



Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur

Morgan Gohin

► To cite this version:

Morgan Gohin. Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur. Chemical Sciences. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT : . pastel-00005640

HAL Id: pastel-00005640

<https://pastel.hal.science/pastel-00005640>

Submitted on 6 Jan 2010

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.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Morgan GOHIN

**Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications
vitrages en intérieur**

Thèse soutenue le 19 novembre 2009 devant le jury composé de :

J.-P. Boilot	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse
G. Calas	IMPMC, Paris	Président
N. Chemin	Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Examineur
C. Colbeau-Justin	LCP, Orsay	Rapporteur
P. Espiard	Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Invité
T. Gacoin	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse
S. Jobic	IMN, Nantes	Rapporteur
I. Maurin	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Examineur

Remerciements

Pour moi, la principale difficulté dans l'écriture des remerciements est d'écrire de façon personnelle et originale ce que tout le monde a déjà couché sur le papier. Un nouveau défi en somme. Pas vraiment le plus compliqué. Mais un des plus importants peut-être.

Tout d'abord, je remercie Stéphane Jobic et Christophe Colbeau-Justin pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Plus particulièrement le premier d'avoir pris le train à 6 h du matin, et le second de rapporter une thèse d'un laboratoire dont il ne connaissait à peine le nom. Je remercie également George Calas d'avoir présidé le jury.

Je tiens également à remercier Saint-Gobain Recherche pour son financement, bien sûr, mais aussi pour la liberté qui m'a été accordée pendant ma thèse, y compris pendant les quelques mois (une petite trentaine, stage compris) où nous ne faisons qu'espérer. En remerciant SGR, je pense à Philippe Espiard et Sophie Vanpouille, qui ont fait preuve de patience, et qui m'ont fait confiance jusqu'à la fin de ma thèse. Je remercie évidemment Nicolas Chemin, pour m'avoir soutenu malgré les difficultés (j'ai tout de même usé deux responsables avant lui...). Et aussi pour m'avoir changé la vie en me montrant la commande « Titre => Nom de fichier ». C'est peut être un détail pour vous... Sandrine Clary-Lespinasse aussi. Pour son soutien inconditionnel et son accueil lors de mes visites à SGR. Et aussi pour ne pas me faire la tête lorsque je ne la contactais que pour lui demander un service. Son co-bureau Guillaume Durieu, impressionnant de self-control lorsque ma centrale nucléaire, que certains appellent « ordinateur portable », actionne son ventilateur. Et pour les tuyaux pour chercher un boulon. Et puis Tamar, pour avoir eu les mêmes galères que moi et parce qu'elle aussi elle passe de nombreuses heures à faire des TAS.

A SGR encore, je remercie David Nicolas d'avoir déposé des couches de WO_3 , rien que pour moi. Des « vraies » couches minces, ça change la vie. Je sais, c'est banal...

Je traverse Paris pour me retrouver à Palaiseau. Un peu plus de monde à remercier par ici. Mais ils m'ont supporté beaucoup plus souvent. François Ozanam et Marcel Filoche pour m'avoir accueilli dans le laboratoire dont ils ont la charge, et plus généralement pour les conditions de travail des thésards à PMC. Bien évidemment Isabelle, Thierry et Jean-Pierre pour leur encadrement, différent mais complémentaire. Plus spécifiquement, Isabelle pour sa disponibilité, et sa faculté à transformer n'importe quelle feuille rédigée

en un sapin de Noël (cette année, Noël a duré 6 mois... quelle chance !). Thierry pour ses nombreuses idées, souvent originales. Parfois trop. Une chose certaine : le jeu en vaut la chandelle. Jean-Pierre, pour savoir manier efficacement et redoutablement le sérieux et l'humour.

Toujours à PMC, les membres du labo m'auront permis de passer trois belles années. Commencées et finies par des pots, des éclats de rire. La boucle est bouclée. Merci. Bien sûr, j'ai eu plus d'affinités avec certaines personnes. Les thésards, anciens et nouveaux, qui m'ont appris les bases de techniques dont je ne connaissais même pas le nom avant. Mes co-bureaux, qui m'ont souvent distrait. Et puis toutes les personnes qui m'ont supporté à peu près tout le temps, et m'ont permis d'avoir des intermèdes... étonnants. En vrac (mais pas forcément dans l'ordre) : Sébastien et ses blagues (ne change pas, tu es drôle ; et n'écoute pas les gens : ils sont juste méchants et jaloux de ton sens de l'humour et de ton autodérision), Mélanie pour ses visites du matin et sa motivation pour aller ramer (même si ça n'a pas suffi), François et son soutien psycho-scientifique, Mathieu pour être une vaste blague, et pour sa concurrence quasi déloyale au « manger de bonbons » (plus de 1 kg sans broncher → il faut mettre en place un contrôle anti-dopage), Amélie pour sa naïveté et sa capacité à rire cinq minutes après une blague (pas drôle, qui plus est), Caro pour son rire et ses craquages (non, je ne te limiterai pas à ta cuisine), Cédric pour être sérieux sur des sujets débiles, Laetitia pour ses visites lors de ses flemmingites, Hervé pour son décalage vis-à-vis de tout, Geneviève pour avoir partagé mes problèmes pendant 3 ans, Géraldine pour rire de façon presque crédible aux blagues nulles. Egalement Jean-Noël, pour m'avoir apporté la manip de voltamétrie en moins d'1 h. Yves, pour m'avoir poussé à gratter les secondes et « exploser » les 3 h. Et puis aussi, en vrac : ceux qui ont pensé que je (ne) travaillais pas/peu/beaucoup/pas-mal-quand-même (rayez les mentions inutiles), ceux qui m'ont permis de rire : de moi, d'eux, de tout et de rien, de la pluie et du beau temps, et bien sûr de la qualité du café.

Je remercie le four RTA (là, au moins je suis original...) pour m'avoir fait vivre de belles aventures. Ou pas. La « salle photo », pour m'avoir permis de réaliser mes « Catalyses Hétérogènes par Irradiation d'Oxyde de Titane ». La salle des fours, pour m'avoir obligé à apprendre comment virer 50 L d'eau avec une serpillière et un seau, et pour m'avoir laissé remonter à chaque fois en me disant finalement qu'un bureau sans fenêtre, c'est vraiment chouette ! Je préfère quitter le labo avant que ces deux pièces ne soient refaites.

Pour avoir : manipulé des nanoparticules, les avoir mises dans un four en amiante, sous un flux d'ammoniac pur, pour les traiter ensuite au HF, tout ça sans subir aucun dégât (apparent), je remercie mes parents de m'avoir fait chimiquement inerte. Non non, ce n'est pas négligeable. Plus généralement, toute ma famille qui s'est toujours intéressée et a toujours fait semblant de –vouloir– comprendre. Et puis Jessica, évidemment. Pour tout. Et pour le reste aussi.

J'ai encore quelques noms en tête, qui n'ont rien à voir avec le labo ou la famille, et qui pourtant m'ont aidé plus qu'ils le pensent. François JBDD, pour être venu me soutenir

Remerciements

jusque dans les labos de l’X, et s’être posé à peu près les mêmes questions que moi, au même moment. Benoît D., pour m’avoir fait miroiter une récompense pour la fin de ma rédaction, pour m’avoir montré qu’on peut faire un parcours brillant en ne maîtrisant rien de sa vie, et pour ne pas voir tous les cotés chiants de la recherche. Julien B./Daylon/Ien-Ien, pour m’avoir changé les idées avec ses dessins, ses textes, à son âge mental proche du mien. Anthony S., pour m’avoir « obligé » à me sortir pour parler de n’importe quoi, tant qu’il y a un verre pas loin. Les lalala pour ne pas m’avoir tenu rigueur de mes absences répétées.

Je vais m’en tenir là, en omettant encore de nombreuses personnes, au labo et en dehors. Mais vous devez être en forme pour lire les quelques pages qui suivent... Tant pis pour vous. Vous aurez de toutes façons compris que je voulais remercier, globalement, tous ceux qui m’ont aidé, de près ou de loin, et tous ceux qui ont compris que même si l’humour noir était parfois douteux, souvent de mauvais goût, il n’est jamais raciste ni discriminatoire. Il ne sert qu’à dédramatiser... et rire.

Table des matières

Introduction	1
1. Introduction à la photocatalyse	5
1.1. Propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane	6
1.1.1. Cristallographie de la phase anatase	6
1.1.2. Propriétés optiques et électroniques	7
1.1.3. Mécanismes de la photocatalyse	9
1.2. Mise en forme du système photocatalytique	14
1.2.1. Etat de l'art	14
1.2.2. Film de référence développé au laboratoire	15
1.2.3. Tests photocatalytiques utilisés dans la littérature	18
1.2.4. Tests utilisés au laboratoire	20
1.2.5. Conclusions	25
1.3. Problématique de la thèse : la photocatalyse dans le visible	25
Bibliographie	27
2. Etude de quelques composés obtenus sous forme de poudres microniques	31
2.1. Procédé d'élaboration de films photocatalytiques par broyage de poudres microniques et insertion dans les films mésoporeux	33
2.2. Validation du procédé pour estimer l'activité photocatalytique de poudres broyées dispersées dans des couches de silice mésoporeuses	36
2.3. Retour sur le mécanisme de la photocatalyse dans les films mésoporeux	38
2.4. Evaluation de l'activité photocatalytique de quelques composés après broyage	41
2.4.1. TiO_2 anatase dopé par fluoration	41

2.4.2. Autres matériaux photocatalytiques obtenus sous forme de poudres	42
2.5. Conclusion	45
Bibliographie	46
3. Décalage du spectre d'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde du visible	47
3.1. Etat de l'art	47
3.1.1. Dopage par substitution sur les sites cationiques	48
3.1.2. Dopage par substitution sur les sites anioniques	51
3.1.3. Dopage par nitruration	53
3.1.4. Conclusions	54
3.2. Protocole de nitruration des nanoparticules	55
3.2.1. Traitement thermique en matrice	55
3.2.2. Dissolution de la silice	57
3.2.3. Redispersion dans les films	58
3.3. Effets d'un traitement thermique sous air des nanoparticules de TiO_2	59
3.4. Caractérisation optique des colloïdes de N- TiO_2	61
3.5. Dopage direct des films	63
3.6. Conclusions	64
Bibliographie	65
4. Influence du dopage sur l'activité photocatalytique	69
4.1. Influence de la température sur la nitruration	70
4.2. Etude des espèces créées lors du traitement thermique	71
4.2.1. Description des techniques de caractérisation utilisées	71
4.2.2. Caractérisation des espèces créées lors du dopage	73
4.2.3. Influence de la température de nitruration sur les espèces formées	75
4.2.4. Stabilité chimique des espèces	76
4.2.5. Stabilité thermique des espèces	80
4.2.6. Conclusions	84
4.3. Activité photocatalytique des systèmes contenant N- TiO_2	85
4.3.1. Influence de la cristallinité des particules de TiO_2 sur leur activité photocatalytique	85

