman

Afin d'obtenir une information plus locale de la structure des couches minces de TiO₂, des analyses par spectrométrie micro-raman ont été réalisées. Les figures IV.8(a) et (b) présentent des spectres représentatifs des couches minces de TiO₂ préparées par voie sol-gel et recuites à 300°C (Fig. IV.8(a)) et 450°C (Fig. IV.8(b)).

La taille de la tache du laser sur la surface du film est environ 1 µm de diamètre et la puissance de laser utilisée a été volontairement maintenue au minimum afin d'être bien en dessous de la puissance nécessaire pour induire la cristallisation. Ceci explique le faible rapport signal/bruit dans les spectres enregistrés. Dans les deux figures, les spectres en rouge ont été enregistrés sur les bosses et ceux en noir sur les régions plates des échantillons.

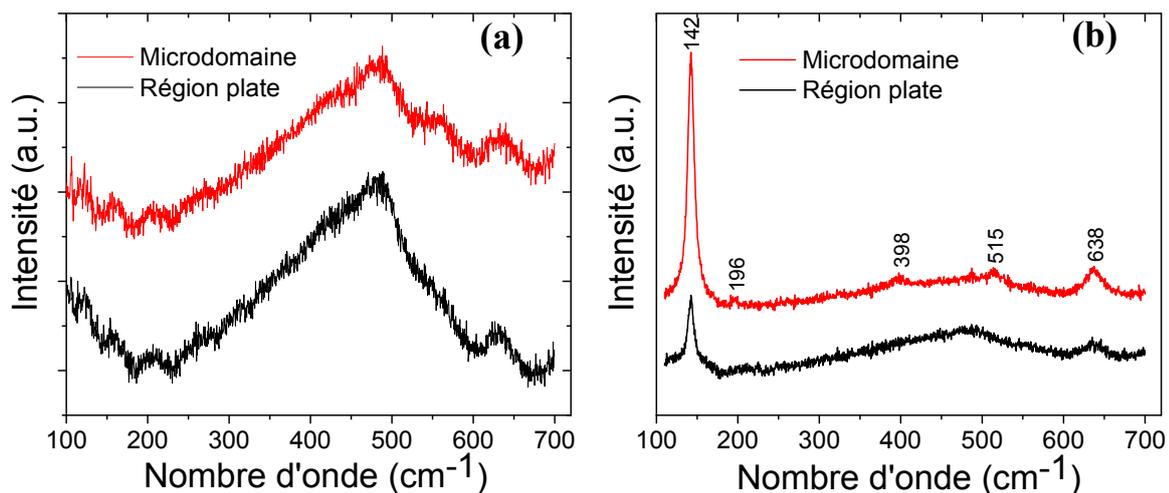


Figure IV.8 : Spectres raman des bosses et des régions plates des surfaces de TiO₂ traités pendant 2 heures à 300°C (a) et à 450°C (b).

Les spectres raman des couches minces de TiO₂ calcinés à 300°C (Fig. IV.8(a)) sont dominés par une large bande dont le maximum se situe vers 480 cm⁻¹ et qui est attribuée au substrat de verre (Hsu L. S., 1986). L'épaule vers 430 cm⁻¹ observé sur les deux spectres de la figure IV.8(a) est caractéristique de la nature amorphe du film et des bosses. Lorsque le film est recuit à 450°C (Fig. IV.8(b)), le spectre représentatif des bosses présente un pic intense à 142 cm⁻¹ et 4 autres pics à 196, 398, 515 et 638 cm⁻¹ caractéristiques de la phase anatase (Ohsaka T., 1978).

Le spectre représentatif des régions plates du film présente un pic à 142 cm⁻¹ dont l'intensité est 5 fois plus faible que celle du même pic sur le spectre représentatif des bosses. Cette différence suggère que le degré de cristallinité des régions plates est plus faible que celui des bosses. Ceci confirme les hypothèses tirées des résultats d'AFM et conforte l'idée que la région plate du film recuit à 450°C soit constituée de nanocristaux noyés dans une matrice de TiO₂ amorphe. Nous disposons ainsi d'un film de TiO₂ de structure hétérogène dont la surface, amorphe, présente une activité photocatalytique réduite et sur laquelle sont distribués des microdomaines d'anatase actifs sous exposition aux UV.

III. Dégradation photocatalytique des microcristaux d'acide stéarique sur des couches minces hétérogènes anatase/TiO₂ amorphe

Les polymorphes B et C de l'AS ont été déposés selon les protocoles décrits au chapitre 2, sur les couches minces de TiO₂ hétérogènes précédemment décrites. Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la dégradation photocatalytique de ces deux formes de l'AS.

Le processus de photodégradation a été suivi par microscopie à contraste d'interférentiel différentiel en polarisation circulaire (DIC-C). Ce mode d'observation offre un contraste amélioré sur les bords des objets observés et à grande ouverture numérique une résolution qui permet d'observer des objets sub-micrométriques tels que les microdomaines d'anatase observés sur la figure IV.4.

III.1 Observation du mode de photodégradation du polymorphe B par microscopie à contraste interférentiel différentiel en polarisation circulaire

III.1.1 Avant exposition à la lumière UV

La figure IV.9 présente les images de la microscopie DIC-C du polymorphe B d'acide stéarique déposé sur un film de TiO₂ avant l'irradiation de la lumière ultraviolette. L'identification des polymorphes d'AS peut être facilement effectuée par la forme du cristal observé ((Von Sydow, 1955), (Malta V., 1971), (Sato K., 1988) et (Moreno-Calvo E., 2010)). Le cristal d'AS se présente sous la forme d'un losange plat avec un angle obtus de 107° et un angle aigu de 73° en bon accord avec les caractéristiques du polymorphe de type B (Von Sydow, 1955) et (Malta V., 1971). La qualité des microcristaux de forme B

obtenus à partir de la solution est souvent médiocre. Dans le cas présent, nous n'avons pas trouvé de polymorphe B entièrement cristallisés au sein de la population de microcristaux. Nous avons repéré au sein de la population des microcristaux bien facettés présent les angles caractéristiques du polymorphe B.

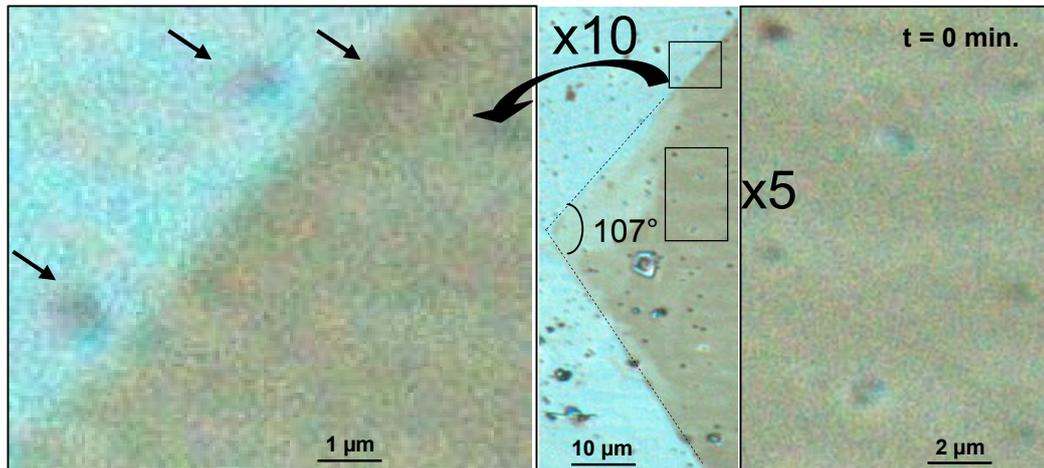


Figure IV.9 : Au centre, observation en contraste interférentiel différentiel (DIC-C) du polymorphe B du cristal d'acide stéarique déposée sur une couche mince hétérogène anatase/TiO₂ amorphe. A gauche, vue agrandie (X10) du bord cristal mettant en évidence des microdomaines d'anatase de part et d'autre du bord du microcristal. Image de droite, vue d'une zone du cristal montrant des microdomaines au sein du cristal.

Le contraste de couleur permet de distinguer clairement le bord du cristal. Les microdomaines d'anatase apparaissent comme des points noirs sur le fond bleu de la surface du film (vue de gauche). Il est également intéressant de constater que plusieurs de ces microdomaines sont distribués au sein du microcristal et auréolés de bleu pâle suggérant l'existence d'un écart entre le microdomaine et l'acide stéarique.

Pour mieux visualiser cet écart, la surface du microcristal avant exposition aux UV a été observée par microscopie à force atomique (Fig. IV.10). L'analyse de l'image confirme l'existence d'un écart entre le microdomaine et le cristal. Le microdomaine est au centre d'un trou en forme d'hexagone aplati qui traverse toute l'épaisseur du microcristal. Ceci explique donc l'auréole bleue observée autour des microdomaines sur l'image de la figure IV.9. Le profil du trou d'AS permet l'estimation de l'épaisseur du cristal qui est d'environ 30-40 nm.

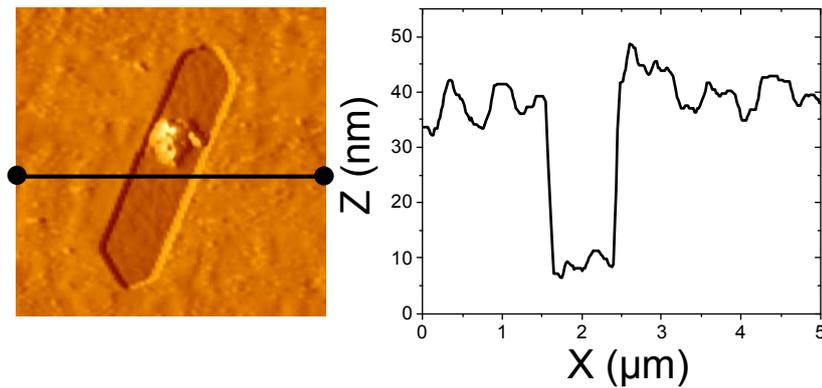


Figure IV.10 : Image AFM (5x5) décrivant la morphologie et l'épaisseur d'un trou sur la surface d'un cristal d'acide stéarique de type B.

L'existence des trous au niveau des microdomaines (à $t=0$) est probablement due à l'éclairage du microscope. Comme cela a été détaillé dans le chapitre 2, les échantillons sont éclairés par un dispositif d'éclairage épiscopique répondant au principe de Köhler avec une source de type HAL100. Cette source rayonne comme un corps noir à la température de 3200 K et à cette température une fraction de l'ordre de 0,3 à 0,4 % du flux total est émise dans l'UV. Il est par conséquent probable que le trou observé à $t=0$ se soit formé au cours des observations préalables au microscope de la population de microcristaux.

Nous avons mesuré l'éclairement dans la gamme des UVA sous les différents objectifs utilisés qui sont d'autant plus transparents au rayonnement UV que leur ouverture numérique est faible. Les valeurs mesurées s'étalent de 0.6 W.m^{-2} pour l'objectif le plus transparent dans cette gamme (Epi Neo X5) à 0.2 W.m^{-2} pour l'objectif (Epi NeoX50). Ceci représente au maximum moins de 2,5 % de l'éclairement de la source utilisé lors des expériences de dégradation photocatalytique ($\text{UVA} - 25 \text{ W.m}^{-2}$).

L'influence de l'éclairage du microscope reste négligeable par rapport à l'éclairement utilisé au cours de l'expérience mais peut tout de même contribuer de manière significative au processus de dégradation pour des longues durées d'observation au microscope. En conclusion, il est fort probable que la préexistence des trous soit due aux durées d'exposition cumulées sous l'éclairage du microscope avant l'exposition à la lampe Xénon.

III.1.2 Exposition du microcristal à la lumière UV

La figure IV.11 présente des vues du microcristal UV prises à des intervalles de temps réguliers d'exposition à la lumière UV (UVA à 25 W.m⁻²).

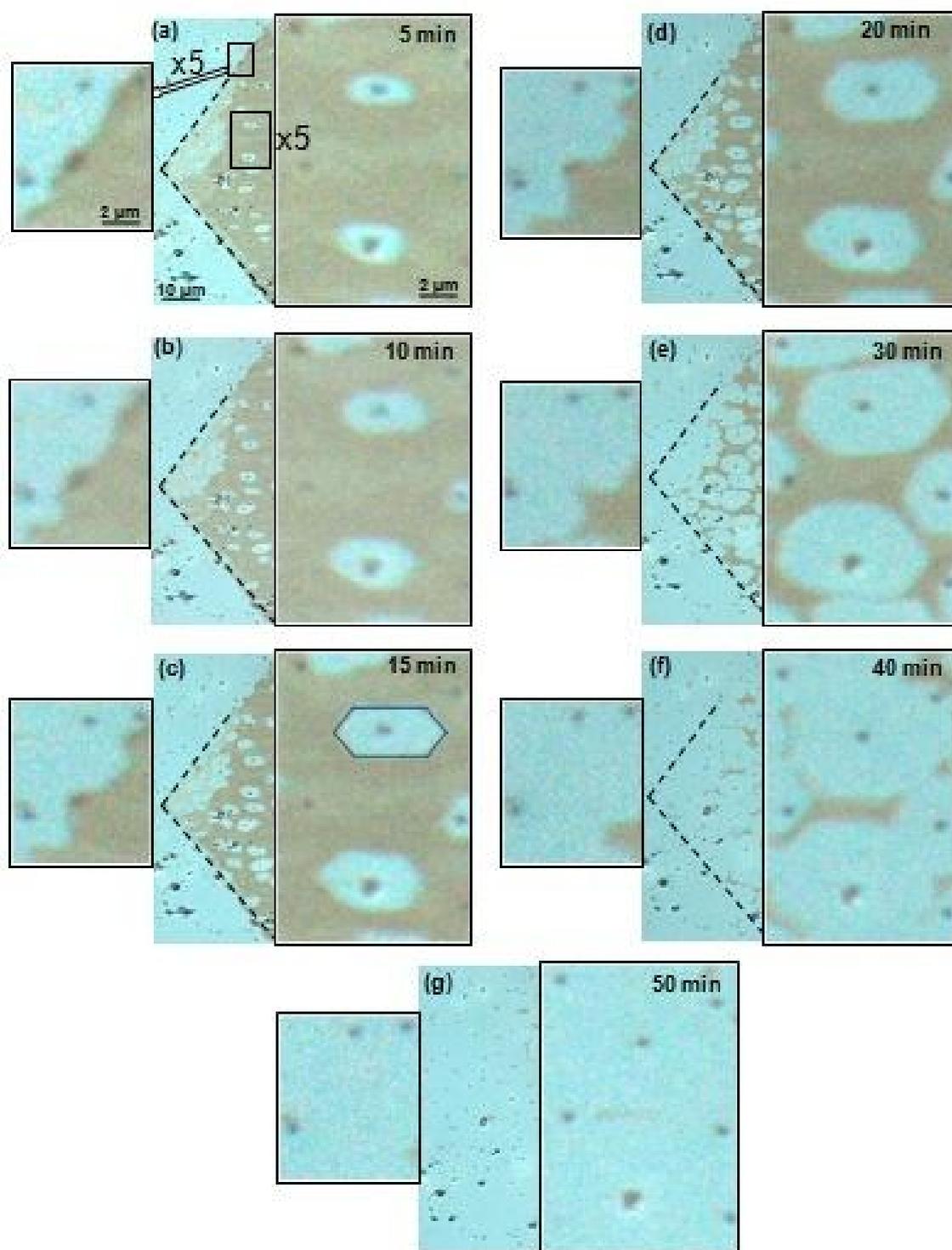


Figure IV.11 : Vues du polymorphe B d'acide stéarique déposé sur une surface de TiO₂

après **(a)** 5 min, **(b)** 10 min, **(c)** 15 min, **(d)** 20 min, **(e)** 30 min, **(f)** 40 min et **(g)** 50 min. d'exposition à la lumière UV.

Au début du processus (Fig. IV.11(a)), la réaction de photodégradation se manifeste par l'accroissement de l'écart entre les microdomaines et le microcristal. Au bout de 5 min. d'exposition, des trous dans le microcristal de forme allongée deviennent clairement visibles à l'emplacement de chaque microdomaine. Après 10 min. d'exposition (Fig. IV.11(b)), les trous grandissent et prennent la forme d'hexagones aplatis possédant des orientations bien définies en lien avec celle du microcristal. Il est également intéressant de noter que les microdomaines sont généralement situés au centre des trous.

A plus longue durée d'exposition (Fig. IV.11(d)-(f)), les trous continuent de croître et finissent par fusionner (Fig. IV.11((f)) avant la disparition totale du cristal d'AS (Fig. IV.11(g)).

Il convient également de relever la photodégradation des bords du cristal induite par les microdomaines initialement distants du bord de l'ordre de 1 μm bien visible sur la vue agrandie de gauche des figures IV.10 et IV.11. Ces observations suggèrent un mécanisme de dégradation photocatalytique du cristal impliquant la photogénération et la diffusion d'espèces radicalaires ((Lee M. C., 2002) et (Cho S., 2001)). Ils constituent une nouvelle preuve du phénomène de dégradation à distance (« remote degradation ») déjà décrite par plusieurs auteurs ((Tatsuma T., 1999), (Haick H., 2001), (Cho S., 2001) et (Lee M. C., 2002)).

Un mécanisme similaire peut être invoqué pour expliquer l'expansion des trous au sein du microcristal. Si l'on peut raisonnablement supposer que les radicaux photogénérés diffusent de manière isotrope selon les directions radiales, la forme des trous présente cependant une forme géométrique qui semble être en lien avec la symétrie du microcristal. L'évolution anisotrope des bords de trous suggère fortement que la cinétique de photodégradation est liée aux propriétés anisotropiques du cristal d'AS et par conséquent sa structure cristallographique. Ceci nous a naturellement mené à nous intéresser au mode de dégradation d'un autre polymorphe de l'AS : le polymorphe C.

d'hexagone allongé. Ils présentent une orientation préférentielle selon l'axe principal du microcristal. Après 48 minutes, les trous se fusionnent (Fig. IV.13(g)) et le microcristal disparaît totalement (Fig. IV.13(h)) après 56 min.

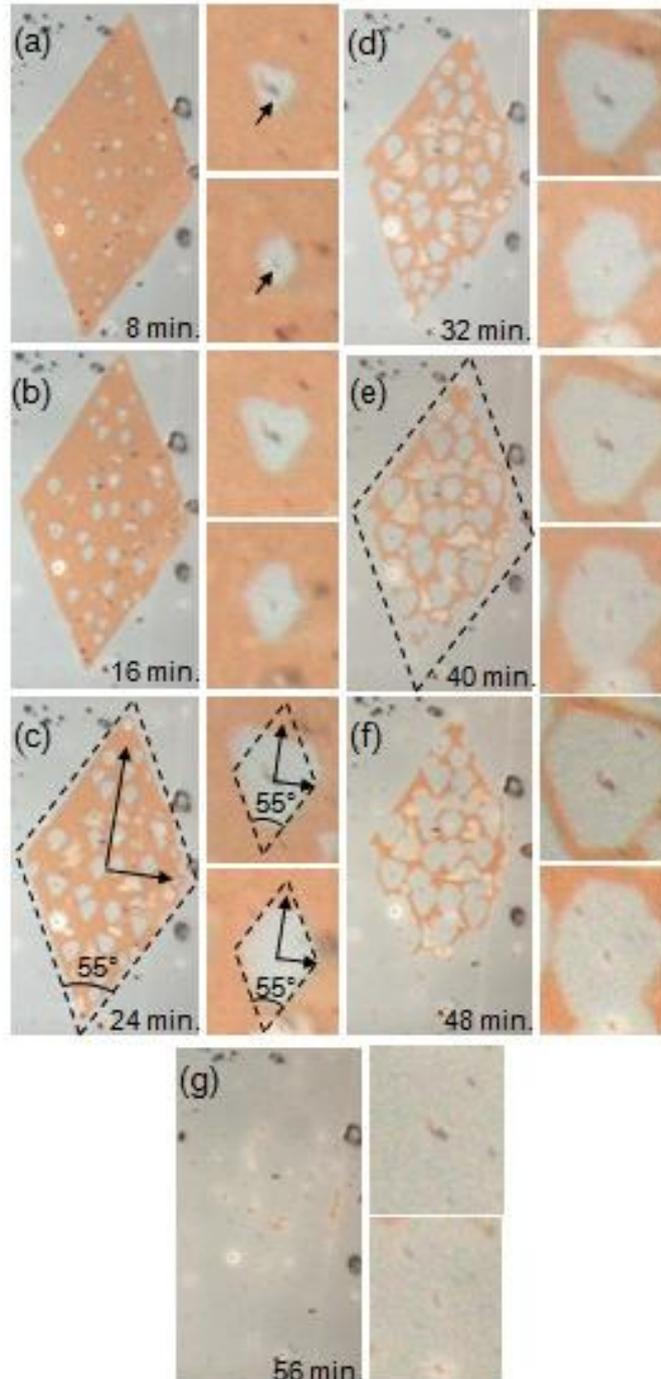


Figure IV.13 : Images DIC-C (x1000) de mode de photodégradation du polymorphe C d'un microcristal d'acide stéarique déposé sur une couche mince de TiO₂ sous exposition à la lumière UV.

III.3 Relation entre le mode de dégradation et la structure cristallographique des polymorphes B et C d'acide stéarique

Au vu des résultats précédents, la relation entre la forme géométrique et l'orientation des trous est clairement liée à la structure cristalline de l'AS. Les données cristallographiques des polymorphes B et C de l'AS sont rappelées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les données cristallographiques des polymorphes B et C d'acide stéarique.

Polymorphe	Polytype	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (en degré)
B	B _m	P2 ₁ /c, Z=4	43.95	7.397	5.598	90.31
	B ₀	Pbca, Z=8	7.408	5.587	87.69	90
C	-	P2 ₁ /c, Z=4	39.99	4.960	9.354	95

En se basant sur les symétries du cristal et des trous, il est possible de déterminer les orientations cristallographiques des bords des trous. La projection, la morphologie, l'orientation du microcristal d'AS et des trous, pour les deux polymorphes, dans le plan (bc) sont présentés respectivement dans la figure IV.14.

Les figure IV.14(a), (b) et (c) concernent le polymorphe B de l'acide stéarique. Pour des raisons de simplification, nous avons uniquement considéré le cas polytype monoclinique (B_m) (Moreno-Calvo E., 2010). Le plan basal du cristal correspond à aux plans {100}. Les 4 bords du trou parallèles aux 4 côtés du cristal correspondent aux familles de plans {h11} et les 2 cotés restants correspondent aux familles de plans {h10} ((Malta V., 1971) et (Moreno-Calvo E., 2010)).

Les figures IV.14(a'), (b') et (c') concernent le polymorphe C. Les 4 faces latérales du cristal correspondent aux familles de plans cristallographiques {h11} qui coïncident avec les 4 plus grands côtés du trou. Il convient de noter également sur ce dernier la contribution significative des plans {h01} absents pourtant de l'habitus du microcristal (Moreno-Calvo E., 2010).

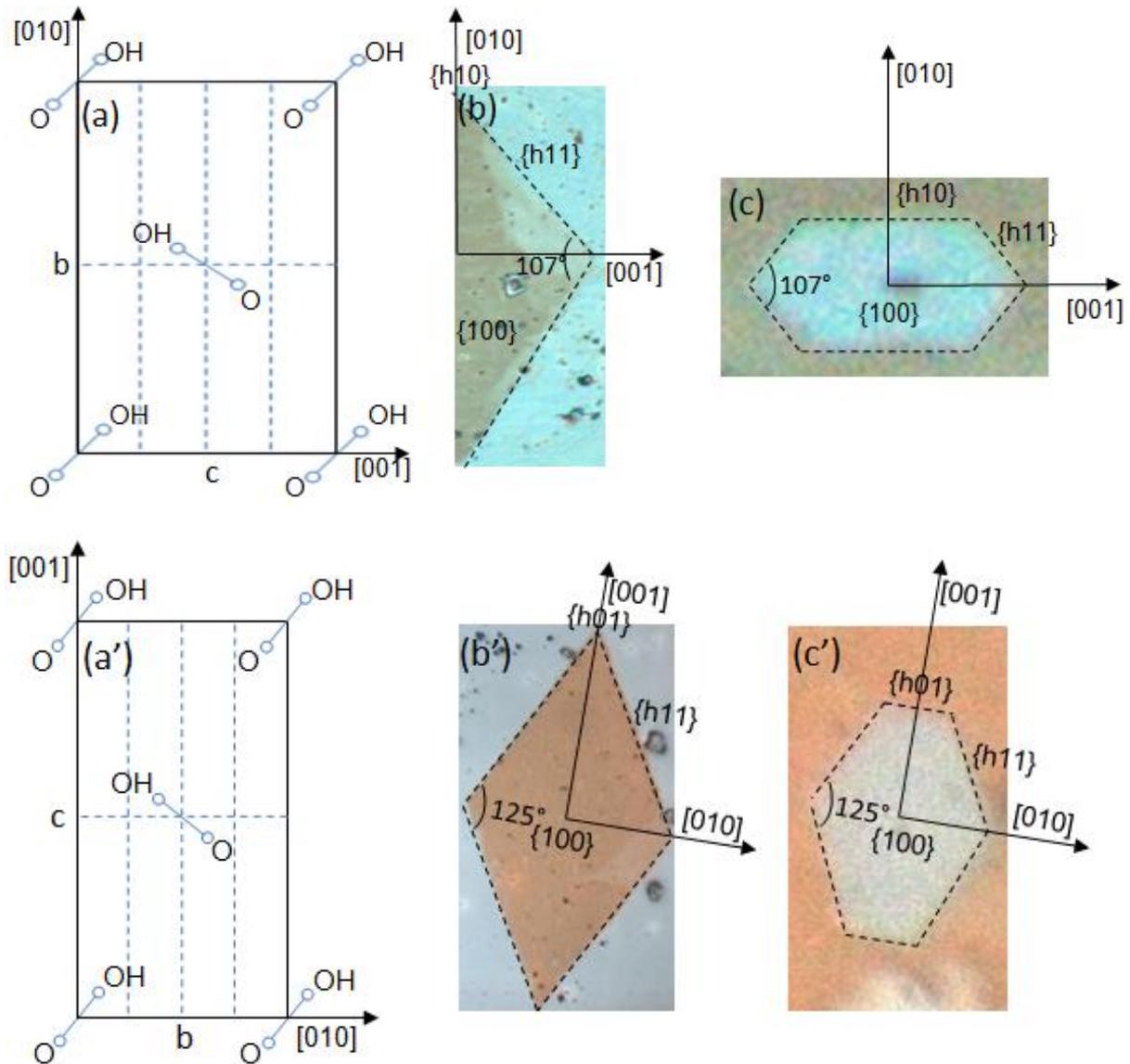


Figure IV.14 : (a) et (a') Projection du polymorphe B et C d'AS respectivement sur le plan basal (bc) ((Malta V., 1971) et (Moreno-Calvo E., 2010)). La corrélation entre l'orientation cristallographique et la morphologie (b) et (b') pour un microcristal de type B et C et (c) et (c') pour un trou.

III.4 Etude des mécanismes de dégradation des microcristaux d'acide stéarique

III.4.1 Etude de la cinétique de dégradation du polymorphe B de l'acide stéarique

La figure IV.15(a) présente l'évolution de l'aire de quelques trous représentatifs dans le microcristal d'AS. D'après la figure, l'évolution de l'aire des trous montre deux tronçons linéaires en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV qui peuvent être également interprétés comme une évolution parabolique. Les figures IV.15(b) et (c) montrent l'évolution des écarts $g_{\{h10\}}$ et $g_{\{h11\}}$ entre le bord du microdomaine et les bords des trous correspondant aux plans $g_{\{h10\}}$ et $g_{\{h11\}}$, respectivement en fonction de temps d'exposition à la lumière UV.

Les évolutions sont linéaires sur toute la durée d'exposition à la lumière UV. La vitesse moyenne de dégradation suivant les faces $\{h11\}$ ($R_{\{h11\}}=0.069 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) est plus rapide que celle suivant les faces $\{h10\}$ ($R_{\{h10\}}=0.057 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). L'évolution parabolique supposée de l'aire des trous en fonction de la durée d'exposition se trouverait alors justifiée mathématiquement par l'évolution linéaire des écarts $g_{\{h10\}}$ et $g_{\{h11\}}$ du fait de la dépendance en $g^2_{\{hkl\}}$ de l'aire des trous.

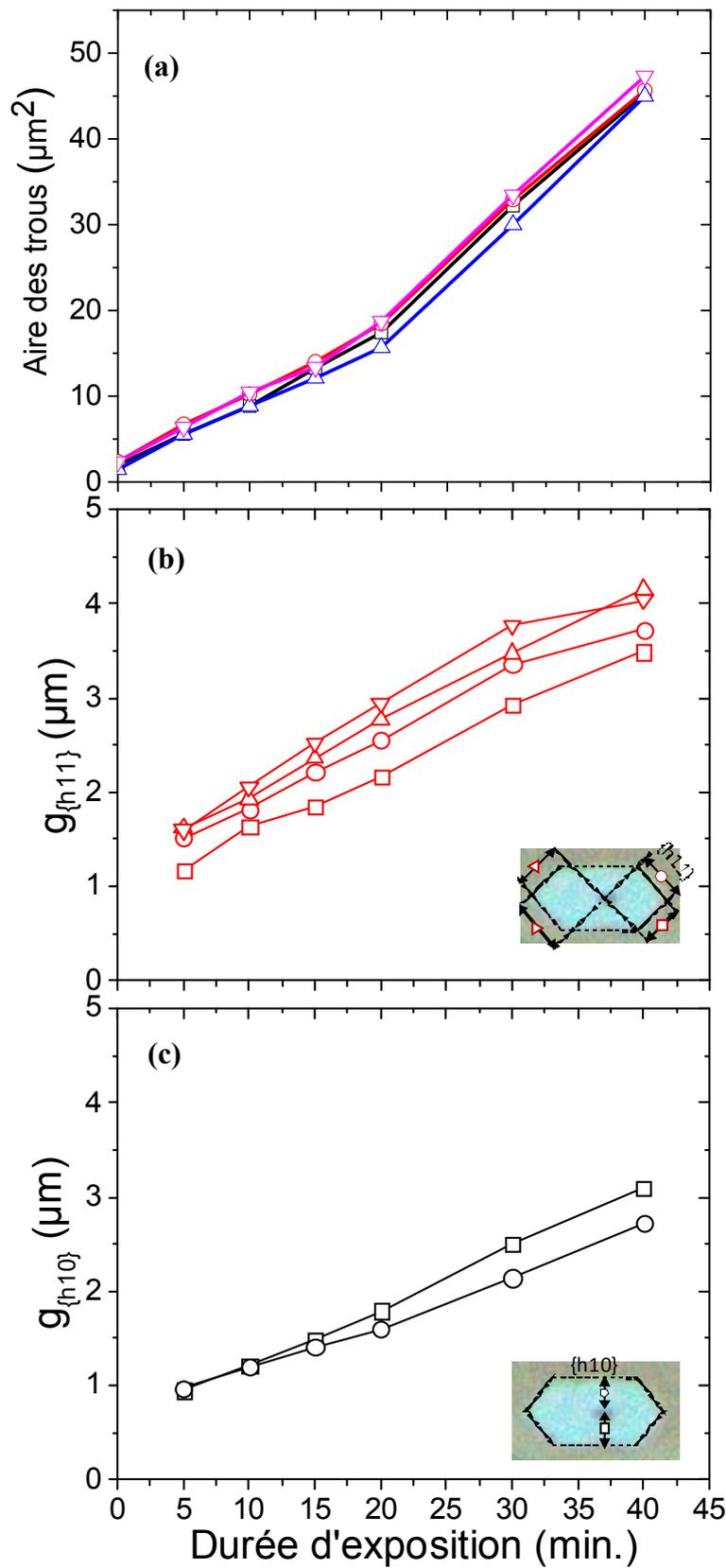


Figure IV.15 : (a) Evolution de l'aire de trous en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. Evolution des écarts entre les microdomaines et les bords des trous dans le

microcristal d'AS correspondant aux familles de plans **(b)** $g\{h11\}$ et **(c)** $g\{h10\}$ en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.