Tables des matières

4.3.2. Activité photocatalytique des nanoparticules nitrurées en phase liquide	87
4.3.3. Activité photocatalytique de films de silice mésoporeuse contenant des nanoparticules pré-nitrurées	89
4.3.4. Conclusions	90
4.4. Activité des couches minces directement nitrurées	91
4.5. Conclusions	97
Bibliographie	97
5. Hétérostructures WO₃/TiO₂	99
5.1. Etat de l'art	101
5.1.1. Choix du semi-conducteur	101
5.1.2. Hétérostructures TiO ₂ - WO ₃	102
5.1.3. Conclusions	107
5.2. Elaboration de bicouches WO ₃ /TiO ₂	107
5.2.1. Protocole de dépôt	108
5.2.2. Caractérisation des couches	108
5.2.3. Caractérisation des transferts électroniques dans les jonctions par photovoltamétrie	111
5.3. Etude de la jonction TiO ₂ – WO ₃	114
5.3.1. Etude des empilements simples ITO/WO ₃ et ITO/TiO ₂	114
5.3.2. Etude des hétérojonctions ITO/WO ₃ /TiO ₂	117
5.3.3. Analyse de la jonction entre TiO ₂ et WO ₃	118
5.4. Activité photocatalytique des empilements WO ₃ /TiO ₂	125
5.4.1. Influence de la température de recuit	125
5.4.2. Influence du recuit intermédiaire	127
5.5. Conclusions	128
Bibliographie	129
Conclusion générale	133
Annexes	137

Introduction

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un solide (semi-conducteur) ou un composé moléculaire (par exemple, les porphyrines). Des exemples de réactions photocatalytiques sont la photolyse de l'eau en oxygène et hydrogène ou la dégradation de composés organiques. Plus précisément, dans ce dernier cas, la photocatalyse va permettre de décomposer la molécule en sous-produits comme l'eau, le dioxyde de carbone ou d'autres composés volatils, voire des acides minéraux. A l'heure actuelle, les principales applications de la photocatalyse sont basées sur ces réactions de dégradation :

- dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement d'effluents industriels afin de limiter les rejets de composés toxiques ;
- dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain (transformation des oxydes d'azote en nitrates, piégés ensuite dans l'eau) ;
- surfaces autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface. Celle-ci peut aussi bien être un mur (comme l'Eglise Dives in Misericordia de Rome) qu'un vitrage.

La photocatalyse nécessite l'absorption d'un rayonnement lumineux par un semiconducteur, menant à la création de porteurs de charge dont le pouvoir oxydant ou réducteur permettra d'accélérer une réaction chimique. Cette caractéristique est actuellement utilisée pour doter des matériaux d'une nouvelle fonctionnalité : la fonction auto-nettoyante. Ainsi Saint-Gobain s'intéresse depuis quelques années au développement et à la commercialisation de verres autonettoyants. Pratiquement, il s'agit de fonctionnaliser le produit par dépôt d'une couche mince de matériau photocatalytique,

sans modifier les autres propriétés du produit. Actuellement, l'oxyde de titane est utilisé dans la majorité des cas car il est le composé connu le plus photoactif et le plus stable. Il est caractérisé par une absorption dans le domaine des ultraviolets (UV).

L'objet de cette thèse est de mettre au point des couches minces ayant une activité photocatalytique à l'intérieur d'un bâtiment. Dans ces conditions, la faible proportion d'UV (les UV résiduels) limite l'utilisation des couches photocatalytiques actuellement commercialisées. Pour s'affranchir de cela, deux approches sont possibles. La première est de chercher à rendre chaque photon absorbé efficace pour la photocatalyse. Nous serons toutefois toujours limités par le nombre de photons absorbés. La seconde est d'utiliser un composé absorbant dans le visible. Dans ce cas, le nombre de photons absorbé est potentiellement très grand. Même s'ils ne sont pas tous efficaces pour la photocatalyse, l'activité pourra être significative. Les objectifs de ce travail se déclinent donc de la façon suivante :

- Etudier les mécanismes de la photocatalyse dans le volume et à la surface d'un semi-conducteur. Des travaux antérieurs ont permis d'identifier un système photocatalytique original et permettant d'obtenir une forte activité photocatalytique sous ultraviolet. Ce système, optimisé pour l'utilisation sous UV, sera ensuite utilisé comme référence pour la détection, la mesure et la quantification d'une activité en intérieur.
- Mettre au point des tests photocatalytiques robustes permettant de comparer l'activité de systèmes photoactifs. Il est important que ces tests mènent à une valeur numérique (appelée constante cinétique) qui caractérise l'activité des films pour ainsi comparer les échantillons entre eux.
- Identifier des composés photocatalytiques originaux et tester leur activité photocatalytique.
- Augmenter l'absorption du dioxyde de titane en utilisant les méthodes de dopage référencées dans la littérature, ou associer TiO_2 à un composé capable d'absorber la lumière, puis de l'exciter.

Ce manuscrit s'articule autour des points précédemment cités. Ainsi, le premier chapitre consiste en une présentation de la photocatalyse à partir du dioxyde de titane, et mène au

choix d'un système photocatalytique de référence, et à la mise en place de tests photocatalytiques. Le chapitre 2 est consacré à l'étude de matériaux dont la structure est différente de TiO_2 anatase, et obtenus sous forme de poudres microcristallines. Nous avons pour cela du mettre au point un protocole permettant de broyer ces matériaux pour les disperser dans les systèmes photocatalytiques de référence. Dans les chapitres 3 et 4 sont développés les protocoles de nitruration de nanoparticules de TiO_2 et de couches photocatalytiques, ainsi que l'effet de ce dopage sur l'absorption dans les longueurs d'onde du visible. Nous avons également étudié les espèces apparues lors du dopage ainsi que leur influence sur l'activité photocatalytique. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'utilisation d'un matériau absorbant dans le visible qui, en association avec TiO_2 , va permettre à celui-ci d'être actif sans rayonnement UV. Nous avons mis au point une technique permettant de détecter et analyser les transferts de charge entre ces matériaux, et cherché à les relier à l'activité photocatalytique de l'hétérostructure.

Chapitre 1

Introduction à la photocatalyse

Le composé photocatalytique le plus utilisé est actuellement le dioxyde de titane : en effet, outre son innocuité et son faible coût de production qui en font un matériau intéressant du point de vue industriel, il est le composé le plus photoactif sous UV et le plus stable. De plus, la position de ses bandes d'énergie lui donne un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement ultraviolet.

Le dioxyde de titane a d'abord été employé pour de toutes autres applications. Sa couleur blanche est notamment utilisée comme pigment dans les peintures ou comme colorant alimentaire (colorant E171 [1], présent par exemple dans les dentifrices). Son indice de réfraction est mis à profit pour fabriquer des miroirs diélectriques, et sa forte absorption dans l'UV lui permet de servir de filtre pour la protection solaire. En 1972, Fujishima observe que, sous irradiation UV, l'utilisation d'une électrode de TiO_2 dans une cellule électrochimique permet de dissocier l'eau, même sans imposer de tension externe [2]. Cette expérience met en évidence une autre propriété de TiO_2 : son activité photocatalytique, ouvrant par là un nouveau champ d'application.

Selon les applications visées, les systèmes photocatalytiques prennent des formes variables. Par exemple, la société Italcementi disperse du TiO_2 dans du goudron, des ciments ou des pavés afin de construire des voies de circulation dépolluantes [3], où le taux de NO_x sera réduit (de 36 % à 82 %). Une autre utilisation consiste à déposer des particules de TiO_2 sur une matrice fibreuse de façon à dépolluer l'eau ou l'air qui la traversera. Enfin, une troisième possibilité est de déposer TiO_2 sur des vitrages. Dans ce cas, sous irradiation UV, TiO_2 dégrade la matière organique déposée à sa surface et rend cette surface hydrophile : le verre est alors dit autonettoyant.

1.1. Propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane

Nous allons tout d'abord décrire les propriétés cristallographiques et optiques de la phase anatase, qui est la phase dont l'activité photocatalytique est la plus importante, avant de nous intéresser aux mécanismes de la photocatalyse pour ce semi-conducteur.

1.1.1. Cristallographie de la phase anatase

Le dioxyde de titane existe naturellement sous plusieurs formes cristallines. Les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à 500 °C (valeur seuil variable selon la taille des particules) au rutile [4, 5], phase thermodynamiquement stable. Toutefois, il a été observé que la phase ayant la plus forte activité photocatalytique est la phase anatase [6].

L'anatase cristallise dans un système quadratique –groupe d'espace $I 4_1/amd$ – dont les paramètres de maille sont $a = 3,78 \text{ \AA}$ et $c = 9,52 \text{ \AA}$ [7]. La structure cristalline est formée d'octaèdres reliés entre eux par les arêtes, ces octaèdres étant allongés suivant l'axe c (Figure 1.1.B).

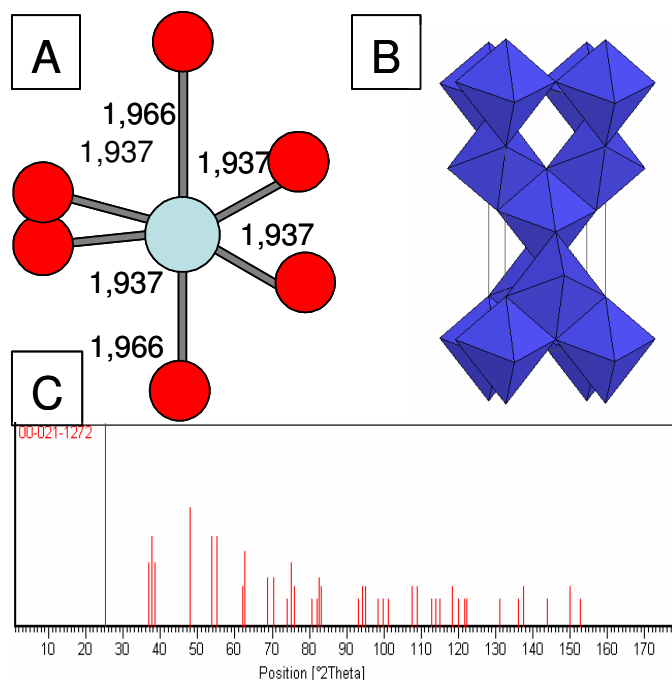


Figure 1.1 : Données cristallographiques relatives à la phase anatase : (A) octaèdre TiO_6 constitutif de l'unité de base du réseau cristallin (distances Ti-O exprimées en $\text{\AA}$) ; (B) représentation de la structure cristalline en polyèdres de coordination ; (C) raies de

diffraction de la phase TiO_2 anatase, d'après la fiche JCPDS 21-1272, pour une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

1.1.2. Propriétés optiques et électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (Figure 1.2). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée.

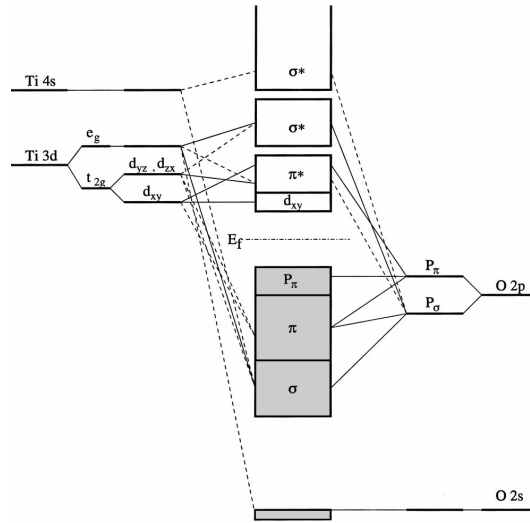


Figure 1.2 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2 . Construction des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [8].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes :

- pour une transition indirecte : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^2$ si $h\nu > E_g$;
- pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$ si $h\nu > E_g$.