III.4.2 Etude de la cinétique de dégradation du polymorphe C de l'acide stéarique

La figure IV.16(a) présente l'évolution de l'aire d'un certain nombre de trous en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. L'aire des trous évolue ici de manière quasi-linéaire, en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV avec une pente moyenne d'environ $1,2 \mu\text{m}^2.\text{min}^{-1}$. Là encore, la légère concavité de l'évolution laisse supposer que l'aire évolue selon une loi de puissance avec un exposant supérieur à 1. En supposant que l'épaisseur du cristal soit constante (environ 40 nm), la réaction de photodégradation obéit une cinétique d'ordre apparent 0 par rapport à la masse d'AS. Les figures IV.16(b) et (c) montre l'évolution des écarts $g\{h11\}$ et $g\{h01\}$ entre le bord du microdomaine et les bords des trous correspondant aux plans $\{h11\}$ et $\{h01\}$, respectivement en fonction de temps d'exposition à la lumière UV. La vitesse moyenne de dégradation suivant les familles de plans $\{h11\}$ ($R_{\{h11\}}=0.053 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$) est plus rapide que celle suivant les familles de plans $\{h01\}$ ($R_{\{h01\}}=0.052 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$).

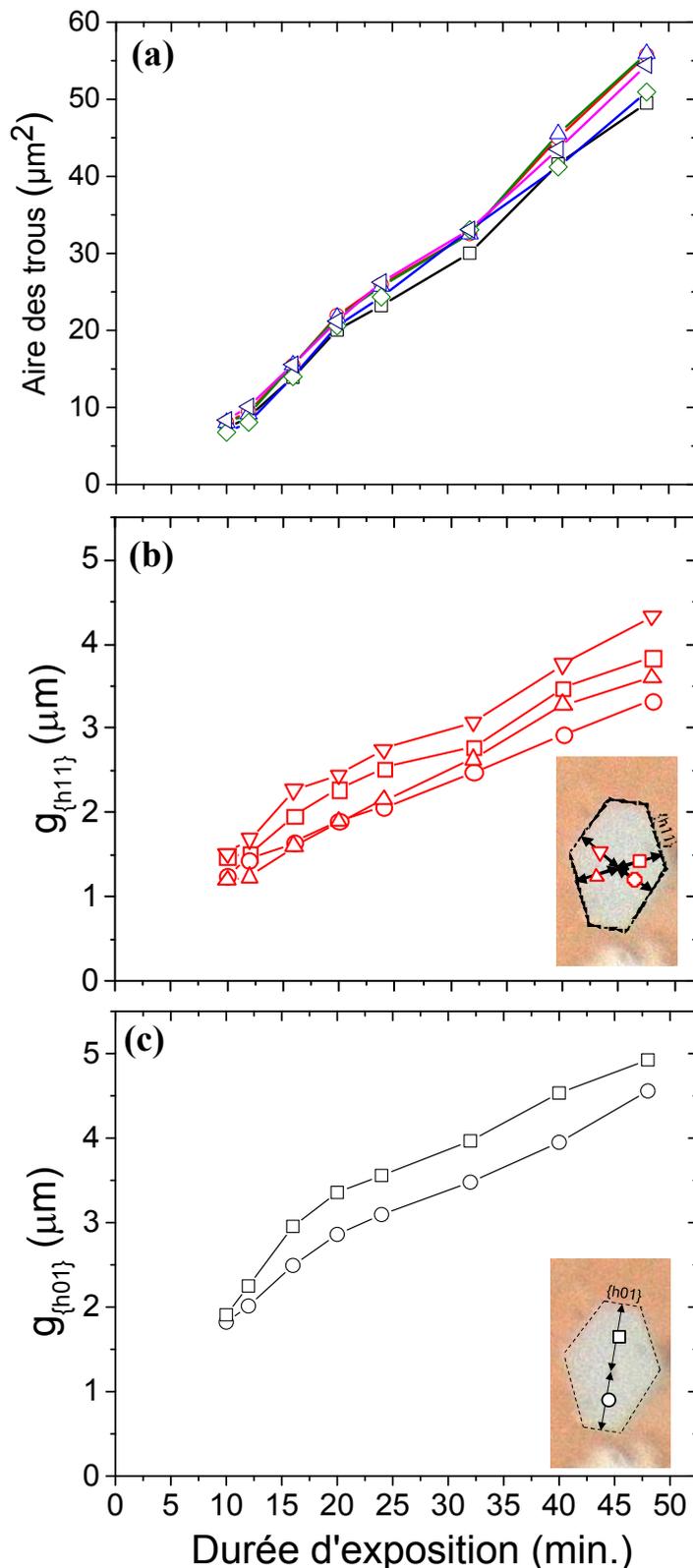


Figure IV.16 : (a) Evolution de l'aire de trous en fonction du temps d'irradiation UV. Evolution des distances gap entre les microdomaines et les bords des trous dans le microcristal d'AS (b) $g_{\{h11\}}$ et (c) $g_{\{h01\}}$ en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV.

Il est intéressant de noter que l'évolution de l'écart, en-dessous de 15-20 minutes, s'écarte légèrement mais presque linéaire. De plus, la vitesse de déplacement des bords de trous correspond à deux fois celui mesuré dans la gamme 20 à 48 minutes. Cette transition peut indiquer un changement dans les mécanismes de photodégradation et qu'il pourrait raisonnablement être attribué à la proximité des bords avec le microdomaine anatase au début du processus.

III.4.3 Relation entre la forme des trous et les propriétés anisotropiques du cristal

Ces résultats fournissent une nouvelle preuve que des molécules physiquement séparées d'un photocatalyseur peuvent être photodégradées. Comme cela a été supposé et démontré par plusieurs auteurs ((Tatsuma T., 1999), (Haick H., 2001) et (Lee M. C., 2002)). Ce phénomène de dégradation à distance est principalement dû à la diffusion de surfaces d'espèces oxygénées actives tels que les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) photogénérés au niveau des microdomaines d'anatase. Celles-ci peuvent diffuser sur une surface et réagir avec des molécules distantes adsorbées sur cette même surface.

La configuration décrite dans nos travaux possède ceci d'original que le domaine photocatalytique présente une symétrie circulaire de sorte que les radicaux photogénérés diffusent selon les directions radiales. En admettant raisonnablement que les coefficients de diffusion surfacique de ces espèces soient isotropes, les lignes d'isoconcentrations des espèces diffusantes doivent former des cercles concentriques autour du microdomaine comme l'illustre la figure IV.11.

Cependant, cette symétrie circulaire contraste fortement avec les formes géométriques hexagonales des trous observés. Ceci suggère donc fortement que la cinétique de photodégradation est gouvernée par la réaction se déroulant au niveau des bords des trous et qui est de plus étroitement liée à l'anisotropie des propriétés du cristal d'AS.

En cherchant à corréler la morphologie des trous avec les propriétés cristallographiques du cristal, il ressort de la littérature une remarquable similarité de la forme des trous avec les habitus cristallins des polymorphes B et C de l'acide stéarique tels que prédits par des simulations basées sur la théorie de l'énergie d'attachement ((Moreno-Calvo E., 2010) et (Evans J., 2001)). Cette théorie de croissance des cristaux initialement proposée par Hartmann et Perdock (Hartman P., 1955) prend en compte les interactions entre les molécules (Van der Waals, liaisons hydrogène...) constituant le cristal afin de prédire son habitus. Le concept d'énergie d'attachement $E_{att}(hkl)$ a été défini par ces auteurs comme

étant « l'énergie cédée par mole de contenu d'une cellule unitaire au cours de l'attachement d'une tranche de cristal d'épaisseur d_{hkl} sur une face (hkl) ». Ces auteurs ont démontré que la vitesse de croissance R_{hkl} d'une face (hkl) était proportionnelle à la valeur absolue de l'énergie d'attachement soit :

$$R_{hkl} \propto |E_{att}(hkl)|$$

Cette théorie prévoit que les plans (hkl) du cristal qui dominant son habitus sont ceux qui se développent le plus lentement et donc ceux dont l'énergie d'attachement est la plus faible valeur absolue. De plus amples détails concernant ce modèle et l'évaluation de l'énergie d'attachement sont disponibles dans des articles de revues ((**Hartman P., 1955**), (**Evans J., 2001**) et (**Moreno-Calvo E., 2010**)). Le tableau IV.2 regroupe les valeurs d'énergie d'attachement et de distances inter-réticulaires calculées pour différents familles de plans cristallographiques {hkl} des polymorphes B (B_m) et C de l'acide stéarique. Celles-ci ont été comparées aux vitesses de déplacement des bords des trous R_{hkl} dans les directions normales aux plans {hkl} déterminées à partir des figures IV.15 et IV.16.

Tableau IV.2 : Energies d'attachement, distances inter-réticulaires calculées pour différents familles de plans {hkl} cristallographiques des polymorphes B (B_m) et C de l'acide stéarique. Vitesses de déplacement des bords des trous R_{hkl} dans les directions normales aux plans {hkl} (**Moreno-Calvo E., 2010**).

Polymorphe	{hkl}	d_{hkl} (Å)	Energie d'attachement (kJ/mol)	R_{hkl} ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)
B	{100}	43.95	-7.2	-
	{h10}	7.29	-83	0.057
	{h11}	4.38	-104.9	0.069
C	{100}	35.64	-8.8	-
	{h11}	4.22	-92.1	0.053
	{h01}	4.37	-107.9	0.052

Les similarités observées entre les habitus calculés par la méthode d'Hartman et Perdock et la spécificité géométriques des trous formés dans les polymorphes B et C des cristaux d'AS ne sont pas certainement pas fortuites mais repose plus probablement sur les énergies d'interactions entre les molécules constituant le cristal. L'organisation spatiale des molécules au sein du cristal est due aux orientations relatives des groupes méthyle et acides carboxyliques. A titre d'exemple, les faibles valeurs d'énergie d'attachement dans les directions {100} (Tab. IV.2) s'expliquent par le fait que ces familles de plans se terminent par des groupes méthyles qui donnent lieu à des interactions méthyles – méthyles (**Moreno-Calvo E., 2010**).

Ces interactions sont beaucoup plus faibles que les interactions moléculaires latérales au sein du cristal qui sont principalement attribuées à des liaisons hydrogène comme le montrent les valeurs beaucoup élevées de $E_{att}(hkl)$ concernant les familles de plan {h11} et {h01} dans le tableau IV.2. En somme, les différentes valeurs de $E_{att}(hkl)$ reflètent l'anisotropie des forces de liaison entre les molécules au sein du cristal.

Quel lien existe-il alors entre le processus de croissance des cristaux et le processus de dégradation photocatalytique impliquant les radicaux ?

Nous pouvons émettre l'hypothèse que la vitesse relative des bords des trous soit gouvernée par l'affinité des radicaux pour les terminaisons chimiques des différentes faces exposées au flux de radicaux. Il est bien connu que les acides carboxyliques interagissent fortement avec donneurs d'atomes d'hydrogène tels que les radicaux hydroxydes et les molécules peroxyde (**Smith I. W. M., 1955**). La force de l'interaction entre ces deux réactifs pourrait influencer la dynamique de la réaction et par conséquent sa cinétique. Il peut être supposé que l'énergie d'activation soit corrélée de la réaction soit à l'anisotropie des forces de liaisons au sein du cristal. L'énergie d'activation peut être suffisamment atténuée pour les plans de haute valeur absolue de $E_{att}(hkl)$ expliquant ainsi les différences de vitesses de progression des bords. Les bords les plus rapides correspondraient donc aux faces présentant des molécules favorablement orientées et qui impliquent probablement les liaisons hydrogènes.

IV. Conclusion

En conclusion, nous avons étudié la dégradation photocatalytique des polymorphes B et C de l'AS sur une surface de dioxyde de titane amorphe sur laquelle ont été distribués de microdomaines d'anatase par microscopie à contraste interférentiel différentiel. Au sein

du cristal, la dégradation photocatalytique se manifeste par l'apparition autour des microdomaines d'anatase et l'expansion de trous en forme d'hexagones. Pour les deux polymorphes, les trous possèdent la même symétrie que celle du microcristal.

Ce travail a permis d'appréhender le rôle des radicaux libres dans le processus de dégradation photocatalytique. Nous avons ainsi pu une nouvelle preuve expérimentale du mécanisme de dégradation à distance. Nous montrons que la dégradation photocatalytique des microcristaux d'AS s'effectue via la photogénération de radicaux libres au niveau des microdomaines d'anatase et leur diffusion jusqu'au bord des trous siège de la réaction.

Par ailleurs, la conservation de la forme géométrique des trous tout au long du processus laisse supposer que la vitesse d'expansion des trous est gouvernée par la réaction au niveau des bords. Ceci suggère l'existence d'une transition vers une cinétique limitée par la diffusion à plus longue durée d'exposition. Cette transition est difficilement observable en raison du fait que les trous fusionnent avant qu'elle puisse se manifester. Sa mise en évidence nécessiterait un contrôle de la dispersion des microdomaines d'anatase sur la surface amorphe du dioxyde de titane. Une telle transition devrait se manifester par un changement de régime marqué dans les évolutions des aires des trous et des écarts entre les microdomaines et les bords des trous.

La mise en évidence de la dépendance en $\{hkl\}$ des vitesses de dégradation des microcristaux est intéressante à plusieurs titres. Le fait d'immobiliser des molécules sur une surface en contrôlant leur orientation offre des perspectives prometteuses d'études fondamentales des réactions bimoléculaires à la base des processus de catalyse. De plus, la connaissance de la structure moléculaire des microcristaux permet d'envisager des études de réactivité chimiques à une échelle accessible par microscopie optique. Cette approche peut venir en complément de méthodes microscopiques plus sophistiquées telles que les techniques de microscopie à effet tunnel ou à force atomique en haute résolution.

Une grande partie de ces travaux a été reprise dans un article de revue récent de D. Ollis (Ollis D., 2017).

Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié les modes de dégradation photocatalytique de dépôts solides discrets d'acide stéarique sur des couches minces de dioxyde de titane par une approche expérimentale originale basée sur l'utilisation de la microscopie optique afin de suivre la dégradation photocatalytique de ces dépôts sous exposition à la lumière ultraviolette.

Nous avons montré que la vitesse de disparition du dépôt d'acide stéarique mesurée par IR-TF en fonction du temps d'exposition à la lumière ultraviolette obéissait à une loi cinétique d'ordre apparent 1 par rapport à la masse d'AS. L'étude du dépôt par microscopie optique à fond clair en réflexion, a révélé que les dépôts d'AS se présentent sous forme d'îlots microscopiques de hauteurs et de tailles variables. L'étude de la cinétique de dégradation des îlots pris individuellement obéit à une loi cinétique d'ordre apparent 0. Nous avons développé un modèle cinétique qui permet concilier la vitesse de dégradation photocatalytique des îlots pris individuellement à celle de la masse globale du dépôt telle mesurée par IR-TF. Le bon accord entre nos résultats expérimentaux et le modèle ont permis de confirmer le caractère prédictif du modèle. Ces résultats montrent en outre que la cinétique de dégradation d'un dépôt d'acide gras est étroitement lié à sa morphologie initiale.

Le fait que la vitesse de dégradation des dépôts d'AS dépende de la morphologie initiale du dépôt n'est pas sans conséquence sur la standardisation des tests utilisant des acides gras et plus généralement des dépôts en phase solide. Des études complémentaires sur le lien existant entre la topologie/structure de la surface du catalyseur et la morphologie du dépôt obtenu mériteraient d'être menées. Il s'agirait d'appréhender l'influence des conditions et des paramètres de dépôt sur la morphologie du dépôt obtenu.

La deuxième partie du travail expérimental a été dévolue à la dégradation photocatalytique des polymorphes B et C de l'AS sur une surface de dioxyde de titane amorphe sur laquelle ont été distribués de microdomaines d'anatase. Un mode très particulier de dégradation photocatalytique a été mis en évidence. Celui-ci se manifeste par l'apparition autour des microdomaines d'anatase et l'expansion de trous en forme d'hexagones. Pour les deux polymorphes, les trous possèdent la même symétrie que celle du microcristal.

Ce travail a permis d'appréhender le rôle des radicaux libres dans le processus de dégradation photocatalytique. Nous avons ainsi pu apporter une nouvelle preuve expérimentale du mécanisme de dégradation à distance mettant en jeu des espèces radicalaires. Nous avons montré que la dégradation photocatalytique des microcristaux d'AS

Conclusion générale

se déroule via la formation d'espèces radicalaires au niveau des microdomaines d'anatase et leur diffusion jusqu'au bord des trous, siège de la réaction d'oxydation de l'AS.

Nos résultats suggèrent que la vitesse d'expansion des trous est gouvernée par la réaction au niveau des bords. Ceci suggère l'existence d'une transition vers une cinétique limitée par la diffusion à plus longue durée d'exposition. Cette transition est difficilement observable en raison du fait que les trous fusionnent avant qu'elle puisse se manifester. Sa mise en évidence nécessiterait un contrôle de la dispersion des microdomaines d'anatase sur la surface amorphe du dioxyde de titane. Une telle transition devrait se manifester par un changement de régime marqué dans les évolutions des aires des trous et des écarts entre les microdomaines et les bords des trous.

La mise en évidence de la dépendance en $\{hkl\}$ des vitesses de dégradation des microcristaux est intéressante à plusieurs titres. Le fait d'immobiliser des molécules sur une surface en contrôlant leur orientation offre des perspectives prometteuses d'études fondamentales des réactions bimoléculaires à la base des processus de la catalyse. La connaissance de la structure moléculaire des microcristaux permet d'envisager des études de réactivité chimiques à une échelle accessible par microscopie optique. Cette approche peut venir en complément de méthodes microscopiques plus sophistiquées telles que les techniques de microscopie à effet tunnel ou à force atomique en haute résolution.

Une grande partie de ces travaux a été reprise dans un article de revue de D. Ollis (**Ollis D., 2017**).

Références bibliographiques

- Allain E., B. S. (2007). *Adv. Funct. Mat.* 17 , 549.
- Araiedh F., Ducos F., Houas A., Chaoui N., *J. Appl. Catal. B* 187 (2016) 350-356
- Araiedh F., Ducos F., Houas A., Chaoui N., *J. of Photochem and Photobiol A : Chemistry*, 353 (2018) 458–463
- Bahnemann, D.W., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Serpone, N., In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz, (1994), 261–316
- Bahnemann D. W., *H. M. J. phy chem B* 101 (1997), 4265-4275.
- Bahtat M., Bovier C., Serughetti J., *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992), 203–206
- Bahtat, M. (1992). *Caractérisation structurale et propriétés de couches minces de TiO₂ obtenues par Sol–Gel*, Thèse doctorat,. Université Claude Bernard, Lyon 1.
- Bradley J. D. B., Evans C. C., Choy J. T., Reshef O., Deotare P.B., Parsy F., Phillips K.C., *Opt Express*, 20 (2012), 23821-31
- Banerjee S., Dionysiou D. D., Pillai S. C., *App Cata B: Environmental* 176–177 (2015) 396–428
- Barraud E., Bosc F., Edwards D., Keller N., Keller V., *J. of Cata*, 235 (2005), 318-326.
- Bradley D. C., *Nature*, 182 (1958), 1211
- Brinker C. J., Scherer, *sol gel science*, 201 (1991), 97-108
- Brinker C. J. and Hurd A. J., *J. Phys.* III, 4 (1994), 1231-1242
- Brinker, C.J., Schere, J.W., *Sol-gel Science*, (1990), 912.
- Marko Lončar, Mazur E., *Opt. Expr.*, 20 (2012) 23821 - 23831
- Cho S., Choi W., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 143 (2001), 221-228
- Carp O., H. C. *Prog. Solid State Chem.*, 32(2004), 33.
- Diebold U., *Appl Phys A*, 76(2003). 681–687 .
- Dong S., Feng J., Fan M., Pi Y., Hu L., Han X., Liu M., Sun J., Sun J., *RSC Adv.* 5 (2015), 14610–14630.

Evans J., Lee A.Y., Myerson A., in : N. Widlak, R. W. Hartel, S. Narine (Eds.), AOCS Press, United States, 2001, pp. 17-33.

Exarhos G. J., Aloï M., *Thin Solid Film*, 193/194 (1990) 42-50

Fox M. A., Dulay M.T., *Chem. Rev.*, 93(1993), 341–357

Fujishima A., Rao T. N., D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000), 1

Fujishima A., Zhang X. T., Tryk D. A., *Surface Science Reports*, 63(2008), 515-582

Gratzel M., *Photoelectrochemical Cells. Nature*, 414 (2001), 338-344.

Ghazzal M. N., Chaoui N., Aubry E., Koch A., Roberd D., *J. of photochem and Photobiol A: Chemistry* 215 (2010) 11-16

Ghazzal M. N., Barthen N., Chaoui N., *Appl. Catal. B: Environmental* 103 (2011) 85-90.

Hagfeldt A., Gratzel M., *Chem. Rev.*, 49 (1995), 95

Haick H., Sagatelian, Y., Paz Y., *Langmuir*, 19 (2003), 2540–2544

Haick H., Paz Y., *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 3045-3051.

Herrmann J.M., *Appl Catal. B: Environ*, 99 (2010), 461 – 468.

Hartman P., Perdok W.G., *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 49-57.

Heller A., *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995), 503

Hoffmann M. R., Martin S. T., Chon W., Bahnemann D. W., *Chem. Rev.*, 95 (1995), 69.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J. M., *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001), 145.

Kenanakis G., Katsarakis N., *Appl. Catal., A*, 22 (2010), 378, 227–233.

Keller N, Ducamp M.N., Robert D., Keller V., *Chem Rev.*, 113 (2013), 5029-70.

Lee M. C., Choi. W., *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002), 11818-11822 .

Lee S. K., M. S., *J. Photochem and Photobiol A : Chemistry*, 162 (2004), 203-206.

Landau L.D., L. B., *acta physicochim. U.R.S.S.*, (1942), 42-54.

Linsenbïgler A. L., Lu G., Yates J. T., *Cem. Rev.*, 95 (1995), 735

Martin S. T., M. C., *J. phy. chem. B.*, (1994) 13695-13704.

Malta V., Celotti G., Zanetti R., Martelli A. F., *J. Chem. Soc. B* (1971) 548–553.

Moreno-Calvo E., Calvet T., Cuevas-Diarte M. A., Aquilano D., *Crystal Growth and Design*. 10 (2010) 4262–4271.

Mellott N.P., Durucan C., Pantano C.G, Guglielmi M. *Thin Solid Films* 502 (2006), 112-120.

Memming R., WILEY-VCH Verlag GmbH (2001).

Mills A., Wang J. Z., *Phys Chem.*, 213 (1999), 49-58.

Mills A., Le Hunte S., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 108 (1997), 1

Mills A. (a), Lee S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002), 233

Mills A. (b), Lee S., Lepre A., Parkin I. P., O’Neill S. A., *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002), 865

Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I. P., O’Neill S. A., *J. Photochem. Photobio. A: chem.*, 160 (2003), 213

Mills A. (a), Wang J., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 182 (2006) 181

Mills A., Mcfarlane M., *Catalysis Today* 129 (2007) 22-28

Muscat J., Swamy V., Harrison N. M., *Physical Review B*, 65 (2002), 1-15.

Nam H.-J., Amemiya T., Murabayashi M., Itoch K., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 8254-8259

Romeas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C., *New J. Chem.*, 23 (1999) 365-373.

Remillard T., MacBride J.R., Nietering K.E., Drews A.R., Zhang X., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 4440-4447.

Ollis D., *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010), 478–484.

Ollis D., *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017), 174–182.

Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978), 321 – 324

Paz Y., Heller A., *J. Mater. Res*, 12 (1997), 2759

Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A., *J. Mater. Res.*, 10 (1995), 2842–2848.

Paz, Y, *J. Nanotechnol*, 2 (2011), 845-861

Peruchon L., Puzenat E. , Girard-Egrot A. , Blum L. , Herrmann J.M., Guillard C.. Journal of Photochem and Photobiol A: Chemistry, 197 (2008), 170-176

Pagáčová J., Plško A., Michalková K., Šulcová J., Bieliková B., Tomagová M., J. Non Crystal. Sol. 401 (2014) 164 - 168

U. S. E. P. A., (2003). The particle pollution report.

Rosseler O., Sleiman M., Montesinos V. N., Shavorskiy A., Keller V., Keller N., Litter M. I., Bluhm H., Salmeron M., Destailats H., J. Phys Chem Lett. 4(2013), 536-41

Sato K., Journal of Crystal Growth 66 (1984), 441- 450

Sato K., Sasaki K., Okada M., J. Crystal Growth, 42 (1977), 259-263

Sato K., Kobayashi M., Morishita H., J. Crystal Growth 87 (1988) 236-242.

Sawunyama P., Jiang L., Fujishima A., Hashimoto K., J. Phys. Chem. B, 101 (1997), 11000

Sawunyama P., Fujishima A., Hashimoto K., Langmuir, 15 (1999), 3551

Schamming D., J. C. (2017), 17.

Smith I. W. M., Ravishankara A. R., J. Phys. Chem. A 106 (2002) 4798-4807.

Smits M., Chan C.K., Tytgat T., Craeye B., Costarramone N., Lacombe S., Lenaerts S., chemical engineering journal, 222 (2013), 411-418

Sydow E. von, Acta Cryst., 8 (1955), 557.

Sakthivel S., Adv Mater, 18 (2006), 2807-2824

Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M. and Bahnemann D. W., Chem. Rev., 114 (2014), 9919–9986.

Tada H., Tanaka M., Langmuir, 13 (1997), 360

Tatsuma T., Tachibana S., Fujishima A., J. Phys. Chem. B., 103 (1999), 8033-8035.

Tatsuma T., Tachibana S., Fujishima A., J. Phys. Chem. B., 105 (2001), 6987

Thompson T. L., Yates J. T., Chem. Rev., 106 (2006), 4428

Turchi C. S., Ollis D., J. Cata., 122 (1990), 178-192

Zaleska A. , Nalaskowski J. , Hupka J., Miller J.D.. Appl Cata B: Environmental, 88 (2009), 407-412

(<https://lot-qd.de/en/products/light-lasers/light-sources-for-scientific-applications/>)

(https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_st%C3%A9rique)

(<https://fr.wikipedia.org/wiki>)

ANNEXES

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

1. **Araiedh F.**, Ducos F., Houas A., Chaoui N., *Photodegradation mode of stearic acid crystal on heterogeneous anatase/amorphous titania films observed by differential interference contrast microscopy*. Applied Catalysis B : Environmental 187 (2016), 350–356.
2. **Araiedh F.**, Ducos F., Houas A., Chaoui N., *Kinetic study of the photocatalytic degradation of the C-polymorph of a stearic acid microcrystal grown on an amorphous titania surface scattered with anatase microdomains*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 353 (2018), 458–463.

Communications par affiche dans des conférences internationales

1. **Araiedh F.**, Ducos F., Houas A., Chaoui N., *Photodegradation mode of the B and C-polymorph of stearic acid crystal on heterogeneous anatase/amorphous titania films observed by differential interference contrast microscopy*.
9th European meeting on solar chemistry and photocatalysis : Environmental Applications (SPEA) : Strasbourg (France), Palais de congrès_June 13-17 (2016).
2. **Araiedh F.**, Ducos F., Houas A., Chaoui N., *Photodegradation of stearic acid crystals on TiO₂ surface investigated by differential interference contrast (DIC) microscopy*.
XIIIth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering (ECGP'13-2015, Hammamet (Tunisie), Laico Hotel_November 23-25 (2015).



Photodegradation mode of stearic acid crystal on heterogeneous anatase/amorphous titania films observed by differential interference contrast microscopy



Fouad Araiedh^{a,b}, Franck Ducos^b, Ammar Houas^{a,c}, Nouari Chaoui^{b,*}

^a *Unité de Recherche Catalyse et Matériaux pour l'Environnement et les Procédés (URCMEP), Université de Gabès, Campus Universitaire—Cité Erriadh, 6072 Gabès, Tunisia*

^b *Laboratoire de Chimie et Physique-Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC) Université de Lorraine, France*

^c *Al Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), College of Sciences, Department of Chemistry, Riyadh 11623, Saudi Arabia*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 October 2015

Received in revised form 11 January 2016

Accepted 16 January 2016

Available online 25 January 2016

Keywords:

Photocatalysis

Optical microscopy

TiO₂ thin film

Stearic acid

ABSTRACT

Reflected-light differential interference contrast microscopy was used to observe the disappearance of stearic acid crystal (B-polymorph) deposited onto a heterogeneous anatase/amorphous titania film upon ultraviolet light exposure. Microstructural studies of the films demonstrate the formation of anatase microdomains with sub-micrometric size randomly distributed throughout the amorphous surface of the film. The microscopy images reveal that the disappearance of stearic acid crystal is initiated in the immediate vicinity of these microdomains located within the crystal or close to its edges. The stearic acid disappearance proceeds via lateral growth and coalescence of pits in shape of flattened-hexagons showing a preferential orientation with respect to the stearic acid crystal symmetry. This latter fact, which is observed for the first time to the best of our knowledge, is explained by the dependence on crystallographic orientation of the progression rate of the pit edges. To justify the observed photodegradation mode, we first invoke the ultraviolet-induced formation of radical species at the anatase microdomains and their diffusion towards the pits edges. Then, the geometry and the preferential orientation of the pits are discussed in terms of anisotropy of intermolecular interactions within the crystal. These results suggest that the energy barrier seen by the radical species reaching the pit edges is correlated to the crystallographic orientation with consequences on the reaction kinetics.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium dioxide is well-known as a material of choice for self-cleaning surfaces because of its favorable physical and chemical properties. As a thin layer, the photocatalytic performances of titania are often estimated by measuring the evolution of the concentration of organic contaminants initially deposited onto its surface as a function of ultraviolet irradiation time [1–4]. Since the pioneer work of Paz and Heller [1], one the most popular contaminants used is stearic acid (CH₃(CH₂)₁₆COOH) because of its stability under ultraviolet irradiation and its low vapor pressure. Several studies have established that the degradation mode of stearic acid (SA, hereafter) on titania thin films is strongly influenced by the structure and morphology of the surface at various scales [5–7] but also the morphology of the SA deposits [6,8]. Sawunyama et al.

[6] compared the decomposition of a partial and full monolayer of SA on titania using in situ atomic force microscopy (AFM, hereafter). Their measurements revealed an inhomogeneous reactivity pattern at the nanometer scale attributed to randomly distributed active centers. In a previous work [8], we pioneered the use of standard optical microscopy to observe the photocatalyzed degradation of SA islands deposited on a continuous anatase coating at the micrometric scale. We observed that the photodecomposition of individual islands proceeded from the edges towards the center according to a zero-order kinetics with respect to island area. These studies have shown that the direct observation at various scales of the degradation mode of SA deposited on titania can provide new insights in the study of the factors that control the kinetics and mechanisms of photocatalysis.

This has motivated a great part of this work which considers an original and interesting SA/photocatalyst configuration. We prepared by sol gel route heterogeneous anatase/amorphous titania films according to a protocol reported by Bahtat et al. [9]. The as-prepared film consists of a non-photoactive amorphous tita-

* Corresponding author.

E-mail address: nouari.chaoui@univ-lorraine.fr (N. Chaoui).

nia matrix with randomly distributed anatase microdomains with sub-micrometric size. We use reflected-light differential interference contrast (RL-DIC) to visualize the ultraviolet photocatalytic degradation mode of well-crystallized stearic acid (B polymorphs) initially grown on the film surface. The RL-DIC microscopy is capable of producing high-contrast images (high-edge definition) of transparent medium and is therefore useful for the observation of stearic acid on titania surface. Furthermore, this technique allows the microscope to achieve high-resolution images at large aperture sizes enabling, at the same time, the observation of the anatase microdomains (sub-micrometric scale). We show that the direct observation of the TiO₂ photocatalytic surface reaction, using RL-DIC microscopy, provides new insights into the reaction kinetics and degradation mechanisms of SA on TiO₂. Our results reveal that the photocatalyzed degradation of the SA crystals is initiated at anatase microdomains, proceeds along specific crystallographic directions and is mediated via the diffusion of active species.