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de

particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire α , à partir de la relation : $\alpha = 2303 \cdot \left(\frac{A\rho}{lc} \right)$ où :

- A est l'absorbance de l'échantillon ;
- ρ est la masse volumique de l'anatase ($3,89 \text{ kg/dm}^3$) ;
- c est la concentration en TiO_2 (en g/dm^3) ;
- l est le chemin optique parcouru par le faisceau (en cm).

TiO_2 anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO_2 sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure.

Une limitation de cette méthode est que TiO_2 a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm [9]. Un important contraste d'indice entre TiO_2 et son milieu environnant peut être à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. Pour éviter cela, la taille des particules doit être au moins dix fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Par conséquent, si la mesure d'absorption est réalisée sur des colloïdes (nanoparticules en suspension dans un milieu, par exemple de l'eau) de diamètre supérieur à 30 nm, le résultat sera biaisé du fait de la diffusion. Une alternative permettant de s'affranchir de ce problème est de réaliser des mesures sur poudre en réflexion diffuse. En effet, les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le coefficient d'absorption de poudres K à leur coefficient de diffusion S (ces coefficients étant exprimés par unité d'épaisseur) [10] :

$$\frac{K}{S} \propto \frac{(1-R)^2}{2R}$$

où R est la réflectance, c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente.

K étant proportionnel à α , le tracé des courbes $(K \cdot h\nu)^{1/2}$ et $(K \cdot h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permettra, comme précédemment, d'évaluer les valeurs des énergies des transitions directes et indirectes.

Dans le cas de TiO_2 anatase, ces deux méthodes ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence deux transitions indirectes et deux transitions directes. Leurs énergies sont respectivement de 3,2 eV et 3,55 eV d'une part [11], et de 4 eV et 4,3 eV d'autre part

[12]. Par conséquent, la section efficace d'absorption de TiO_2 sera très faible pour les longueurs d'onde supérieures à 350 nm (3,55 eV), où le rayonnement UV solaire est le plus intense (Figure 1.3).

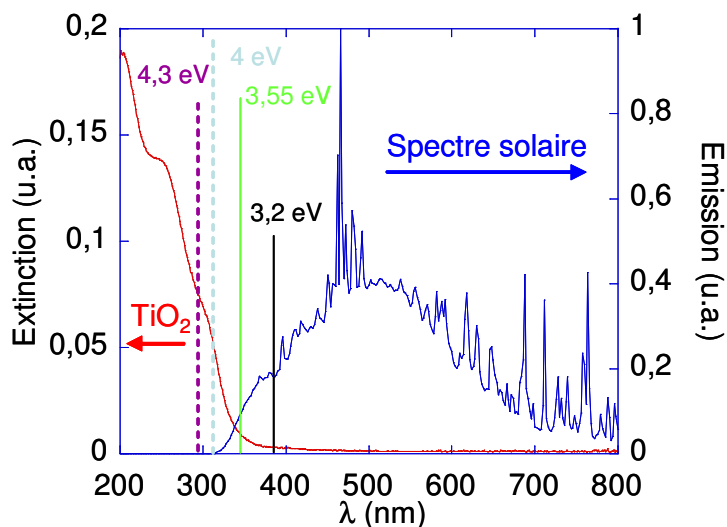


Figure 1.3 : Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO_2 anatase à 10 mg/L. L'extinction est déterminée lors de mesures en transmission. Elle correspond à la fois à l'absorption et à la diffusion. Les traits verticaux indiquent les longueurs d'onde correspondant aux énergies des gaps indirects (traits) et directs (pointillés).

1.1.3. Mécanismes de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur la capacité du semi-conducteur à stabiliser les porteurs de charges photogénérés pour qu'ils puissent réagir à la surface en réduisant ou en oxydant les espèces environnantes. Ainsi, nous avons vu que la photocatalyse est utilisée pour réduire de l'eau en hydrogène, ou pour oxyder des espèces polluantes présentes dans l'eau, l'air, ou encore à la surface de systèmes autonettoyants. C'est à ce dernier aspect que nous nous intéresserons dans le cadre de ce travail de thèse.

1.1.3.1. Création et évolution des paires électron-trou

La photodégradation de molécules organiques par TiO_2 est basée sur l'absorption d'un rayonnement ultraviolet, menant à la génération de paires électron-trou. En effet, un photon d'énergie supérieure au gap de TiO_2 va pouvoir être absorbé par celui-ci. Il excite alors un électron, qui va passer de la bande de valence à la bande de conduction, faisant apparaître un trou dans la bande de valence (Figure 1.4).

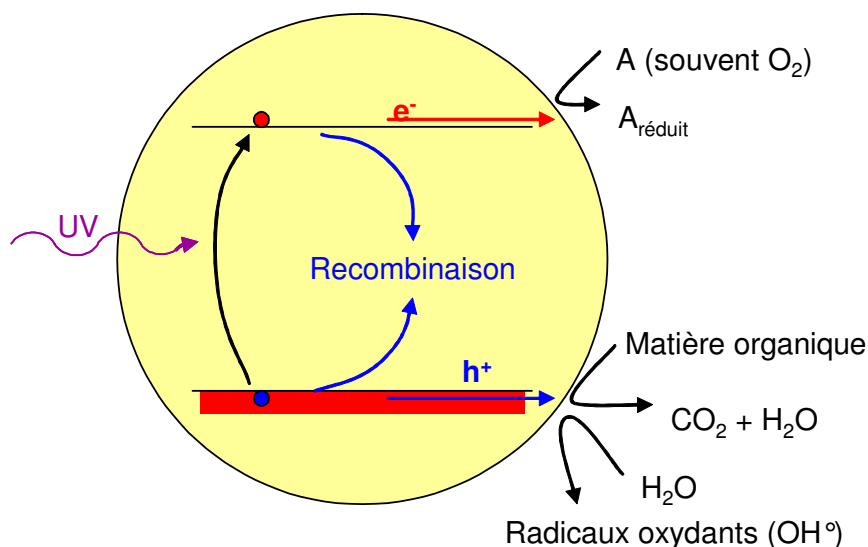


Figure 1.4 : Description schématique des processus photocatalytiques dans un semi-conducteur comme TiO_2 .

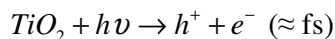
Les électrons et les trous photogénérés vont alors pouvoir évoluer de plusieurs façons :

- se recombiner dans le composé, sous forme radiative ou non ;
- être piégés au cœur du matériau sur un défaut ;
- migrer à la surface de TiO_2 et former des sites oxydants ou réducteurs.

Cette dernière situation est celle qui nous intéresse, puisque ces sites oxydants ou réducteurs vont pouvoir réagir avec les espèces environnantes. Cependant, la quantité de porteurs de charge capables de diffuser en surface va dépendre entre autres des temps caractéristiques des réactions de piégeage et de recombinaison.

Création d'une paire électron-trou

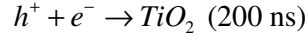
Ces temps caractéristiques, indiqués dans la suite entre parenthèses, ont été estimés par des mesures de conductivité micro-onde par les équipes de Martin [13, 14] et Bahnemann [15]. La photogénération d'une paire électron-trou dans TiO_2 peut être modélisée par l'équation suivante :



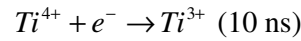
Le nombre de paires électron-trou créées est proportionnel au flux lumineux absorbé par le matériau. Ainsi, pour avoir un grand nombre de porteurs de charge, il est nécessaire d'avoir un fort recouvrement entre le spectre lumineux incident et le spectre d'absorption de TiO_2 .

Recombinaison des porteurs dans le volume

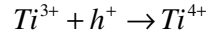
Ces porteurs de charge, une fois générés, peuvent se recombiner dans le cœur du matériau selon l'équation :

***Piégeage des porteurs en volume***

Le piégeage des électrons et des trous dans le volume se fait suivant des mécanismes très différents. Ainsi, l'électron réagit avec le titane du réseau cristallin :



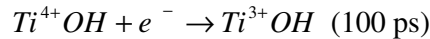
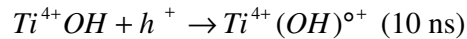
Ces centres Ti^{3+} sont à l'origine de la coloration bleue que prend TiO_2 lorsqu'il est irradié sous UV dans un environnement où aucun piège à électrons n'est disponible [16]. Par ailleurs, ces centres Ti^{3+} vont eux-mêmes pouvoir servir de piège pour les trous :



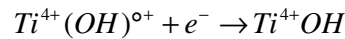
Une solution pour augmenter le temps de vie des porteurs est d'améliorer la cristallinité du matériau [17], ce qui permet de réduire le nombre de défauts, et donc le nombre de centres de recombinaison. De ce fait, l'activité photocatalytique est augmentée [18].

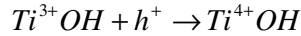
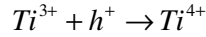
Piégeage des porteurs en surface

La surface de TiO_2 présente des défauts et des groupements terminaux qui modifient localement l'énergie du cristal, permettant de piéger les porteurs. Ainsi, sur les groupes hydroxyles de surface, les réactions seront les suivantes :

***Recombinaison des porteurs en surface***

Le piégeage des porteurs de charge en surface conduit à la création de nouveaux défauts, $Ti(OH)^{o+}$ ou Ti^{3+} . Ces défauts sont susceptibles de piéger d'autres porteurs. Les équations caractéristiques de ces processus sont les suivantes :



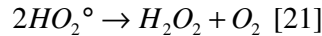
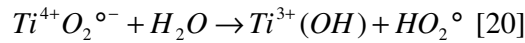
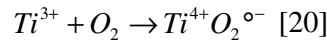


Sous faible flux lumineux, l'activité photocatalytique de TiO_2 sera proportionnelle à l'intensité de l'irradiation [19]. Un flux lumineux très grand sera quant à lui à l'origine d'une densité élevée en porteurs de charge, ce qui conduira à un accroissement du taux de recombinaison : l'activité photocatalytique évoluera alors comme la racine de l'intensité de l'irradiation [19].

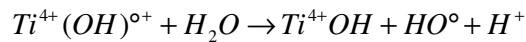
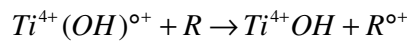
Réactions entre les porteurs piégés en surface et les espèces extérieures

Le mécanisme que nous chercherons à exploiter est la réaction des radicaux formés à la surface de TiO_2 avec leur environnement, à savoir les molécules adsorbées. Ainsi, ces espèces chimiques subiront des réactions d'oxydo-réduction qui pourront, dans le cas de molécules organiques, mener à leur dégradation.

Ainsi, les électrons réagiront avec des accepteurs d'électrons, tel que le dioxygène, pour former des radicaux superoxydes, voire du peroxyde d'hydrogène :



Les trous quant à eux vont réagir avec des donneurs d'électrons, comme les composés organiques notés ici R, ou l'eau. Des radicaux OH° et $R^{\circ+}$ vont se former à la surface de TiO_2 et diffuser dans le milieu ambiant. La mise en évidence de ces espèces a nécessité l'utilisation de molécules pièges, qui facilitent l'observation d'espèces radicalaires [22].



Les deux équations ci-dessus montrent deux processus de dégradation :

- une dégradation directe, par oxydation d'une molécule organique adsorbée à la surface de TiO_2 ;
- une dégradation indirecte, où l'oxydation de la pollution se fait par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, très oxydants, formés à la surface du semi-conducteur.

Tachiwaka a notamment calculé que la distance caractéristique de diffusion de radicaux HO° est de 1,1 μm dans l'eau et de 37 μm dans l'air [23].

Si les deux types de porteurs de charge peuvent mener à la minéralisation de molécules organiques, la dégradation impliquera principalement les trous : leurs temps de transfert sont en effet beaucoup plus courts que les réactions mettant en jeu les électrons. Par ailleurs, l'existence de ces deux processus de dégradation implique que les mécanismes photocatalytiques ne seront pas les mêmes selon les systèmes étudiés. En effet, si les molécules à dégrader sont éloignées du matériau photocatalytique (comme dans le cas de la dépollution de l'air), le mécanisme indirect *via* les radicaux hydroxyles sera prépondérant, alors que si le polluant est en contact avec TiO_2 (par exemple lors de la dépollution de l'eau), la part du mécanisme de dégradation directe sera significative.

1.1.3.2. Bilan des réactions de dégradation

Comme nous avons pu le voir, les composés organiques ou halogénés vont subir des réactions d'oxydation menant à des composés plus oxygénés volatils, à de l'eau, et à des acides minéraux. Cependant, quelques contraintes subsistent pour que ces réactions puissent avoir lieu :

- les porteurs de charge photogénérés doivent être consommés en nombre identique, afin de limiter l'accumulation des charges dans le catalyseur. La cinétique de minéralisation sera donc limitée par la réaction la plus lente, à savoir dans la majorité des cas, celle impliquant les électrons et l'oxygène ;
- l'oxydation d'une espèce nécessite que son potentiel d'oxydation soit plus bas que l'énergie de la bande de valence de TiO_2 ;
- la réduction d'une espèce nécessite que la bande de conduction de TiO_2 soit plus haute en énergie que le potentiel de réduction du composé.

Par exemple, le trou et l'électron photogénérés dans TiO_2 pouvant respectivement oxyder et réduire l'eau, TiO_2 est capable de dissocier l'eau lorsqu'il est irradié sous UV.

1.1.3.3. Conclusion

La photocatalyse à base de dioxyde de titane consiste en l'oxydation de molécules organiques jusqu'à la formation de H_2O , de CO_2 , de composés volatils ou de sels minéraux. Cette réaction est possible grâce à la photogénération dans TiO_2 de porteurs de charge pouvant intervenir dans des réactions rédox.

Le mécanisme de la photocatalyse, étape par étape, est le suivant :

- TiO_2 absorbe un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à son énergie de bande interdite, ce qui permet de générer des paires électron-trou ;
- une partie des porteurs de charge diffusent dans le cristal jusqu'à atteindre la surface et y sont piégés ; le reste des porteurs se recombinaient dans le volume ;
- le trou oxyde directement la molécule adsorbée à la surface de TiO_2 , ou bien indirectement *via* la formation de radicaux HO° qui diffusent jusqu'à la molécule organique.

1.2. Mise en forme du système photocatalytique

Quelque soit le mécanisme de dégradation, ou l'application envisagée, il est important que le photocatalyseur ait une grande surface spécifique. En effet, la photocatalyse hétérogène étant un processus surfacique, l'efficacité de la réaction est directement liée à la surface de contact entre TiO_2 et son environnement. Une limitation d'une trop forte réduction du diamètre des particules est que cela conduit à une concentration plus importante en défauts cristallins, et donc à un taux de recombinaison plus grand [24]. Cependant, la réaction sera différente si cet environnement est de l'air ou une solution aqueuse, ou encore s'il y a un contact direct entre TiO_2 et la pollution. Par conséquent, les systèmes photocatalytiques actuellement existants se présentent sous plusieurs formes, spécifiquement développées pour les applications visées.

1.2.1. Etat de l'art

Les mécanismes de la photocatalyse hétérogène impliquant une étape liée à la surface du catalyseur, une des contraintes principales est que la surface active soit la plus importante possible. Pour cela, les systèmes de dépollution de l'eau ou de l'air par photocatalyse utilisent très majoritairement TiO_2 sous forme de poudre afin d'augmenter le rapport surface / volume [25]. Ainsi, afin d'accroître cette surface, des nanoparticules de TiO_2 supportées par un matériau fibreux –fibre de silice par exemple– sont utilisées [26].

Les poudres de TiO_2 sont en général synthétisées par traitement thermique d'un précurseur de titane en présence d'oxygène, ce qui conduit à des agrégats de taille mésoscopique (quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) de phase anatase. Afin d'augmenter la surface spécifique de ces poudres, diverses méthodes ont été

développées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de titane de forme anatase : synthèse par flamme [27], voie CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [28] ou synthèse sol-gel [29].

Dans le cas de surfaces dépolluantes ou auto-nettoyantes, il peut s'avérer nécessaire que le système soit transparent, comme dans le cas du vitrage ou de l'éclairage. L'utilisation de poudres conduisant à des systèmes diffusants, une alternative intéressante est de déposer TiO_2 sous forme de couches minces. Les dépôts peuvent être réalisés par des voies physiques (dépôt magnétron [30, 31], pulvérisation cathodique [32]) ou alors par voie chimique (CVD [33], techniques sol-gel [34]). Des étapes de recuit sont parfois nécessaires afin de cristalliser TiO_2 en anatase. Des contraintes peuvent alors apparaître à l'interface substrat – TiO_2 , limitant la tenue mécanique de la couche, et par conséquent la durabilité du système. Une alternative consiste alors à disperser des nanoparticules de TiO_2 dans une matrice de silice. Dans ce cas, les particules sont piégées dans la silice, et la liaison faible $\text{Ti} - \text{O} - \text{Si}$ n'est plus limitante. Les couches ont typiquement une épaisseur allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

Par ailleurs, comme dans le cas des poudres, l'obtention de couches à forte surface spécifique est souhaitable. A cette fin, de nombreuses équipes ont développé des couches poreuses de TiO_2 [35, 36]. Cependant, là encore, une difficulté est la mauvaise tenue mécanique de ces couches sur des substrats de verre, ainsi que la cristallinité du TiO_2 .

1.2.2. Film de référence développé au laboratoire

Lors de sa thèse en collaboration avec Saint-Gobain Recherche [37], E. Allain a développé des couches photocatalytiques environ 15 fois plus actives que les systèmes commerciaux. Ces couches consistent en des nanoparticules de TiO_2 dispersées dans un liant de silice mésoporeux. Les avantages de ce système sont multiples :

- la forte porosité permet à la pollution de pénétrer dans toute l'épaisseur du film, et ainsi de limiter la distance entre les molécules organiques et la surface de TiO_2 ;
- la taille des pores facilite la présence d'eau dans la couche, par condensation capillaire ;
- l'hydrophilie de la silice facilite la diffusion des radicaux dans le film ;
- la silice assure une bonne tenue mécanique avec le substrat ; les colloïdes de TiO_2 agissant comme des renforts mécaniques de la structure poreuse du film.

Dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans les couches de silice poreuse

Le principe de l'élaboration de films mésoporeux de silice contenant des nanoparticules de TiO_2 est de déposer un sol de silice contenant un porogène [38] et des colloïdes de TiO_2 (détails en Annexe 1). L'agent structurant –le copolymère tribloc PE 6800, constitué de bloc d'oxyde de polyéthylène et d'oxyde de polypropylène– a été choisi car il est capable de stabiliser les nanoparticules dans le sol initial, y compris à de fortes concentrations en titane (jusqu'à $n_{\text{Ti}} = 2.n_{\text{Si}}$, où n est le nombre de moles) [37].

Le procédé consiste à déposer une solution de silice partiellement condensée dans laquelle se trouve l'agent structurant et les particules de TiO_2 (Figure 1.5). Lors de l'évaporation du solvant, le surfactant atteint sa concentration micellaire critique et s'organise en micelles, entre les particules de TiO_2 . La silice continue de se condenser autour de cette architecture de micelles et de nanoparticules après séchage. Une dernière étape de calcination sous air permet l'élimination de la phase organique et l'obtention d'une structure mésoporeuse entre les nanoparticules de TiO_2 .

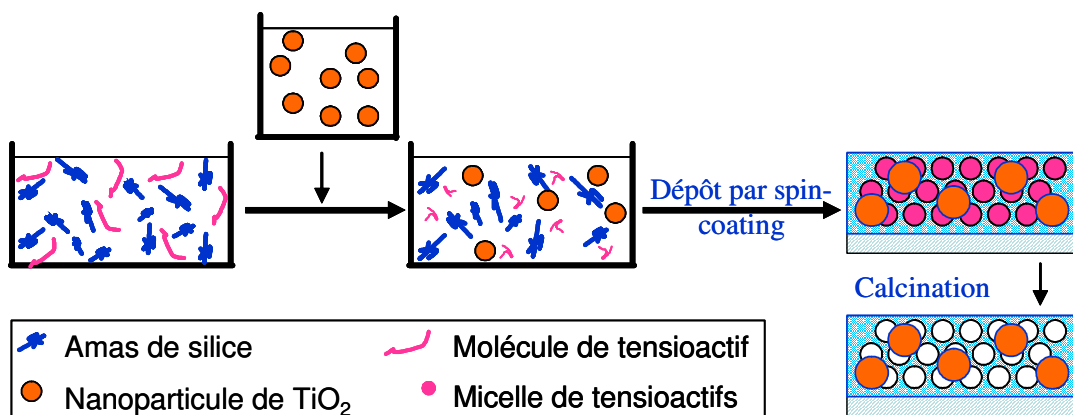


Figure 1.5 : Principe d'élaboration des films photocatalytiques développés au laboratoire.

Les caractéristiques des couches minces ainsi préparées vont dépendre de trois paramètres :

- la quantité de TiO_2 présent dans les films ;
- le taux de dilution de TiO_2 dans le film (rapport Ti/Si) ;
- la porosité du film (rapport PE 6800/Si).

Lors de sa thèse, E. Allain a étudié l'influence de ces paramètres sur l'activité photocatalytique des films, mettant en avant une couche optimisée, que nous

considérerons par la suite comme couche de référence, dont le rapport PE 6800/Si est de 1/100 et le rapport Ti/Si de 1.

Caractéristiques des films de référence

Le procédé qui vient d'être détaillé permet d'obtenir des couches de 400 nm d'épaisseur, dans lesquelles sont réparties de façon homogène des nanoparticules de TiO_2 ($[\text{TiO}_2]_{\text{surfique}} = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Les particules n'étant pas agglomérées, aucune diffusion de lumière n'est détectée : le film est donc transparent. Entre ces particules, la présence de mésopores – plus ou moins bien organisés – de 5 nm de diamètre est à l'origine de la forte surface spécifique de la couche : $450 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1.6). La forte porosité de la couche (40 %) lui permet d'avoir un indice faible (1,69), limitant ainsi la réflexion à l'interface film/air.