2. Experimental

2.1. Preparation of the TiO₂ thin films

2.1.1. Preparation of TiO₂ sol

Titanium tetra-isopropoxide [Ti(iOC₃H₇)₄] (Aldrich, 97%) was used as a precursor to synthesize the titania sol via an acid catalyzed sol-gel process. The TiO₂ sol was prepared according to a procedure reported by Bahtat et al. [9]. Briefly, 4.65 ml of propan-2-ol (Aldrich, 99.8%) was added drop by drop, under magnetic stirring, in 1.6 ml of TTiP. The solution was left under closed agitation under heating at 60 °C. After 15 min, 5.15 ml of acetic acid (ACROS Organics, 99.5%) was added for 10 min under heating at 60 °C. Finally, 12 ml of methanol (VWR, 100%) was poured and the solution was further stirred for 2 h. The sol was aged during 24 h. The obtained TiO₂ sol was transparent, stable and very fluid for several weeks. Its resulting pH was in the range 2–3.

2.1.2. Dip coating

Prior to coating, the glass substrates were cleaned in ultrasonic bath with detergent and successively rinsed with distilled water and absolute ethanol grade. The sol was dip coated onto borosilicate glass substrates (64 mm × 22 mm × 0.5 mm). The sol was deposited at a withdrawal speed of 100 mm/min. and the procedure was repeated eight times in order to obtain a film thickness of about 120–150 nm. Then, the film was then dried at 100 °C during one hour and was finally calcined at 450 °C for two hours.

2.2. Characterization of the films

The crystal structure and crystallinity of the TiO₂ catalysts were determined by micro-Raman spectrometry (Jobin Yvon Horiba, LabRAM HR evolution). The excitation laser wavelength was 633 nm. The power used was voluntarily kept at the minimum in order to be well below the power level needed to induce crystallization. The topography of TiO₂ thin films was investigated by atomic force microscopy (AFM, Pacific Nanotechnology) with a silicon nitride tip in tapping mode.

2.3. Photocatalytic experiment

2.3.1. Stearic acid deposition

Stearic acid film was dip-coated onto the titania photocatalyst from a 0.06 M stearic acid methanolic solution. The sample was dipped twice at a withdrawal speed of 100 mm/min in the solution at 30 °C and dried for two hours in ambient atmosphere.

2.3.2. Photocatalytic degradation

The photodegradation of the SA layer was performed using the ultraviolet light from a 200 W mercury-xenon lamp simulating solar radiation equipped with a 0.5 m length optical fiber. The power density in the UVA was 2.5 mW/cm², as measured by a photo-radiometer (Delta Ohm DO 9021) equipped with UVA head.

2.3.3. Reflected light-differential interference contrast (RL-DIC) microscopy

The samples were observed with a reflected-light differential interference contrast microscope (Axio Imager A1m from Zeiss) equipped with a high-resolution camera (AxioCam MRC5). The principle of this technique is based on the interference of very closely-spaced and linearly cross-polarized beams that transform thickness *gradient* or refractive index *gradient* or both in an image with shadow-cast appearance. This effect enables a contrast enhancement of edges and the observation of minute features in transparent objects (SA crystal here) with high contrast and high resolution.

3. Results

3.1. Characterization of the titania film

Fig. 1(a) shows a RL-DIC microscopy image of the sol-gel titania film dip-coated (eight layers) on borosilicate glass and heat treated at 450 °C for 2 h. The surface of the film shows a constellation of dark spots surrounded by white halos on a homogenous background and uniformly distributed on the film surface. Their diameter varies from a few hundreds nanometer to one micrometer. Except for these black spots, the rest of surface appears featureless at this scale.

A representative AFM image of the surface of the TiO₂ film is shown in Fig. 1(b). The AFM images reveal a surface with clearly visible microdomains with size ranging from 300 nm up to one micrometer emerging from the surface of the film. The heights of these microdomains with respect to the surface of the film typically vary from a few tens to a hundred of nm as shown by the image profiles. A close inspection of the flat regions also reveals minute hollows structures (surrounded in white) with diameters ranging from tens to a few hundreds of nanometres and approximately ten nm deep as shown by the image profile. It is striking how the forms of the microdomains and the hollows, whatever their sizes, are alike strongly suggesting a common origin. One can also appreciate a preferential orientation of both microdomains and hollows. Fig. 1(c) presents representative micro-Raman spectra of a microdomain and a flat region of the titania film. The spot size of the laser on the film surface was about 1 μm in diameter. The power of the laser used was voluntarily kept at the minimum in order to be well below the power level needed to induce crystallization. This explains the overall low signal/noise ratio in the recorded spectra. The Raman spectra of the microdomains show a sharp and strong line at 142 cm⁻¹ and four other much weaker lines at 196, 398, 515 and 638 cm⁻¹ which are characteristic of the anatase phase [10]. The Raman signal of the flat region at least 10 μm away from any visible microdomain is considerably reduced compared with that of the microdomains so that only a weak line at 196 cm⁻¹ is observed. This strongly suggests that the degree of crystallinity of the flat region is much weaker and supports the fact that the observed hollows may be attributed to fine anatase grains embedded in an amorphous matrix.

In our study, the films were prepared in accordance with the procedure proposed by Bahtat et al. [9] except for the duration of the thermal treatment at 450 °C which was 2 h in our work instead of 15 min. These authors observed spherical nanocrystals of about

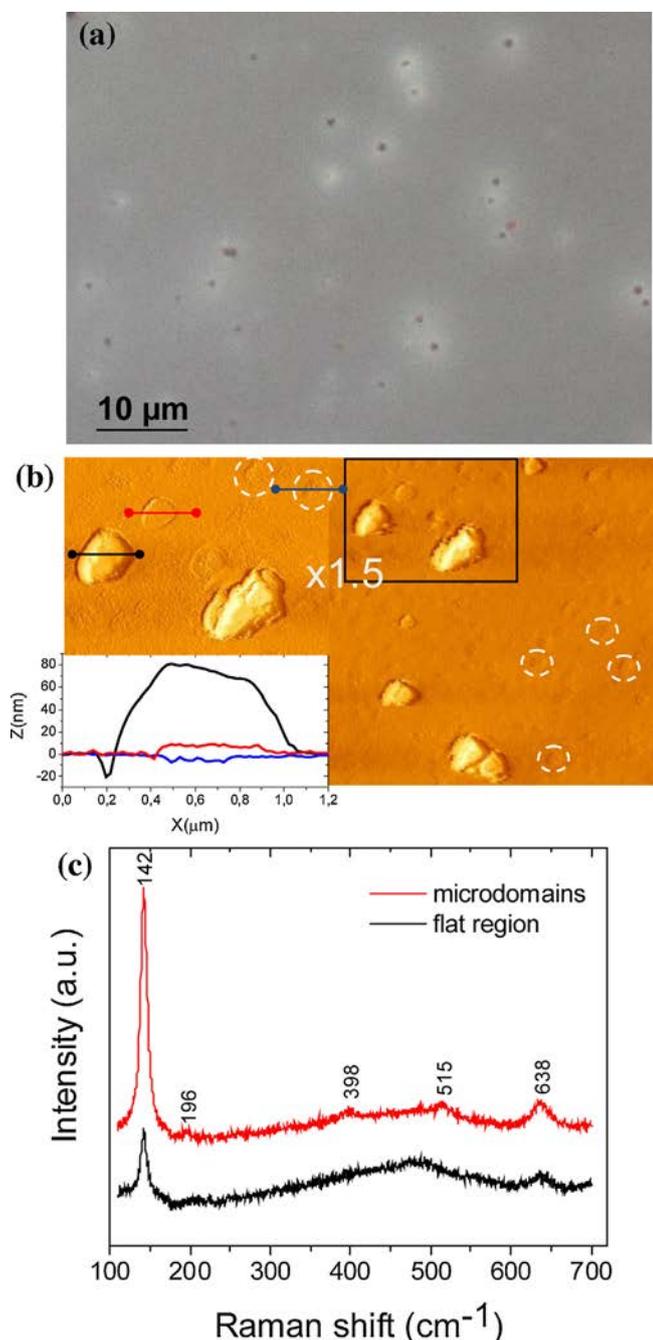


Fig. 1. (a) RL-DIC microscopy image of the sol-gel titania film dip coated on borosilicate glass and heat-treated at 450 °C for 2 h in air. (b) AFM image of film surface and representative profiles of the microdomains and hollows (c) Representative micro-Raman spectra of the microdomains and the flat region of the film.

5 nm in diameter embedded in an amorphous matrix. The observation of microdomains with diameter ranging from a few hundreds of nanometres up to one micrometre in Fig. 1(b) is consistent with the work of Exarhos and Aloï [11] who studied the isothermal crystallization of sol-gel deposited amorphous titania film. According to these authors, the crystallization occurs at nucleation centres which either pre-exist in the amorphous phase or are formed during the treatment. After several hours of isothermal annealing at 350 °C, the microstructure of their film showed a distribution of round spherical anatase particles with 100–200 nm diameters embedded in a fine-grained amorphous matrix and surrounded by a thin void shell. This strongly suggests that the observed hollows are

related to the crystallisation of embedded particles that can further growth and/or coalesce to form larger the observed microdomains.

3.2. Photocatalytic activities

3.2.1. RL-DIC microscopy observation of SA crystals prior to ultraviolet exposure

Fig. 2(a) presents RL-DIC microscopy images of a SA crystal grown on the titania film prior to ultraviolet exposure. As shown by the central panel of Fig. 2(a), the SA crystal is flat, rhombus-shaped and presents an obtuse angle of 107° (and thus an acute angle of 73°). The identification of SA polymorphs can be easily performed, carried out by observing the crystal shape [12–15]. Both B and C polymorphs form plate rhombus-shaped crystals which can be clearly distinguished from their acute angle which is about 74° for the B and close to 54° for the C polymorph. Therefore, the measured angle is consistent with the B-polymorph of SA.

The colour contrast between the crystal (pale brown) and the background (light blue) observed in Fig. 2(a) is a manifestation of the strong interaction between the polarized light and the SA crystal [16] that is birefringent. Due to the thickness of the crystal and its orientation in the plan of the microscope stage, phase difference is generated between the ordinary and extraordinary beams, inherent to its birefringence, explaining the observed colour contrast. The colour variation on the RL-DIC micrograph can be then correlated with the thickness of the crystal. As a result, the regions of the crystal showing homogenous pale brown colour present a constant thickness.

The magnitude of the image ($\times 1000$) enables the resolution of submicrometric features and makes possible the observation of the previously described microdomains which appear as minute dark points surrounded by a white halo on the image background. It is also worth noting that several microdomains are very close to crystal edge as indicated by the black arrows on the left panel of Fig. 2(a). Their distance to the crystal edge is of the order of 1 μm . On the other hand, a close inspection of the picture reveals anatase microdomains distributed within the crystal as seen by the magnification of the image in the right panel of Fig. 2(a). Some of them are surrounded by a blue halo suggesting the existence of a gap between the microdomain and the crystal. An AFM image of a representative anatase microdomain within a SA crystal shown in Fig. 2(b) confirms this assumption. As expected, the blue halo is related to the presence of a dip in which the microdomain is almost centered. The dip presents a flattened-hexagon shape and is about 1 μm wide and 3 μm long. The profile of the dip allows an estimation of the thickness of the SA crystal which is about 30–40 nm thick. A possible explanation for the formation of such a dip is that the prevention of crystal growth due to the microdomains.

3.2.2. RL-DIC microscopy observation of SA crystals upon ultraviolet irradiation

Fig. 3 presents RL-DIC microscopy images of a SA crystal grown on the titania film upon ultraviolet irradiation. It is observed the pits widen as the exposure time is increased (Fig. 3(a)–(d)) strongly suggesting a photocatalyzed degradation of the SA crystal. This assumption is supported by the fact that the disappearance of SA is systematically initiated in the immediate vicinity of an anatase microdomain as shown by the magnifications in Fig. 3(a)–(d). It should also be noted that the dips present a more or less regular flattened-hexagon shape and show a preferential orientation towards the rhombus big axis. As the irradiation time is further increased, the lateral growth of the pits leads to coalescence (Fig. 3(e)) which results in percolation of the hexagons (Fig. 3(f)) and finally, the total disappearance of the SA crystal (Fig. 3(g)) as shown by the remaining background colour.

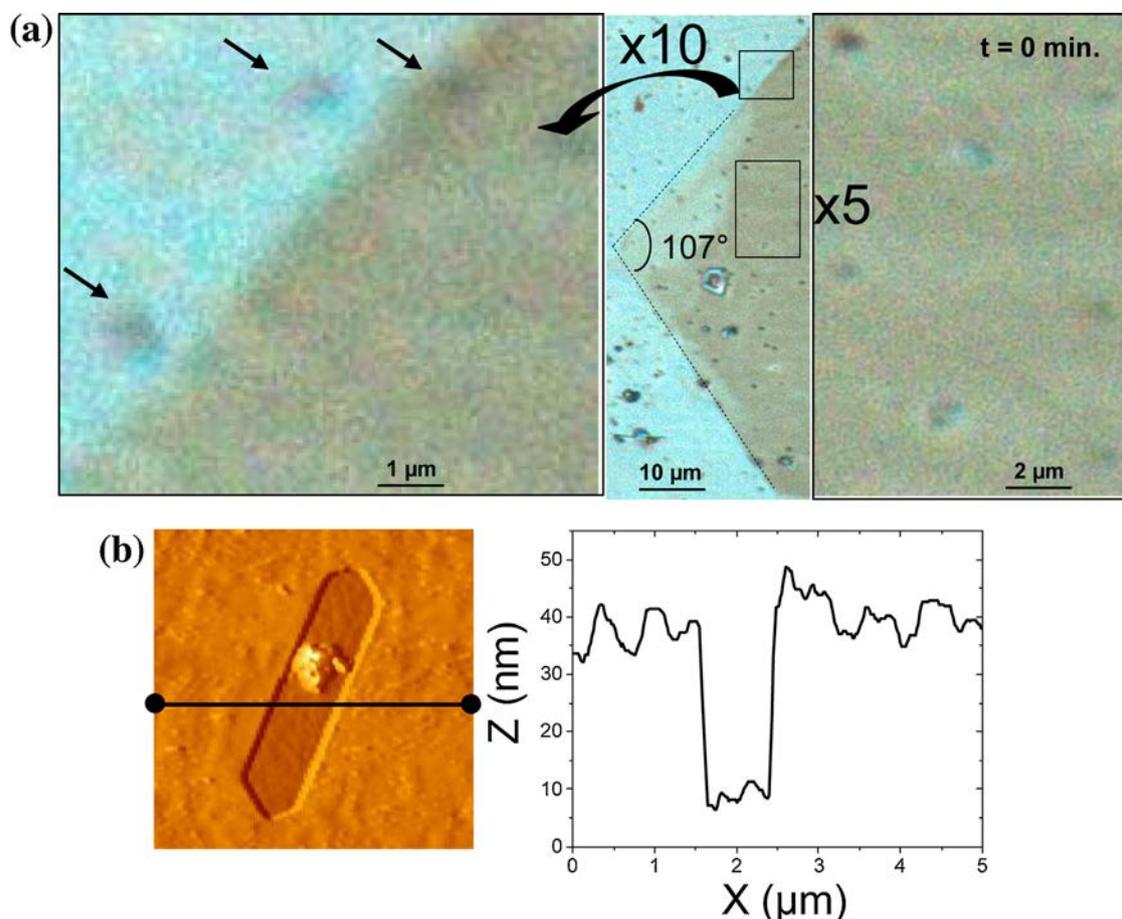


Fig. 2. (a) RL-DIC microscopy image of stearic acid crystal (B-polymorph) deposited on the titania film before ultraviolet irradiation. The left panel is a magnification ($\times 10$) of the edges of the crystal showing a microdomain at the edge and two others in its immediate vicinity. The left panel is a magnification ($\times 5$) of a region the crystal showing microdomains within the crystal. (b) AFM image of a microdomain at the centre of a dip within the crystal and profile of the dip.

Table 1
Crystallographic data for the B-polymorphs of stearic acid (from Ref. [15]).