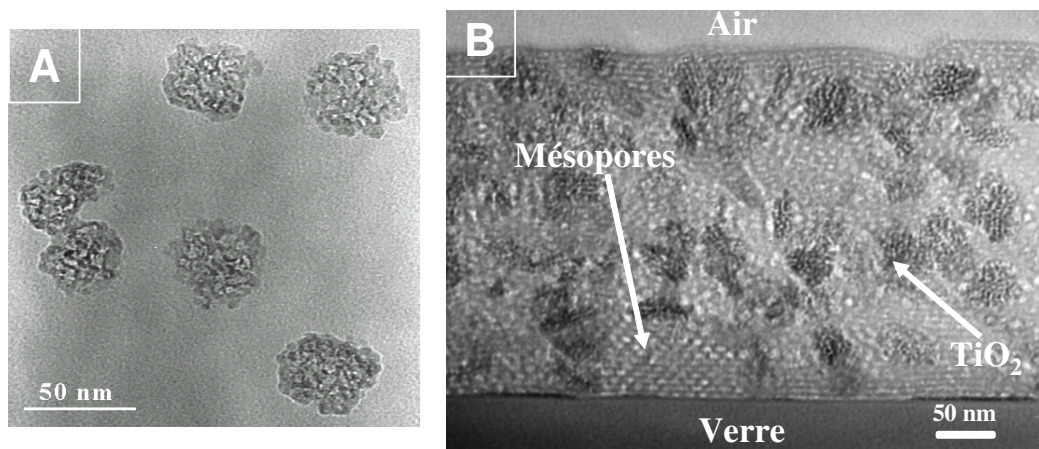


Figure 1.6 : Photographies MET : (A) de colloïdes de TiO_2 commercialisés par Millennium. Le colloïde est un agrégat d'environ 40 nm de diamètre composé de particules primaires d'environ 8 nm. (B) Film de silice mésoporeuse contenant ces nanoparticules de TiO_2 (rapport Ti/Si = 0,25). Images réalisées par Sophie Besson au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris, Universités Paris VI et Paris VII, en collaboration avec Christian Ricolleau [39].

Lors de sa thèse, E. Allain a montré que le mécanisme de dégradation dans ces films implique des radicaux OH° (mécanisme de dégradation indirecte) et suit une cinétique d'ordre 1, caractérisée par une constante k . Cependant, cet ordre 1 n'est qu'apparent puisque le produit de la constante cinétique k par la concentration initiale en polluant est constant : $k_0 = k.C_0$. Cette valeur de k_0 a été utilisée pour optimiser les films et les comparer entre eux. Ainsi, des tests photocatalytiques ont montré que des films réalisés à partir d'un liant de silice mésoporeuse contenant TiO_2 sont 15 fois plus actifs que ceux réalisés à partir d'un liant microporeux, c'est-à-dire dont le diamètre des pores est inférieur

au nanomètre, mettant ainsi en avant l'importance d'une structuration de la matrice (Figure 1.7). Par ailleurs, une étude plus fine de l'influence de la porosité a mis en évidence que la constante k_0 augmente avec la porosité du matériau, jusqu'à atteindre un maximum lorsque la porosité est de 25 %.

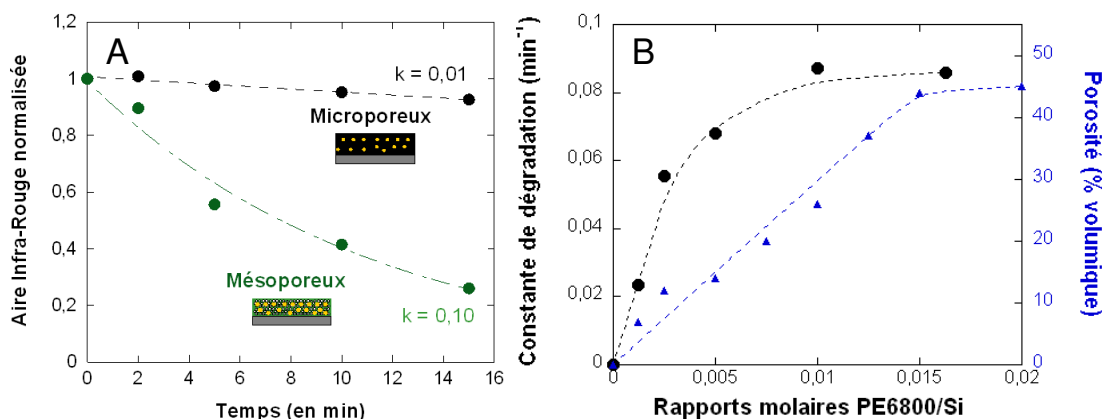


Figure 1.7 : (A) Cinétiques de dégradation de l'acide stéarique mesurées sur un film mésoporeux et un film microporeux (Ti/Si = 1 dans les deux cas). Le principe de ce test est décrit au paragraphe suivant. (B) Evolution de la constante cinétique de dégradation k_0 en fonction de la porosité des échantillons (la porosité augmente de façon quasi linéaire avec le rapport PE6800/Si, jusqu'à 40 %). Le rapport Ti/Si est fixé à 0,05. Tous les résultats ont été obtenus à partir de tests à l'acide stéarique sous irradiation UV [37].

1.2.3. Tests photocatalytiques utilisés dans la littérature

Une difficulté majeure pour comparer les systèmes photocatalytiques décrits dans la littérature et quantifier leur activité est que les tests utilisés ne sont pas normalisés. Ces tests consistent en la dégradation d'une molécule organique sous irradiation lumineuse en présence du composé photoactif. Toutefois, il est difficile d'isoler un test faisant l'unanimité. En effet, non seulement les résultats des tests dépendent de nombreux paramètres, mais il est difficile de donner une valeur caractéristique de l'activité photocatalytique des échantillons étudiés si la cinétique n'est pas d'un ordre simple (0 ou 1).

Les principaux paramètres dont dépendent ces tests sont :

- La nature de l'environnement extérieur : celui-ci peut avoir une influence sur le mécanisme de la dégradation, qui peut être majoritairement direct ou indirect selon les cas.
- Le type de source d'irradiation : si dans le cas des tests sous UV, la source est généralement une lampe dont le pic principal d'émission est à 365 nm, les tests

sous irradiation visible utilisent des sources très différentes. Par exemple, certaines des sources émettent à la fois dans l'UV et dans le visible (cas des lampes UV et des Suntest®), devant lesquelles sont placés des filtres [40, 41]. L'inconvénient majeur de ce type de montage est qu'une partie du rayonnement UV traverse le filtre et biaise les résultats. D'autres auteurs utilisent des diodes, ce qui présente l'avantage de connaître parfaitement le spectre de l'irradiation [42].

- La technique de mesure : un grand nombre de tests sont basés sur une mesure de l'absorption d'un colorant. Toutefois, ce test ne permet de détecter que la première oxydation de la molécule. Il faut également que les sous-produits n'absorbent pas dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. De la même façon, lorsque la chromatographie est utilisée comme moyen de détection, les sous-produits ne doivent pas avoir des temps de rétention proches de celui de la molécule initiale. En ce sens, l'évolution des bandes de vibration des groupements CH_3 et CH_2 par spectroscopie infrarouge est une technique plus fiable. De plus, ce type de test permet d'observer la dégradation totale de la molécule organique. D'autres types de tests sont moins couramment utilisés, basé sur le flou provoqué par le dépôt de molécules organiques à la surface d'un matériau transparent [43], ou basé sur l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau contenant des molécules organiques sur une surface de TiO_2 [44]. L'angle de contact diminue lorsque la concentration en molécules organiques baisse.
- La molécule organique prise comme modèle de pollution. Le bleu de méthylène est le colorant le plus utilisé historiquement [45, 46]. Cependant, sa coloration change selon qu'il est sous forme oxydée ou réduite. Comme ce colorant peut se réoxyder par simple contact avec l'air, les mesures peuvent être faussées [47]. Une solution est d'associer au colorant un donneur d'électrons, comme le glycérol, qui va s'oxyder au contact de l'air à la place du bleu de méthylène et va le maintenir sous sa forme réduite [48]. Par ailleurs, les tests photocatalytiques utilisant à la fois une irradiation dans le visible et un colorant peuvent être biaisés par la photosensibilisation du TiO_2 par le colorant. En effet, si le colorant absorbe le flux lumineux, il va pouvoir transférer son électron excité au TiO_2 , suivant le principe des cellules solaires à colorant. Celui-ci va alors pouvoir dégrader le colorant. Un moyen de s'affranchir de ce problème est d'avoir recours à une molécule organique n'absorbant pas dans la gamme spectrale utilisée pour l'irradiation. Ainsi, l'acide stéarique, qui est un acide gras saturé à 18 carbones, est

régulièrement employé [49]. Par ailleurs, l'équipe de Choi [50] a montré que selon la molécule organique utilisée, le composé photocatalytique le plus actif n'est pas le même. De ce fait, la molécule doit être choisie en fonction de l'application visée.

Parmi les tests décrits dans la littérature, le test consistant à observer la dégradation d'acide stéarique par spectroscopie infrarouge est sans doute le plus fiable [49]. En effet, non seulement l'acide stéarique ne présente pas d'absorption dans l'UV ou le visible, mais ce test permet de suivre la dégradation complète de cette molécule et des sous-produits formés. Toutefois, une limitation à son utilisation est qu'il n'est pas possible de faire un suivi en continu de la dégradation : les irradiations sont réalisées en alternance avec les mesures par spectroscopie infrarouge.

1.2.4. Tests utilisés au laboratoire

Le test à l'acide stéarique a été utilisé par E. Allain pour caractériser les films de référence. Toutefois, nous avons choisi de mettre au point un test utilisant un colorant, afin de pouvoir suivre *in situ*, simplement et rapidement sa dégradation sous irradiation. Cependant, puisque nous n'observerons que la première oxydation du colorant, les résultats devront être validés par des tests à l'acide stéarique.

Description du test

Nous avons choisi comme molécule sonde la Rhodamine 6G, qui est une molécule organique dont la formule développée est présentée Figure 1.8.A. Elle a été préférée à la Rhodamine B car celle-ci présente un équilibre entre une forme acide carboxylique et une forme lactone, rendant complexe l'interprétation du signal d'absorption. Le spectre d'absorption de la Rhodamine 6G après dépôt sur une couche mince montre deux contributions dans le visible : la contribution du dimère à 495 nm et la contribution du monomère à 520 nm. Nous avons choisi de suivre l'évolution de ce dernier signal, plus intense.

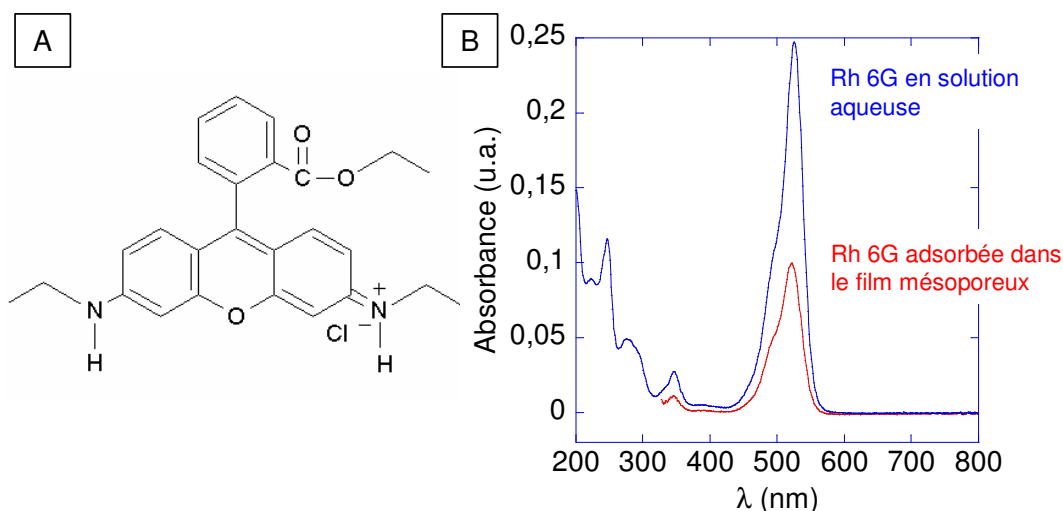


Figure 1.8 : (A) Formule développée de la Rhodamine 6G et (B) spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G (Rh 6G) en solution à 15 $\mu\text{mol/L}$ et déposée dans un film mésoporeux.

Si la Rhodamine 6G absorbe une partie du rayonnement UV, cette absorption sera négligeable devant le flux de photons absorbés par la couche photocatalytique. Toutefois, nous avons vérifié d'une part que la décroissance du signal est directement liée à la dégradation de cette molécule, et d'autre part que la photosensibilisation est négligeable. Nous avons pour cela procédé à des tests comparatifs à l'acide stéarique : les constantes cinétiques alors observées sont proportionnelles à celles mesurées lors du test à la Rhodamine 6G.

Plusieurs expériences ont permis de vérifier la pertinence du test :

- linéarité du signal détecté par le spectromètre dans la gamme de concentrations en Rhodamine utilisées ;
- absence de dégradation par un film mésoporeux ne contenant pas de TiO_2 ;
- reproductibilité de la cinétique de dégradation.

Les sources lumineuses utilisées au cours de ce travail sont :

- une lampe UV, dont le pic d'émission le plus intense se situe à 365 nm ;
- une diode dont l'émission est centrée sur 390 nm ;
- une seconde diode, centrée sur 470 nm.

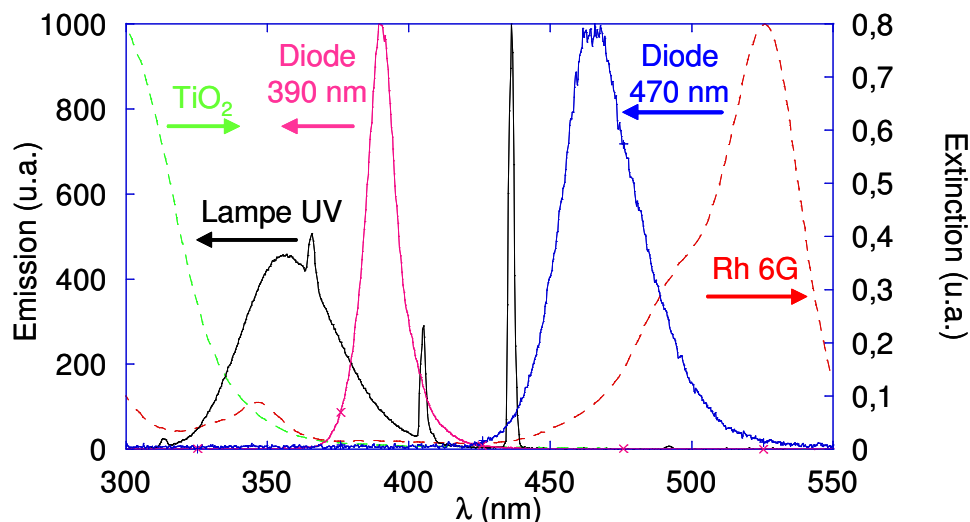


Figure 1.9 : Spectres d'émission des sources lumineuses utilisées pour les tests photocatalytiques et spectre d'absorption de TiO_2 et de la Rhodamine 6G.

Les spectres d'émission de ces sources présentés à la Figure 1.9 montrent que les photons issus de la lampe UV et ceux issus de la diode centrée sur 390 nm seront principalement absorbés par TiO_2 . Par contre, dans le cas de la diode émettant à 470 nm, les photons pourront être absorbés par la Rhodamine 6G. De ce fait, l'analyse des cinétiques de dégradation de la Rhodamine sous la diode à 470 nm devra tenir compte de la photosensibilisation.

Mesure de l'activité sur le film de référence

Le test consiste à suivre la diminution de l'absorption à 520 nm, qui correspond à la première dégradation de la forme monomérique de la Rhodamine 6G (Figure 1.10). Les détails de ce test sont présentés en annexe 2.

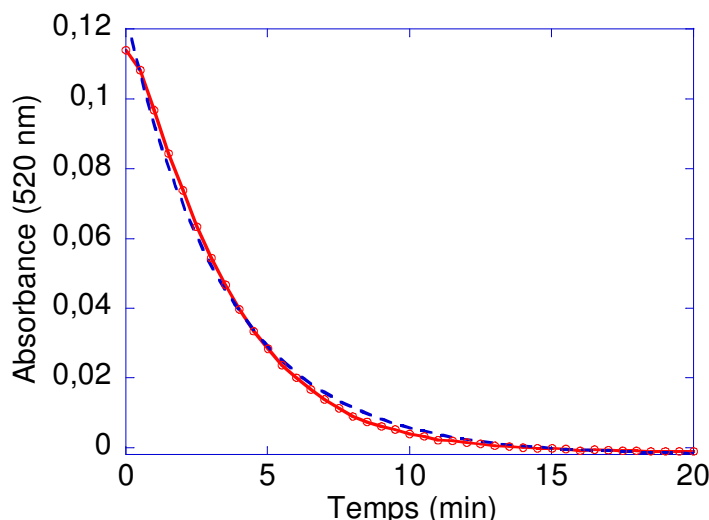


Figure 1.10 : Cinétique de dégradation sous UV de la Rhodamine 6G déposée sur le film de référence (en rouge) et ajustement par une loi du type $A = (A_0 - A_\infty).e^{-kt} + A_\infty$ (en pointillés bleus).

La courbe expérimentale suit une loi exponentielle de type $A = A_0.e^{-kt}$, où k est une constante cinétique. L'introduction d'un terme constant permet d'avoir un meilleur ajustement de la courbe, en particulier aux temps longs. Ainsi, les données sont modélisées par une loi du type $A = (A_0 - A_\infty).e^{-kt} + A_\infty$. La dégradation suit donc apparemment une cinétique du premier ordre. Toutefois, comme l'avait observé E. Allain lors des tests à l'acide stéarique, le produit $k.(A_0 - A_\infty)$ est constant et donne accès à une grandeur caractéristique des films : k_0 . Il est important de noter que cette valeur k_0 est différente de celle qui serait obtenue à partir d'un test à l'acide stéarique. En effet, dans le cas de l'acide stéarique, la constante cinétique k mesurée correspond à la dégradation totale de la molécule, et non à sa première oxydation, comme c'est le cas ici.

Test photocatalytique en phase liquide

Le test photocatalytique précédent permet de mesurer l'activité photocatalytique de couches minces à base de TiO_2 . Cependant, la concentration en TiO_2 dans les couches de référence étant faible, l'absorption des films est fortement réduite lorsque la longueur d'onde d'irradiation dépasse les 385 nm ($E_g = 3,2$ eV). Par conséquent, l'activité photocatalytique dans le visible sera faible. Afin de pouvoir détecter de très faibles activités photocatalytiques, une solution est d'augmenter la quantité de TiO_2 engagée dans le système testé. Comme les trop fortes concentrations en TiO_2 ne sont pas compatibles avec le procédé de dépôt de films décrit précédemment, nous avons choisi de développer

un test photocatalytique en phase liquide. Cependant, le mécanisme de dégradation en phase liquide étant différent de celui observé dans le cas des couches minces (dégradation majoritairement directe ou indirecte), les résultats ne pourront pas être utilisés pour quantifier l'activité de couches minces utilisant le même photocatalyseur. Ils permettront toutefois de détecter une activité photocatalytique. Afin de minimiser les différences entre les deux tests, le colorant et les sources lumineuses utilisées seront identiques.

Le test consiste à irradier sous agitation une solution aqueuse de TiO_2 et de Rhodamine 6G (détails en Annexe 3). Des prélèvements sont régulièrement réalisés afin de mesurer l'absorption de la Rhodamine. Nous avons observé qu'un des principaux inconvénients de ce test est la capacité du colorant à s'adsorber sur le photocatalyseur. Pour s'en affranchir, le premier prélèvement n'est effectué qu'après 30 min d'agitation sans irradiation, afin de se placer à l'équilibre d'adsorption. Nous avons observé qu'un ajout d'éthanol permet de faire désorber le colorant de la surface de TiO_2 , minimisant ainsi l'erreur lors de la mesure de l'absorption. Cependant, l'ajout d'éthanol modifie les énergies des niveaux fondamental et excités de la Rhodamine, modifiant son absorption (Figure 1.11). Par conséquent, le suivi de l'absorption se fait à 530 nm.

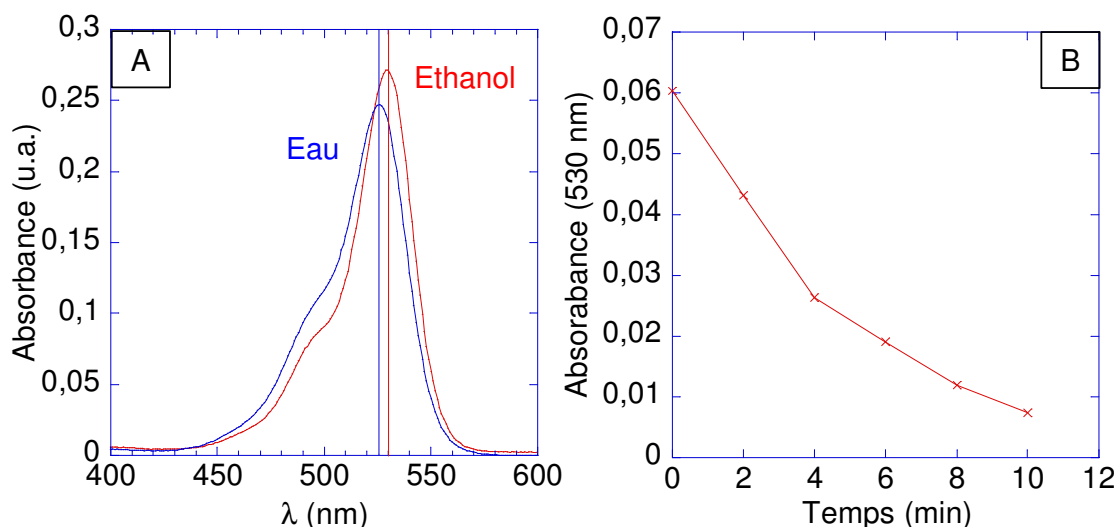


Figure 1.11 : (A) Spectres d'absorption de la Rhodamine 6G dans l'eau ou l'éthanol ($C = 15 \mu\text{mol/L}$). (B) Cinétique de dégradation sous UV de la Rhodamine 6G dans une solution colloïdale de TiO_2 Millennium à $0,5 \text{ g/L}$.

Ainsi, l'étude des courbes de décroissance du signal de la Rhodamine 6G (Figure 1.11) permettra de mesurer l'activité photocatalytique des colloïdes en solution.