Polytype	Structure	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)
B _m	monoclinic	P2 ₁ /c Z=4	43.95	7.397	5.598	90.31
B _o	orthorhombic	Pbca Z=8	7.408	5.587	87.69	90

From the flattened hexagon orientation and the crystal symmetry, it is possible to determine the crystallographic orientation of the edges of the growing pits. Table 1 presents the crystallographic data of the B-polymorphs. The B-polymorph of SA presents two polytypes: one is monoclinic (B_m) crystallizes in the P2₁/c space group while the other one is orthorhombic (B_o) and crystallizes in the Pbca space group.

Fig. 4 presents the relationship between the crystal structure, the geometry and the orientation of the pits. For simplicity, we have only considered the case of the monoclinic B-polymorphs but the following descriptions can be easily transposed to the orthorhombic form of the B-polymorphs. Fig. 4(a) shows a RL-DIC microscopy image of a dip on which are indicated the characteristic angles of the B-polymorph. Fig. 4(b) shows the respective orientations and morphologies of the SA crystal and pit with respect to the unit-cell while Fig. 4(c) presents the projection of the unit-cell basal plane (bc plane) of the monoclinic B form adapted from Refs. [13,15]. The basal plane of the crystal corresponds to the {100} faces. The geometrical characteristic of the pits (flattened hexagons) is also consistent with the B-form. The four edges of the pit that are parallel to the four sides of the rhombus coincide with the {h11} faces and the two others correspond to the {h10} faces. The angle between

(011) and [01 $\bar{1}$] crystallographic directions as measured in the (100) basal plane is 73° and that between (011) and [0 $\bar{1}$ 1] is 107° in good agreement with the characteristic angles of the B-polymorph.

The gap distances $g_{\{h11\}}$ and $g_{\{h10\}}$ between the active domain and the pits edges according to {h11} and {h10} faces respectively, have been plotted as a function of irradiation time in Fig. 5. From 5 to 40 min., $g_{\{h10\}}$ and $g_{\{h11\}}$ increase linearly with irradiation time to reach 2.8 μm and 4 μm at 40 min, respectively. The displacement rates of the edges $R_{\{h11\}}$ and $R_{\{h10\}}$ according to the normal directions to the {h11} and {h10} faces, were found to be 0.069 and 0.057 $\mu\text{m min}^{-1}$, respectively. The fact that the intercepts of both regression lines have a positive value is consistent with the preexistence of the pits prior to the UV-vis irradiation (Fig. 2).

4. Discussion

The presented results provide further evidence that molecules well separated from a photoactive titania domain can be photodegraded. As earlier reported [17–19], this remote photodegradation is mainly due to the surface diffusion of active species like hydroxide radicals (OH \cdot) or even peroxide (H₂O₂) from the titania microdomain. These active species can diffuse at relatively large

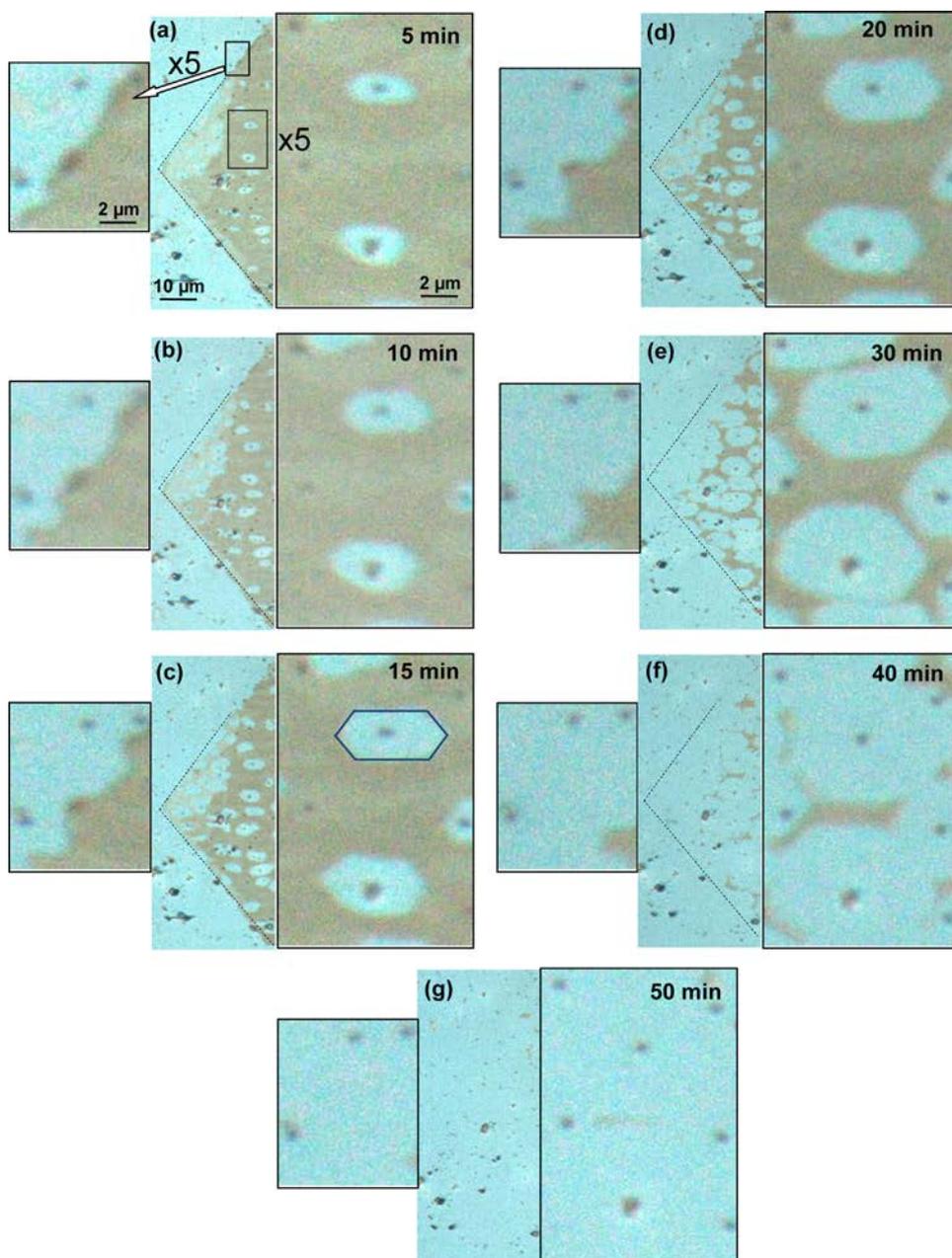


Fig. 3. RL-DIC microscopy image of stearic acid crystal (B-polymorph) deposited on the titania film upon ultraviolet irradiation after (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 40 min and (g) 50 min exposure time.

distance, up to several tens μm and react with anchored molecules [17–19]. Unlike the above cited works, where the active domains present a linear edge with indefinite length making the species to diffuse towards the normal direction, the active microdomains described in our work are very limited (a few hundred nm) so that they could almost be considered as point diffusion sources. As a consequence, the active species can diffuse on the surface in all the directions around the anatase microdomains. The surface diffusion coefficient of the active species on amorphous titania being isotropic, the isoconcentration lines of the diffusing species around the microdomain should almost be circular. This contrasts with the anisotropic evolution of the pits edges strongly suggesting, at first glance, that the photodegradation kinetics is governed by the reaction at the edges which is related the anisotropic properties of the SA crystal. This is also clearly evidenced by the linear evolutions of the gap distances as a function of irradiation time observed in Fig. 4

[20]. In the following, we try to correlate the morphology of the pits with the crystal properties.

By searching through the literature, we were astonished by the remarkable similarity between the observed morphology of the pits and the crystal habits of stearic acid as predicted by morphological simulations based on the attachment energy theory [15,21]. The latter, initially proposed by Hartman and Perdock [22], takes into account the intermolecular interactions (Van der Waals, hydrogen bonds) within the crystal to predict the crystal habit. The concept of attachment energy has been defined by these authors as the energy released per unit cell content per mole $E_{\text{att}}(\text{hkl})$ upon the attachment of a crystal slice of thickness d_{hkl} on a face (hkl). Hartmann and Perdock demonstrated that the growth rates of a given (hkl) face is proportional to the absolute value of the attachment energy. The growth rate governs the crystal habit in that the faces showing the slowest growth rates will be the most morphologically

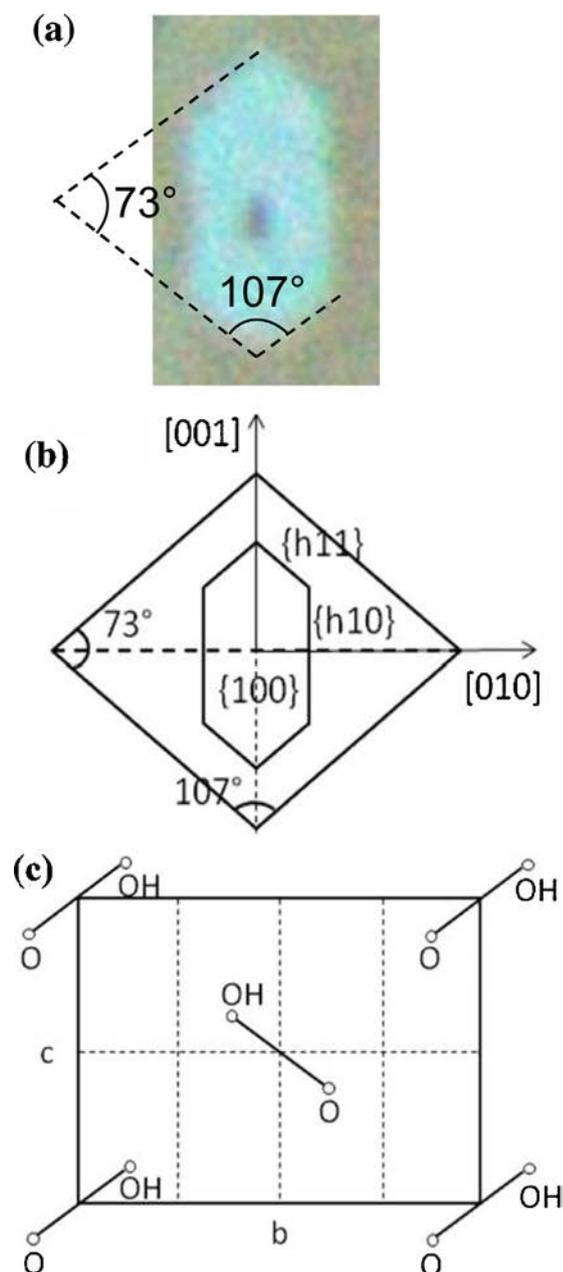


Fig. 4. (a) RL-DIC microscopy image of a representative dip within the stearic acid crystal (B-polymorph) after several minute ultraviolet irradiation (b) respective morphologies and orientations of the SA crystal and the pit edges in the bc plane of the unit cell (c) Projection of the unit-cell basal plane (bc plane) of the monoclinic B-form of stearic acid (adapted from Refs. [13,15]).

pronounced. Further details concerning the Hartman and Perdok model and the evaluation of the attachment energy can be found in Refs. [15,21,22]. As a conclusion, the observed similarity between the calculated crystal habits of SA and the observed morphology of the pits (Figs. 2 and 3) are certainly not fortuitous but share the common feature of the interactions between the molecules within the crystal.

Table 2 lists the calculated attachment energies and interplanar spacing of the low index faces of the monoclinic form of the B-polymorph of stearic acid obtained from Ref. [15]. The relative values of attachment energy can be rationalized in term of molecular arrangement within the crystal due to the relative orientation of the methyl and carboxyl groups. As an illustration, Table 2 shows that the {100} faces have an attachment energy which abso-

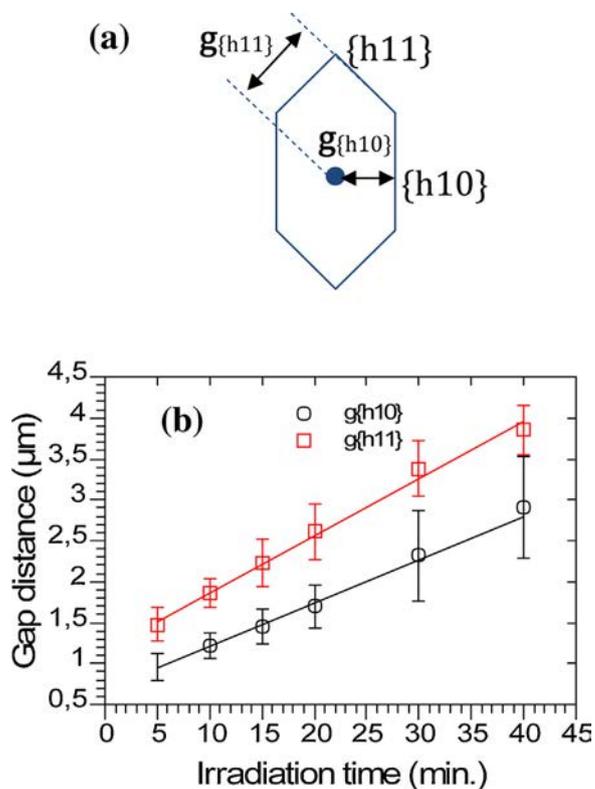


Fig. 5. (a) Definition of the gap distances $g_{\{h11\}}$ and $g_{\{h10\}}$ between the active microdomain the edges of the pits according to the $\{h11\}$ and $\{h10\}$ faces, respectively and (b) their evolution as a function of ultraviolet exposure time. The solid lines correspond to a linear fit.

lute value is much lower than both other faces sets. This can be explained by the fact that $\{100\}$ faces are terminated with methyl groups conducting to methyl–methyl interactions [15]. These latter are very weak compared to the stronger lateral molecular interactions inside the bilayer which are mainly attributed to hydrogen bonds. The considerable correlation between the velocity of the edges (obtained from Fig. 5) and the relative attachment energy of the $\{110\}$ and the $\{211\}$ faces (Table 2) suggests that the attachment energy is also, somehow, the controlling factor of the morphology of the pits. In fact, the relative values of the attachment energy implicitly reflect the anisotropy of the bond strength within the crystal and thus the chemical groups terminating the different faces. Since the photodegradation of the SA proceeds via the formation and diffusion of active species such as OH^\bullet or H_2O_2 , one can suggest that the relative velocity of the pit edges is related to the relative chemical affinity of the active species for the chemical groups terminating a given crystal face.

Carboxylic acids are known to form strong hydrogen bonds with H-atom donors such as hydroxyl radicals and peroxide molecules [23]. The forces between OH and the co-reagent can affect the reaction dynamics and hence its kinetics. We could propose that the energy barrier seen by the active species reaching the pit edges might be then correlated to the anisotropy of the bond strength within the crystal. It should be significantly lowered for crystal faces showing high absolute value of attachment energy explaining the differences between the progression rates of the edges. This corresponds to the faces presenting favorably oriented co-reagents and for which the reaction is likely to involve hydrogen bonds.

Table 2
Calculated attachment energies (from Ref. [15]) and interplanar spacing of the low index faces of the B_m polytype of stearic acid. Displacement rate R_{hkl} of the pit edges according to the {hkl} faces.

{hkl}	Multiplicity	d _{hkl} (Å)	Attachment energy (kJ/mol)	R _{hkl} (μm min ⁻¹)
{100}	2	43.95	-7.2	-
{110}	4	7.29	-83	0.057
{211}	4	4.38	-104.9	0.069

5. Conclusion

We have shown that the direct observation of the TiO₂ photocatalytic surface reaction, using RL-DIC microscopy, provides new insights into the reaction kinetics and degradation mechanisms of SA on TiO₂. The degradation of the SA crystals (B-polymorphs here) was observed to be initiated at the titania domains and form pits whose edges proceed along specific crystallographic directions of the SA crystal and with different velocities. First, these results provide further evidence that molecules well-separated from a photoactive titania domain can be photodegraded via the diffusion of active species. We proposed that the main factor governing the growth of a molecular crystal, the attachment energy, can also be invoked to explain the orientation and morphology of the pits. This analogy makes sense since the relative values of the attachment energy implicitly reflect the chemical groups terminating the different faces. Thus, the interactions between the diffusing active species and the SA molecules should be dependent on the crystalline orientation with consequences on the reaction dynamics and kinetics.