1.2.5. Conclusions

Les films photocatalytiques, que nous utiliserons comme référence, sont constitués de nanoparticules de TiO_2 dispersées dans une matrice de silice poreuse. L'activité de ces films, 15 fois plus élevée que celles des systèmes existants (microporeux, ou couches denses de TiO_2), est basée sur la dégradation indirecte des molécules organiques par l'intermédiaire de radicaux $\text{OH}^\bullet$. Ils exacerbent l'activité de TiO_2 sans modifier sa microstructure. En outre, le procédé de dépôt utilisé offre la possibilité de modifier les nanoparticules de TiO_2 avant de les disperser dans la couche.

Nous avons également mis en place deux tests photocatalytiques. Le premier nous permettra de détecter l'activité photocatalytique sous irradiation UV ou visible de nanoparticules en phase liquide. Le second test, sur couches minces, permettra quant à lui de vérifier directement si les films synthétisés répondent à la principale problématique de cette thèse, à savoir révéler une activité photocatalytique significative dans le visible, et quantifier celle-ci.

1.3. Problématique de la thèse : la photocatalyse dans le visible

Le dioxyde de titane sous la forme anatase est le photocatalyseur le plus actif sous irradiation ultraviolette actuellement connu. Ses domaines d'application sont nombreux et variés, allant de la dépollution de l'eau aux applications fongicides, en passant par les surfaces autonettoyantes. Cependant, le spectre d'absorption de TiO_2 restreint les domaines d'application aux utilisations sous irradiation solaire ou sous des sources artificielles spécifiques. Ainsi, la propriété autonettoyante des vitrages actuels ne peut être utilisée qu'à l'extérieur des constructions.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à développer des couches autonettoyantes utilisables à l'intérieur de bâtiments. Dans ce cas, le spectre lumineux est constitué de l'éclairage des lampes ainsi que des rayons solaires filtrés par les fenêtres. Par conséquent, le rayonnement est majoritairement constitué de photons du domaine du visible, avec une faible proportion de rayonnement ultraviolet : les UV résiduels. La problématique posée à l'origine de ce travail était d'adapter les systèmes photocatalytiques existants à une utilisation en intérieur.

Nous nous sommes appuyés pour cela sur des couches minces présentant une forte activité sous UV. Ces films consistent en une dispersion de nanoparticules d'oxyde de titane dans

une matrice de silice mésoporeuse. Cette matrice de silice, en plus de garantir une bonne tenue mécanique, a pour rôle d'accroître la surface spécifique du système en laissant pénétrer la matière organique dans le film, et de faciliter la diffusion des radicaux. Par ailleurs, le procédé de dépôt utilisé permet de modifier les nanoparticules de TiO_2 avant leur incorporation dans le film. Cet aspect sera particulièrement important dans notre cas puisque sous sa forme la plus active, l'anatase, TiO_2 a un gap indirect de 3,2 eV, ce qui signifie qu'il absorbe peu aux longueurs d'onde au-delà de 385 nm. Par conséquent, il sera nécessaire de modifier le système photocatalytique afin d'obtenir une activité significative dans le visible.

Pour cela, plusieurs approches peuvent être envisagées :

- limiter les recombinaisons des paires électron-trou, afin de rendre chaque photon absorbé efficace pour la photocatalyse.
- utiliser un matériau photocatalytique autre que TiO_2 anatase, absorbant dans le visible.
- associer TiO_2 à un composé absorbant dans le spectre visible, et capable de transférer son excitation sur TiO_2 . Dans ce cas, le mécanisme de la photocatalyse est réparti sur les deux composés : le composé associé doit absorber dans le visible, photogénérer des paires électron-trou et permettre la migration des trous sur TiO_2 ; TiO_2 sera alors dans la situation où il devra piéger ce trou en surface, afin qu'il réagisse avec son environnement.
- augmenter le nombre de photons absorbés par TiO_2 , en décalant l'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde du visible.

Dans un premier temps, nous avons étudié des matériaux absorbant dans le visible, qui pourrait avoir une activité photocatalytique significative, contrairement à TiO_2 anatase. Puis, nous avons tenté d'augmenter le nombre de photons absorbés par TiO_2 , en modifiant son spectre d'absorption. Pour cela, nous avons cherché à réduire la bande interdite de TiO_2 , ou bien à créer des niveaux localisés dans le gap. Enfin, nous avons étudié les solutions permettant à TiO_2 d'être excité indirectement, en l'associant avec un matériau absorbant dans le visible.

Bibliographie

1. *Journal officiel de l'Union Européenne*, n° L 237, **1994**, 13-29
2. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37-38
3. T. Maggos, A. Plassais, J. G. Bartzis, C. Vasilakos, N. Moussiopoulos, L. Bonafous, *Environ. Monit. Assess.*, **2008**, 136, 35-44
4. K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Z. Yin, *Mater. Sci. Eng., A*, **2005**, 403, 87-93
5. C.S. Kim, I.M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.H. Yoo, K.S. Hong, J.H. Park, H.S. Lee, *Mater. Sci. Eng., C*, **2007**, 27, 1343-1346
6. A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 13655-13661
7. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, **1969**, 7, 82
8. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 7459-7465
9. <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
10. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **1931**, 12, 593-601
11. H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, G. Burry, *Solid State Commun.*, **1993**, 87, 847-850
12. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 16646-16654
13. S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, **1994**, 90, 3315-3323
14. S. T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, **1994**, 90, 3323-3330
15. D.W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 21, 4265-4275
16. J. Kim, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7706-7707
17. C. Colbeau-Justin, M. Kunst and D. Huguenin, *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38, 2429-2437
18. S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys Chem.*, **1994**, 98, 13695-13704
19. A. Hattori, H. Tada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**, 22, 47-52
20. Sogo Fukuzawa, Kenneth M. Sancier, Takao Kwan, *J. Catal.*, **1968**, 11, 364-369
21. G. Munuera, A.R. González-Elipé, J. Soria, J. Sanz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1980**, 76, 1535-1546
22. C.D. Jaeger, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3146-3152
23. T. Tachikawa, T. Majima, *Langmuir*, **2009**, 25, 7791-7802

-
24. B. Ohtani, R.M. Bowman, D.P. Colombo, H. Kominami, H. Noguchi, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, **1998**, 7, 579-580
25. J.M. Herrmann, *Catal. Today*, **1999**, 53, 115-129
26. A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 417-425
27. J. McCormick, B. Zhao, S. Rykov, H. Wang, J. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17398-17402
28. S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6, 239-244
29. M. Niederberger, M. Bartl, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4364-4370
30. M. Gómez, J. Rodríguez, S.-E. Lindquist, C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **1999**, 342, 148-152
31. M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.*, **2003**, 216, 505-516
32. D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal., B*, **2000**, 25, 83-92
33. Z. Ding, X.J. Hu, G.Q. Lu, P.L. Yue, P.F. Greenfield, *Langmuir*, **2000**, 16, 6216-6222
34. R.L. Pozzo, M.A. Baltanás and A.E. Cassano, *Catal. Today*, **1997**, 39, 219-231
35. L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W.L., H. Sun, *Appl. Catal., B*, **2003**, 40, 287-292
36. Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 77 - 82
37. E. Allain, *Films composites nanoparticules d'oxyde de titane / silice mésoporeuse pour la photocatalyse*. Thèse de l'Ecole Polytechnique – Saint-Gobain Recherche, **2005**.
38. E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Adv. Func. Mat.*, **2007**, 17, 549-554
39. C. Durand, *Elaboration de films photocatalytiques*. Rapport de stage de Diplôme d'Etudes Approfondies, **2001**
40. S. Higashimoto, W. Tanihata, Y. Nakagawa, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, *Appl. Catal., A*, **2008**, 340, 98-104
41. S.-K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi and K. Itoh, *Appl. Catal., A*, **2006**, 312, 20
42. T. Okumura, Y. Kinoshita, H. Uchiyama, H. Imai, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 111, 486-490
43. M. Verita, F. Geotti-Bianchini, R. Falcone, G. Zangiacomi, A. Chabas, T. Lombardo, S. Daveau, P. Ausset, H. Cachier, K. Oikonomou, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A*, **2007**, 48, 183-190

-
44. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4714-4720
 45. R. Asahi, *Science*, **2001**, 293, 269-271
 46. J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 1230-240
 47. A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1999**, 127, 123–134
 48. A. Mills, J. Hepburn, M. McFarlane, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 1163–1165
 49. Y. Paz, A. Heller, *J. Mater. Res.*, **1997**, 12, 2759–2766
 50. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95 , 69–96

Chapitre 2

Etude de quelques composés obtenus sous forme de poudres microniques

Du fait de leur structure particulière, les films photocatalytiques développés par E. Allain [1] ont une très forte activité : le liant de silice facilite la diffusion des radicaux, la porosité permet à la matière organique de pénétrer dans toute l'épaisseur de la couche, la forte surface spécifique augmente la surface active du matériau et la forte concentration en TiO_2 permet de créer un grand nombre de paires électron-trou.

Cette activité est toutefois limitée à la gamme de longueurs d'onde dans laquelle TiO_2 présente une absorption significative, c'est-à-dire les longueurs d'onde inférieures à 370 nm. Par conséquent, les applications sont essentiellement restreintes aux cas où le matériau subit une irradiation directe par la lumière solaire ou par une source d'UV artificielle.

La problématique de ce travail de thèse concerne le développement de revêtements autonettoyants en intérieur, de structure analogue à ceux présentés dans le premier chapitre (dispersion de nanoparticules dans un liant de silice mésoporeuse) mais actifs en intérieur. Nous avons vu que la gamme spectrale à l'intérieur d'un bâtiment provient soit d'un éclairage artificiel –lampes– soit de la lumière solaire filtrée par les fenêtres. Par conséquent, le rayonnement total est centré sur les longueurs d'onde du visible (Figure 2.1). Toutefois, il présente également une composante dans la gamme des ultraviolets (appelée UV résiduels). Cependant, le flux lumineux absorbé à ces longueurs d'onde est très faible : il y a 5 fois moins de photons absorbés derrière une fenêtre qu'en extérieur (l'évolution suit ensuite une loi en $1/R^2$, où R est la distance à la fenêtre). Par conséquent, les UV résiduels ne suffiront pas pour conférer aux couches mésoporeuses une activité significative en intérieur.

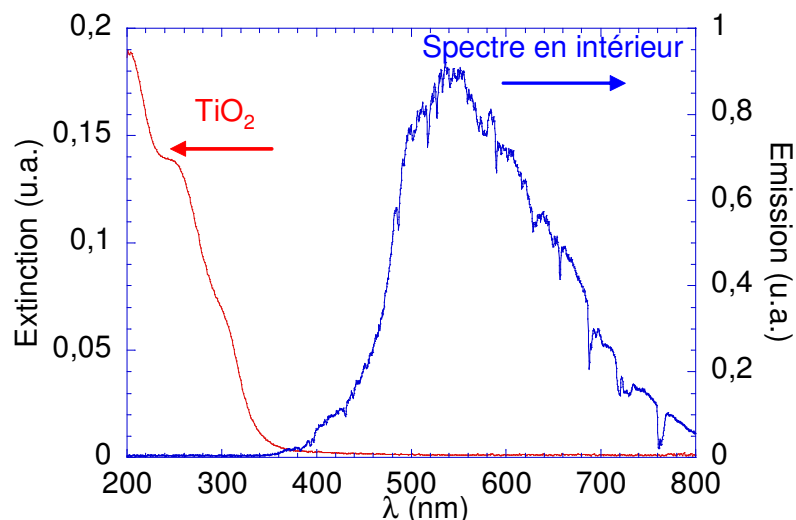


Figure 2.1 : Spectre d'extinction d'une solution colloïdale de TiO_2 et spectre du rayonnement à l'intérieur d'un bâtiment.