Acknowledgements

This work has been supported by the Erasmus Mundus Program E-GOV-TN (European Union—Project n° 2013-2434). The authors are grateful to Jean-Luc Pierrot for the AFM measurements and to Pascal Franchetti for the micro-Raman measurements.

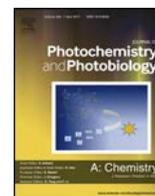
References

- [1] Y. Paz, A. Heller, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2759–2766.
- [2] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003) 213–224.
- [3] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 181–186.
- [4] V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut, *New J. Chem.* 23 (1999) 365–373.
- [5] P. Sawunyama, L. Jiang, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Chem. Phys. B* 101 (1997) 11000–11003.
- [6] P. Sawunyama, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Langmuir* 15 (1999) 3551–3556.
- [7] T. Remillard, J.R. MacBride, K.E. Nietering, A.R. Drews, X. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4440–4447.
- [8] M.N. Ghazzal, N. Barthen, N. Chaoui, *Appl. Catal. B: Environ.* 103 (2011) 85–90.
- [9] M. Bahtat, C. Bovier, J. Serughetti, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 203–206.
- [10] I.A. Alhomoudi, G. Newaz, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4372–4378.
- [11] G.J. Exarhos, M. Aloï, *Thin Solid Films* 193/194 (1990) 42–50.
- [12] E. von Sydow, *Acta Cryst.* 8 (1955) 557.
- [13] V. Malta, G. Celotti, R. Zanetti, A. Ferrero Martelli, *J. Chem. Soc. B* 54 (1971) 548–553.
- [14] K. Sato, M. Kobayashi, H. Morishita, *J. Cryst. Growth* 87 (1988) 236–242.
- [15] E. Moreno-Calvo, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, D. Aquilano, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 4262–4271.
- [16] D.B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, Wiley-Liss, United States, 2001.
- [17] T. Tatsuma, S. Tachibana, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8033–8035.
- [18] H. Haick, Y. Paz, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3045–3051.
- [19] M.C. Lee, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11818–11822.
- [20] D. Ollis, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 478–484.
- [21] J. Evans, A.Y. Lee, A. Myerson, *Crystallization and Solidification Properties of Lipids*, in: N. Widlak, R.W. Hartel, S. Narine (Eds.), AOCS, Press, United States, 2001, pp. 17–33.
- [22] P. Hartman, W.G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 49–57.
- [23] I.W.M. Smith, A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 4798–4807.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Kinetic study of the photocatalytic degradation of the C-polymorph of a stearic acid microcrystal grown on an amorphous titania surface scattered with anatase microdomains

Fouad Araiedh^{a,b}, Franck Ducos^b, Ammar Houas^{a,c}, Nouari Chaoui^{b,*}^a *Unité de Recherche Catalyse et Matériaux pour l'Environnement et les Procédés (URCMPEP), Université de Gabès, Campus Universitaire Cité Erriadh, 6072, Gabès, Tunisie*^b *Laboratoire de Chimie et Physique-Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine, France*^c *Al Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), College of Sciences, Department of Chemistry, Riyadh, 11623, Saudi Arabia*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2017

Received in revised form 4 December 2017

Accepted 4 December 2017

Available online 9 December 2017

Keywords:

Photocatalysis
Titanium dioxide
Anatase
Stearic acid

ABSTRACT

The photodegradation of a stearic acid (SA) microcrystal on an amorphous titania film surface scattered with submicrometric anatase domains is observed using a Reflected Light – Differential Interference Contrast (RL-DIC) microscopy. The SA microcrystal, grown from a saturated solution, is flat and rhombus-shaped with acute angle of 55° in agreement with the C-polymorph of SA crystal. We observe that the photodegradation initiates at the anatase microdomains under the microcrystal and creates SA holes in the shape of truncated-rhombus or elongated-hexagons having the same orientation and symmetry as the SA microcrystal. The expansion of the SA holes is ascribed to a photodegradation mechanism mediated by the photogeneration and surface diffusion of radical species across the gap between the anatase microdomain and the edges of the SA holes. A detail kinetic study of the SA holes expansion shows that the surface area of the SA holes scales almost linearly with UV exposure time in good agreement with an apparent zero-order kinetics. The morphology and the expansion kinetics of these holes are rationalized through the orientation dependence of the reactivity of the molecules with the radical species.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the pioneer work of Paz et al. [1], the photodegradation of long-chain carboxylic acids on TiO₂ surfaces has attracted tremendous interest from both applied and fundamental points of view [1–12]. In particular, the use of stearic acid (SA) as a model pollutant quickly became a popular method to determine the activity of photocatalyst thin films for applications in the area of environmental remediation and self-cleaning surfaces. At a more fundamental level, the kinetics models and related processes involved in the photodegradation of solid organic deposits on a TiO₂ surface differ in numerous aspects from those involved in liquid- or gas phase and remain not fully understood.

The photocatalytic reaction of an oxidizable solid phase is, in numerous cases, attributed to the strong oxidation potential of active oxygen species, such as the hydroxyl radicals OH[•], that are

photogenerated on the UV-illuminated TiO₂ surface [13]. The bimolecular reaction between these active species and the organic co-reactant is responsible for initiating the photocatalytic degradation process. Furthermore, there is a body of evidence supporting the fact that this bimolecular reaction can even be mediated via the diffusion of OH[•] radicals [14–17]. As regards the degradation kinetics, the reaction rates strongly depend on the respective structure and morphology of both photocatalyst and organic layer. D. Ollis [11] examined different photocatalyst/organic layer configurations and proposed simple kinetic models associated to each case. Recently, we highlighted the dependence of the initial morphology of the SA deposit on the degradation kinetics of SA which is largely influenced by the deposition method and conditions [10]. SA deposits are usually prepared by solution casting methods such as dip- [2,10] or spin-coating [1,3,7] but also by more sophisticated Langmuir–Blodgett film method [5,8,9]. While the latter allows the deposition of one or more monolayers of SA with very accurate thickness, the formers lead in most cases to the formation of microscopic islands with irregular shapes and presenting a distribution in sizes and heights [10,12]. The

* Corresponding author.

E-mail address: nouari.chaoui@univ-lorraine.fr (N. Chaoui).

nucleation and crystallization of fatty acid on a surface is a complex process which is influenced by numerous parameters including solution concentration and temperature [18]. By varying the SA deposition conditions, it is possible to grow faceted islands on the photocatalyst surface and even well-defined SA microcrystals [19]. Two main polymorphic forms of SA crystal can be grown from solution: the B polymorph which crystallizes as a flat and rhombus-shaped crystal with an acute angle of 74° and the C-polymorph which is also flat and rhombus shaped but with an acute angle of 54° [19,20]. These two forms of SA crystals can be therefore easily distinguished by the measure of their acute angles. In a very recent report [21], using Reflected Light – Differential Interference Contrast (RL-DIC) microscopy, we observed the photodegradation mode of the B-polymorph of SA microcrystals grown on an amorphous titania film surface scattered with submicrometric anatase microdomains. Interestingly, this study revealed that the photodegradation of these microcrystals proceeded via the appearance at the anatase microdomains and widening of holes in shape of flattened hexagons within the microcrystal which exhibit the same symmetry and orientation as the microcrystal. The morphology of these holes was related to the anisotropy of the crystal structure and the related orientations of the molecules in the different crystallographic directions of the crystal. In this work, we study the photodegradation of the C-polymorph of SA microcrystals initially grown on an amorphous titania film surface containing submicrometric anatase microdomains. This report provides further insights into the formation of these SA holes and their relationship with the crystal morphology and structure. Emphasis is put on the holes expansion kinetics which is discussed on the basis the anisotropy of the reaction kinetics.

2. Experimental section

2.1. Preparation of the TiO₂ thin films

The TiO₂ sol was prepared according to a procedure reported by Bahtat et al. [22]. Propan-2-ol (Aldrich, 99.8%) and acetic acid (ACROS Organics, 99.5%) were used as solvent and catalyst, respectively. The sol was deposited onto borosilicate glass slides (D 263 M, Schott) The glass slide was dipped 8 times in the sol with at a withdrawal speed of 100 mm/min and finally dried at 100 °C for 1 h and heat-treated for 2 h in air at 450 °C. Further details are given in ref. [21].

2.2. Photocatalytic experiment

SA microcrystals were grown onto the titania films surface according to a recently published procedure [21]. Briefly, the titania films were dipped twice in a 0.06 M methanolic solution maintained at 30 °C at a withdrawal speed of 100 mm/min and dried during 5 min between each dip and finally further dried for 2 h.

The photocatalytic degradation of the SA microcrystals was measured as a function of UV-exposure time. The films were irradiated by a 200 W mercury-xenon lamp (Lot Oriol instruments) simulating solar radiation equipped with a 0.5 m length optical fiber. The power density in the UVA was 25 W m^{-2} , as measured by a photo-radiometer (Delta Ohm DO 9021) equipped with UVA head. The photodegradation of the SA microcrystals was observed as a function of UV exposure time with a Reflection Light – Differential Interference Contrast microscope (Axio Imager A1m, Zeiss), equipped with a high-resolution camera (AxioCam MRC5). The enhanced contrast and resolution inherent to RL-DIC microscopy enables the observation of minute details on the surface and is then particularly appropriate for the simultaneous observation of the microcrystal edges and the submicrometric

submicrometric domains. The quantitative exploitation of the micro images was performed using Imagej software [23].

3. Results and discussions

3.1. RL-DIC microscopy observation of the SA microcrystal after various UV exposure times

Fig. 1 presents the RL-DIC images of the C-polymorph of a representative SA microcrystal grown on the titania film before UV-illumination (Fig. 1(a)) and after various UV exposure times (Fig. 1(b)–(h)). The TiO₂ film consists of an amorphous titania matrix with embedded anatase nanocrystals [22] and scattered with anatase microdomains [21]. On the RL-DIC image the anatase microdomains appear as dark spots uniformly dispersed on the film surface. Their diameter varies from a few hundreds of nm to about one micrometer [21]. Except for these black spots, the rest of surface appears featureless at this scale.

As previously mentioned, the SA polymorphs are known to be easily identified from the crystal morphology and their angle values. The as-grown SA microcrystal is rhombus-shaped with an acute angle of 55° in good agreement with the C-polymorph of SA crystals which is 54° [19,20]. Note the sharp contrast between the crystal (light brown) and the titania film surface (light gray) and the well-defined edges of the crystal. The high-resolution achieved by RL-DIC microscopy also enables the observation of the anatase microdomains with sub-micrometric size which appear as minute black dots on the light gray background. Anatase microdomains are also visible within the crystal surface as indicated by the arrow on the magnified images (Fig. 1(a), right panels). The light gray color around the microdomain reveals the existence of a gap between the microdomain and the microcrystal as already reported in our previous study on the photodegradation mode of the B-form of SA [21]. This gap is of the order of one micrometer or less. A possible explanation for the existence of this gap is an incidental exposure of the sample to UV light which could come from the microscope illumination. We used a Zeiss microscope equipped with a 100 W halogen lamp which has a radiation spectrum of a black body at the temperature of 3300 K. At this temperature, the lamp emits a tiny fraction of UV radiation. We also used Neofluar objectives which transmit a bit in the UVA domain. Prior to the (intentional) UV exposure, we spent some time to examine in detail the SA microcrystals grown on the TiO₂ film and depending on the selected objective the irradiance can reach 0.6 W m^{-2} in the UVA range. Therefore, it cannot be excluded that the holes observed at $t=0$ were obtained during these preliminary observations. However, it should be noted that during the photodegradation experiments, the observation and image recording of the holes after UV exposures were performed in few minutes. Therefore, the contribution of the microscope light to the photodegradation of the SA microcrystal is still negligible.

At the early stage of the UV exposure Fig. 1(b), several holes appear in the SA crystal and a close inspection (see magnifications on right panels) shows that each hole initiates at the location of an anatase microdomain. As the UV exposure is further increased (Figs. 1(c)–(f)), the holes widen and become truncated rhombus or elongated hexagonal in shape with the same orientation as the microcrystal (Fig. 1(d)). The holes exhibit a preferential orientation along the major axis of the crystal. It is also worth noting that the lateral edges of the holes are parallel to those of the microcrystal. After 48 min. UV exposure, the holes merge (Fig. 1(g)) and the microcrystal totally disappears (Fig. 1(h)) after 56 min. UV exposure.

The expansion of the SA holes as a function of UV exposure time is explained by the well-documented remote photodegradation mechanism [13–16] involving active oxygen species such as OH[•]

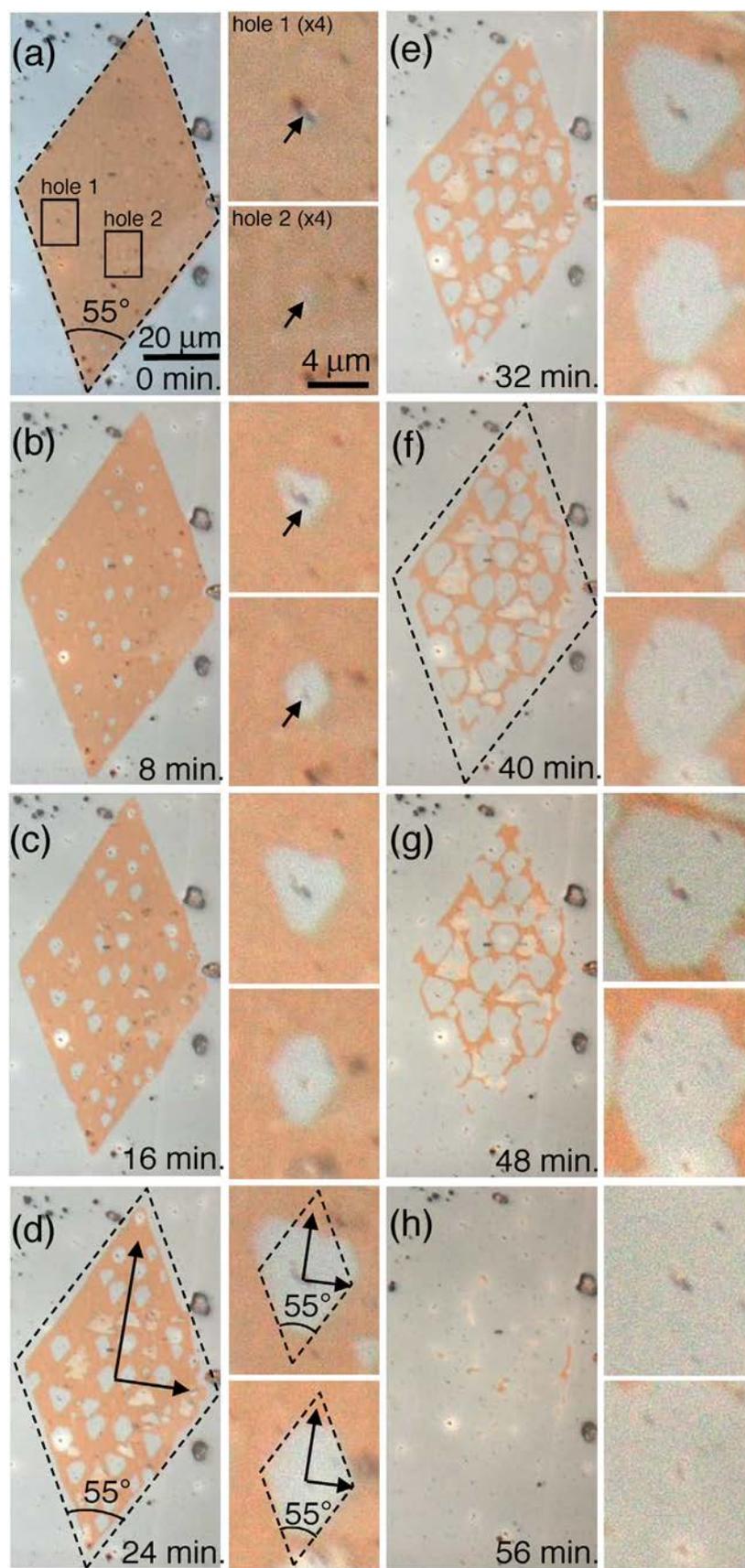


Fig. 1. RL-DIC microscopy images of the C-polymorph of a SA microcrystal grown on the titania film before (a) and after various UV exposure times (b)–(h). The right panels show magnified images of two representative SA holes. The black rows in the magnified images (a) and (b) indicate the location of the anatase microdomain. The big rhombus in dashed lines in images (a), (d) and (f) represents the initial size of the SA microcrystal while the small ones in the magnified images (d) help to compare the symmetry of the microcrystal to that of the SA holes.

Table 1
Crystallographic data for the C-polymorphs of stearic acid (data from ref. [19]).

Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)
P2 ₁ /c, Z=4	39.99	4.960	9.354	90	95.00

radicals. These oxygen species are photogenerated at the anatase microdomains, then diffuse on the surface towards the edges of the holes and react with the SA molecules.

It is also observed that the external edges of microcrystal recede at a very low rate with UV exposure time. This is clearly evidenced when comparing the size of the microcrystal after 24 min. UV exposure (Fig. 1(d)) to that before UV exposure (Fig. 1(a)) which is represented by the rhombus in dashed lines in the left image of Fig. 1(d). The photodegradation of the external edges of the microcrystal may be related to the weak activity of the amorphous region of the film due to the presence of embedded anatase nanocrystals but can also be explained by the contribution of the anatase microdomains in the vicinity of the crystal edge [21]. These images also reveal that the morphology of the SA holes after a long exposure time is clearly related to that observed at the early stage of the process. This is clearly demonstrated by a comparison of the magnified images after 8 (Fig. 1(b)) and 40 min. (Fig. 1(f)) UV exposure time. This statement is valid whatever the initial shape of the hole.

3.2. Relationship between the crystal habit, the crystallographic orientations and the shape of the holes

Table 1 presents the crystallographic data of the C-polymorphs of SA. This polymorph is monoclinic and crystallizes in the P2₁/c space group. From the morphology of the holes and the crystal symmetry, it is possible to determine the crystallographic orientation of the edges of the holes. Fig. 2(a) displays the projection of the unit-cell base (bc) of the C-form of stearic acid adapted from refs. [19,20] Fig. 2(b) and (c) show morphologies and orientations of the SA microcrystal (Fig. 2(b)) and hole edges in the (bc) plane of the unit cell (Fig. 2(c)).

The big axis of the crystal and the hole coincide with the [001] crystallographic direction. The angle between [011] and [01 $\bar{1}$] crystallographic directions as measured in the (100) basal plan is 55° and that between [011] and [0 $\bar{1}$ 1] is 125° in good agreement with the characteristic angles of the C-polymorph [19,20]. The {100} faces are by far the most developed in the crystal

morphology. Recent theoretical studies of the C-polymorph of SA crystal suggest that the lateral faces of the crystal are in decreasing order of importance the {h11}, {h01} and {110} [19]. In good agreement with the crystal morphology, the {h11} faces are well-developed and represent the major contribution to the hole perimeter whereas the {h01} faces are also rather well-developed on the hole but not on the microcrystal.

3.3. Kinetic study of the SA holes expansion

To obtain a more quantitative understanding of the holes expansion process, the surface area of several holes was plotted as a function of UV exposure time in Fig. 3(a). Because of the resolution limits of the microscope image, the surface area of the holes was plotted starting from 10 min. The measurements are also limited by the merging of the holes for UV exposure time above 50 min. As shown in Fig. 3(a), the evolutions of the holes areas as a function of UV exposure time show the same behavior. This can be appreciated from the weak scattering of the plots. This means that the degradation rate is poorly influenced by the size or shape of the anatase microdomains. The evolution of the surface area is almost linear indicating that the SA removal is almost proportional to UV exposure time. Assuming the thickness of the crystal to be locally constant (about 40 nm), the reaction kinetics is therefore consistent with an apparent zero-order with respect to SA mass as observed for mono- multilayer carboxylic acid films [5,6,10] deposited on continuous anatase films. The regression line of the averaged area values has a slope of about 1.2 $\mu\text{m}^2 \text{min}^{-1}$. These results suggest that the reaction kinetics is not limited by diffusion of the oxygen radicals but rather by the reaction between the radicals and the SA molecules at the edges.

In Fig. 3(b) and (c), the gap distances $g_{\{h01\}}$ and $g_{\{h11\}}$ between the anatase microdomain and the hole edges corresponding to the four {h11} and the two {h01} faces, respectively, are plotted as a function of UV exposure time. The presented data are raw measurements from a representative hole (hole 2 shown in Fig. 1). Above 15–20 min. UV exposure, the evolutions of $g_{\{h01\}}$ and $g_{\{h11\}}$ (Fig. 3(b) and (c)) are almost linear and present similar slopes. This is clearly evidenced by the calculated values of the displacement rates $R_{\{h01\}}$ and $R_{\{h11\}}$ obtained from the slope of a linear fitting in the range 20–48 min and gathered in Table 2. These values are indeed found to be similar whatever the crystallographic direction.

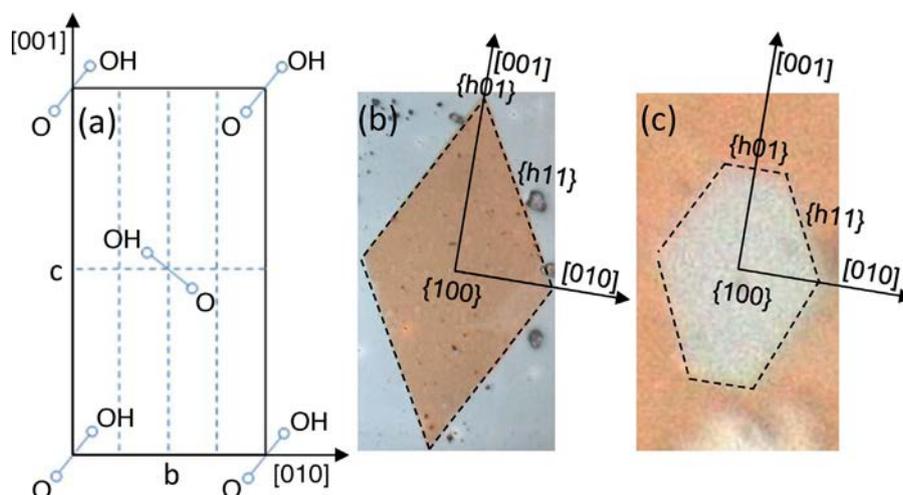


Fig. 2. Projection of the unit-cell base (bc) of the C-polymorph of stearic acid (a) adapted from refs. [19] and [20]. Microscopy images of the SA microcrystal (b) and of a SA hole (c) showing their crystallographic orientations in relation with their morphologies in the (bc) plane of the unit cell.

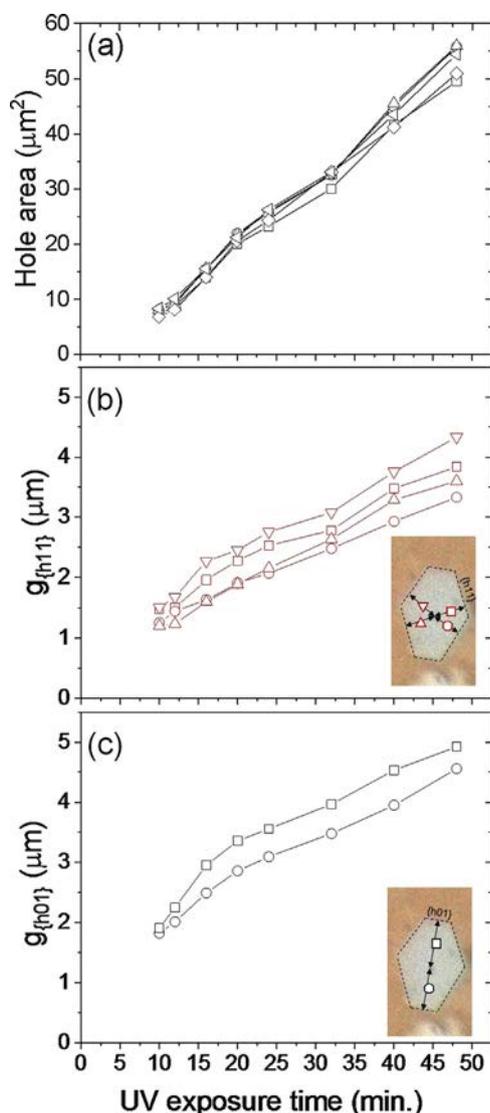


Fig. 3. Surface area of several representative holes as a function of UV exposure time (a). Gap distances $g_{\{h11\}}$ and $g_{\{h01\}}$ between the anatase microdomain and the edges of the SA hole corresponding respectively to the $\{h11\}$ faces (b) and the $\{h01\}$ faces (c) as a function of UV exposure time.

Table 2

Displacement rates $R_{\{h01\}}$ and $R_{\{h11\}}$ of the edges corresponding to the two $\{h01\}$ and the four $\{h11\}$ faces.

Displacement rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$R_{\{h01\}}$		$R_{\{h11\}}$			
Hole 1	0.050	0.053	0.056	0.048	0.054	0.054
Hole 2	0.059	0.057	0.056	0.056	0.048	0.054
Hole 3	0.042	0.048	0.061	0.045	0.056	0.053
Mean		0.052	0.053			

In analogy with growth theory of crystals [19], the morphology of a hole could be determined by the difference between the displacements rates of its different faces [21]. Those showing the fastest displacement rates vanish whereas those slowly growing dominate the shape of the hole. The fact that $R_{\{h01\}}$ and $R_{\{h11\}}$ are similar is consistent with the aforementioned (Fig. 2 and 3) conservation of the initial morphology of the holes. In our previous work on the photodegradation of the B-polymorph of SA [21], the displacement rate of the edges of the holes was put in relation with the anisotropy of the crystal which is governed by the anisotropic molecules interactions along the different crystallographic

direction. By analogy with crystal growth [19], it was assumed that the hole grows faster along the directions corresponding to the strongest interaction, i.e. the hydrogen bonds, between the molecules. In this work, the fact that $R_{\{h01\}}$ and $R_{\{h11\}}$ are similar may suggest that the interactions between the OH^{\bullet} radicals and the SA molecules in the normal direction of these faces are comparable.

It should also be noted that the early stage of the hole evolution, below 15–20 min exposure time, somewhat deviates from a linear behavior. This is especially observed in Fig. 3(c). In this time range, the displacement rate of the edges is estimated to be twice than that measured in the 20–48 min range. This transition may indicate a change in the photodegradation mechanisms which could be reasonably ascribed to the proximity of the edges with the anatase microdomain in the early stage of the process. As mentioned above, the photodegradation of the SA microcrystal proceeds via the photogeneration and diffusion of OH radicals from the titania microdomain towards the SA edges. The OH^{\bullet} radicals can even be transported through the gas phase to react with remote organic molecules [14,15]. Therefore, the observed fast displacement rate below 20 min exposure could be ascribed to a joint contribution of the OH^{\bullet} radicals reaching the SA molecules beyond the edges of the holes via the gas phase and those reaching the molecules on the edges of the holes via surface diffusion across the gap. In this time range, the gap distance varies from 1 up to about $3\mu\text{m}$. The observed linear evolution above 15–20 min process could then be exclusively ascribed to the photodegradation involving the surface diffusion of the OH^{\bullet} radicals across the gap.

Besides, the geometry of remote photodegradation experiment usually observed in the literature involve two parallel linear edges: that of a wide titania domain and that of the organic film (or adsorbed molecules), facing one another and separated by a gap [16,17]. The photogenerated radicals from the titania domain diffuse towards the organic film increasing the gap as a function of exposure time. In this work, the titania domain is of limited extent and can be considered as a point source of radical species surrounded by the edges of the organic molecules. In this case, the radical species diffuse radially towards the edges of the organic film. Since in such a configuration the diffusion flux density evolves in the inverse proportion to gap distance, it is quite natural to expect diffusion-limited reaction kinetics at longer exposure time. The rounding of the angles of the holes observed in the two last images of Fig. 1 may be caused by the onset of such a transition. Unfortunately, the merging of the holes at about 50 min prevents the observation of this transition if it does indeed take place.

4. Conclusions

In conclusion, the photodegradation of the C-polymorph of SA microcrystals on an amorphous titania film surface scattered with submicrometric anatase microdomains was studied using Reflected-Light – Differential Interference Contrast (RL-DIC) microscopy. The photodegradation process appears as the expansion of holes in shape of truncated-rhombus- or elongated hexagons which initiate at the anatase microdomains under the microcrystal. The holes present the same symmetry as the SA microcrystal of these gaps show that the degradation is due to the photogeneration and diffusion of radical species across the gap. The morphology of these holes is rationalized through the dependence of the SA molecules orientation on their reactivity with the radical species.

The evolution of the surface area of the holes is found to scale almost linearly with UV exposure time suggesting that the reaction rate is not limited by the diffusion of the radical species but rather by the reaction at the edges of the holes. Because of the limited extent of the anatase microdomain, it is expected that a transition

from a reaction-limited to a diffusion-limited kinetics should take place at longer exposure time. Unfortunately, the process is observed on a restricted time scale limited by the merging of the holes above 50 min. UV exposure time and by the resolution of the microscope below 10 min. To observe such a transition before the SA holes merge, the average distance between the microdomains should be increased. For this purpose, the dispersion of the anatase microdomains on the amorphous film must be controlled. Further investigations will be also focused on the early stage of the process using atomic force microscopy.

Acknowledgement

This work has been supported by the Erasmus Mundus Program E-GOV-TN (European Union – Project no 2013-2434). The authors are grateful to Jean-Luc Pierrot for the AFM measurements and to Pascal Franchetti for the micro-raman measurements.

References

- [1] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, J. Mat. Res. 10 (1995) 2842–2848; A. Paz, J. Mat. Res. 12 (1997) 2759–2766.
- [2] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 160 (2003) 213–224.
- [3] A. Mills, J. Wang, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 182 (2006) 181–186.
- [4] A. Mills, M. McFarlane, Catal. Today 129 (2007) 22–28.
- [5] L. Peruchon, E. Puzenat, A. Girard-Egrot, L. Blum, J.M. Hermann, C. Guillard, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 197 (2008) 170–176.
- [6] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut, New J. Chem. 23 (1999) 365–373.
- [7] J.T. Remillard, J.R. McBride, K.E. Nietering, A.R. Drews, X. Zhang, J. Phys. Chem. 104 (2000) 4440–4447.
- [8] P. Sawunyama, L. Jiang, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Chem. Phys. B 101 (1997) 11000–11003.
- [9] P. Sawunyama, A. Fujishima, K. Hashimoto, Langmuir 15 (1999) 3551–3556.
- [10] M.N. Ghazzal, N. Barthen, N. Chaoui, Appl. Catal. B: Environ. 103 (2011) 85.
- [11] D. Ollis, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 478–484.
- [12] D. Ollis, Appl. Catal. B: Environ. 209 (2017) 174–182.
- [13] C. Turchi, D. Ollis, J. Catal. 122 (1990) 178–192.
- [14] T. Tatsuma, S. Tachibanan, T. Miwa, D. Tryk, A. Fujishima, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8033–8035.
- [15] T. Tatsuma, S. Tachibanan, A. Fujishima, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 6987–6992.
- [16] H. Haick, Y. Paz, J. Chem. Phys. B 105 (2001) 3045–3051.
- [17] M.C. Lee, W. Choi, J. Chem. Phys. B 106 (2002) 11818–11822.
- [18] N. Garti, E. Wellner, S. Sarig, Krist. Tech. 15 (1980) 1303–1310.
- [19] E. Moreno Calvo, T. Calvet, M.A. Cuevas Diarte, D. Aquilano, Cryst. Growth. Des. 10 (2010) 4262–4271.
- [20] V. Malta, G. Celotti, R. Zanetti, A.F. Martelli, J. Chem. Soc. B (1971) 548–553.
- [21] F. Araiedh, F. Ducos, A. Houas, N. Chaoui, J. Appl. Catal. B 187 (2016) 350–356.
- [22] M. Bathat, C. Bovier, J. Serughetti, J. Mugnier, L. Lou, Mat. Chem. Phys. 32 (1992) 203–206.
- [23] <https://imagej.nih.gov/ij/>.