Pour sensibiliser les couches à la lumière visible, une possibilité est d'abandonner TiO_2 anatase pour s'intéresser à des composés photocatalytiques présentant une absorption significative dans le visible, associé à un rendement quantique de dégradation non négligeable. Pour cela, deux voies sont étudiées, impliquant respectivement des composés monophasés et des hétérostructures. Par exemple, des composés de structure pérovskite comme $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{N} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [2], wolframite comme $\text{In}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{TaO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [3] ont été proposés. D'autres travaux ont mis en évidence l'intérêt pour la photocatalyse de composés de bismuth comme $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [4], $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [5], ou $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ [6], ou encore des hétérostructures à base d'indium $\text{InVO}_4 / \text{TiO}_2$ [7] ou de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SrTiO}_3$ [8].

Le plus souvent, ces matériaux sont synthétisés par voie solide, par le biais de traitements thermiques à haute température conduisant à des poudres microniques. Les applications ciblées sont alors majoritairement la dépollution de l'air ou de l'eau, voire la décomposition de l'eau.

Dans notre cas, il était nécessaire de disposer du matériau photocatalytique sous forme de suspensions colloïdales de nanoparticules, afin de pouvoir les disperser dans la couche de silice mésoporeuse et que celle-ci reste transparente. Par ailleurs, pour pouvoir comparer les activités de différents matériaux, il semblait important de disposer d'échantillons ayant des microstructures comparables.

L'obtention de suspensions colloïdales de nanoparticules de composition ciblée peut, *a priori*, être envisagée de deux manières :

- La première consiste à développer des méthodes de synthèse par voie colloïdale classique, sur la base de réactions de précipitation à partir de précurseurs en solution. Cette stratégie est sans doute la plus satisfaisante en ce qui concerne le contrôle de la taille et l'état de dispersion des nanoparticules. Cependant, elle nécessite d'avoir une idée précise du matériau à étudier, car la mise au point de la synthèse peut être assez longue, avec un contrôle de la cristallinité parfois délicat, du fait des températures modérées mises en œuvre.
- Une autre possibilité consiste à utiliser des poudres microniques, commerciales ou obtenues par voie céramique, et réduire leur taille par broyage. Si un mauvais contrôle de la taille des particules est sans doute gênant, cette technique est relativement simple à mettre en œuvre, avec l'assurance d'obtenir des particules de la composition et de la phase voulues.

La démarche qui sera décrite dans ce chapitre repose sur la mise au point d'un procédé original de fabrication de couches composites nanoparticules/silice mésoporeuse à partir de poudres microniques. L'objectif était de pouvoir obtenir assez rapidement, par ce moyen, des résultats préliminaires de manière à pouvoir cibler le matériau d'intérêt. Celui-ci devait être dans un deuxième temps synthétisé par voie colloïdale classique, pour obtenir des particules mieux contrôlées.

Cette démarche a été appliquée sur divers matériaux colorés, comme par exemple $\text{TiO}_2\text{:F}$ (sable), TiN (noir) ou Ta_3N_5 (rouge). Les composés testés n'ont pas permis de détecter une activité photocatalytique suffisamment importante pour pouvoir motiver une synthèse colloïdale. Nous retiendrons principalement de ce chapitre une démarche qui aurait sans doute méritée d'être appliquée à d'autres composés.

2.1. Procédé d'élaboration de films photocatalytiques par broyage de poudres microniques et insertion dans les films mésoporeux

Nous nous sommes intéressés à l'obtention de suspensions colloïdales de composés dont nous disposions sous forme de poudres microniques. Pour cela, nous avons étudié le broyage de poudres dans un broyeur planétaire [9, 10, 11] (Figure 2.2). Une difficulté souvent observée est que les poudres formées sont agglomérées, rendant la taille des

agrégats très dispersée. L'originalité du procédé que nous avons développé réside dans le fait que nous effectuons le broyage en présence de ZnO (en quantité 10 fois plus importante), ce qui présente des avantages multiples :

- amélioration de l'efficacité du broyage par friction
- limitation de l'agrégation des particules par effet de matrice
- solubilité de ZnO en milieu acide, ce qui devrait permettre de redisperser les particules en solution, une fois ZnO dissout.

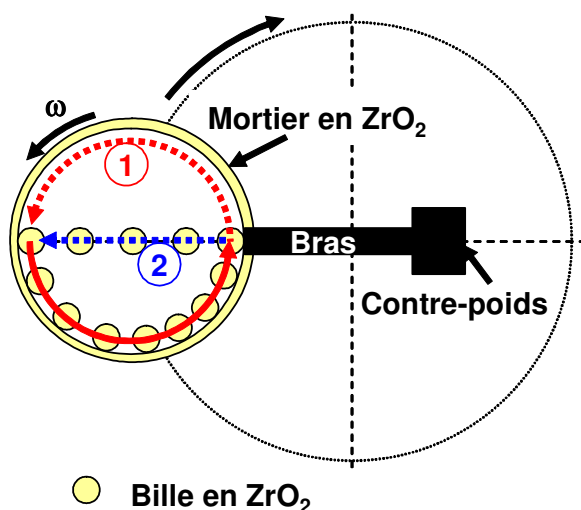


Figure 2.2 : Schéma de principe d'un broyeur planétaire : si $\omega < 400$ tours par minute, uniquement friction ① ; si $\omega > 400$ tours par minute, friction ① et chocs ②.

De plus, le broyage est réalisé en milieu liquide, ce qui permet généralement un broyage plus efficace. Nous avons choisi d'utiliser pour cela du diéthylène glycol. En effet, ce solvant a une faible volatilité (sa haute température d'ébullition est de 245 °C) est miscible à l'eau, ce qui va faciliter la récupération des particules broyées (Figure 2.3). Les conditions de broyage sont des cycles de 15 minutes à 500 tours par minute (afin d'avoir à la fois de la friction et des chocs) espacés de 6 minutes de pause, pour que la température à l'intérieur du mortier diminue. Le protocole détaillé est décrit en Annexe 4.

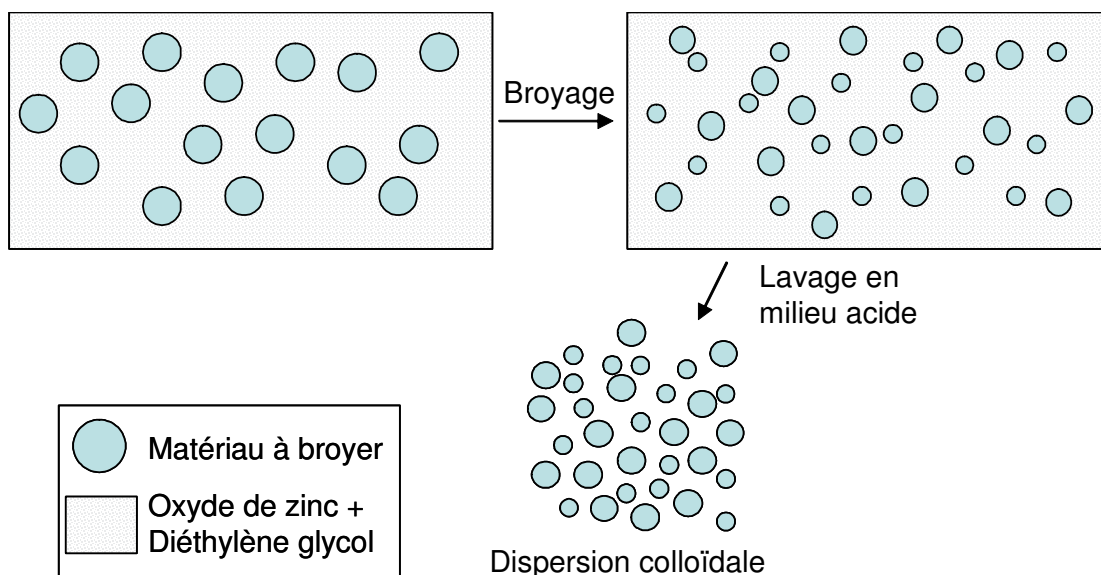


Figure 2.3 : Protocole schématique de broyage. La poudre est mélangée à de l'oxyde de zinc dans du diéthylène glycol, avant d'être broyée dans un broyeur planétaire (cycles de 15 minutes à 500 tours par minute). L'oxyde de zinc est éliminé par des lavages en milieu acide (acide acétique dilué), pour finalement obtenir les nanoparticules dans une solution de HCl à pH 1,25.

La solution obtenue après broyage est lavée par une solution d'acide acétique, à un pH suffisamment acide pour dissoudre l'oxyde de zinc (pH inférieur à 4). Les particules sont finalement dispersées dans une solution acide (HCl à pH 1,25).

Le protocole de broyage permet d'obtenir des solutions colloïdales environ deux fois moins concentrée que la solution de TiO_2 Millennium utilisée pour déposer les couches mésoporeuses. Par conséquent, l'activité photocatalytique des films obtenus à partir de poudres broyées devra être comparée à celle de films à base de TiO_2 Millennium de même concentration.

Par extension, ce protocole peut également être utilisé pour cobroyer deux matériaux ensemble. L'idée est, dans ce cas, de former une hétérostructure avec un matériau absorbant dans le visible, et un matériau connu pour le pouvoir oxydant de ses trous. Dans ce cas, le broyage, effectué sans oxyde de zinc afin d'augmenter la probabilité des chocs entre les deux matériaux, a un double intérêt : non seulement il permet de réduire la taille des particules des deux composés, mais il va aussi permettre d'obtenir une surface de contact importante. En effet, l'énergie dégagée pendant les chocs pourrait être suffisante

pour créer des jonctions entre les deux composés. Ainsi, le cobroyage devrait permettre d'obtenir des hétérostructures sous forme de colloïdes.

2.2. Validation du procédé pour estimer l'activité photocatalytique de poudres broyées dispersées dans des couches de silice mésoporeuses

L'obtention de ces matériaux sous forme colloïdale devrait nous permettre de mesurer leur activité dans des couches de silice mésoporeuse, et de comparer celle-ci à l'activité des couches de référence. Cependant, la principale difficulté sera de s'assurer que l'activité mesurée (ou l'absence d'activité) est uniquement due au matériau considéré, et non à d'autres effets comme des traces de zinc, la taille des particules, la diffusion de la lumière dans la couche, une éventuelle transition de phase lors du broyage [12].

Pour cela, l'idée est de comparer l'efficacité sous UV entre une couche obtenue avec du TiO_2 Millennium et du TiO_2 en poudre agglomérée ayant subi le traitement de broyage. Nous avons choisi de broyer une poudre de TiO_2 P25 Degussa, constituée d'agrégats de nanoparticules d'environ 30 nm majoritairement cristallisées (80 % d'anatase, 15 % de rutile, 5 % d'amorphe), ainsi qu'une poudre agglomérée de TiO_2 Millennium chauffée 2 h à 450 °C.

Le diamètre des particules obtenues à l'issue du procédé a été estimé à environ 120 nm par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (Figure 2.4).

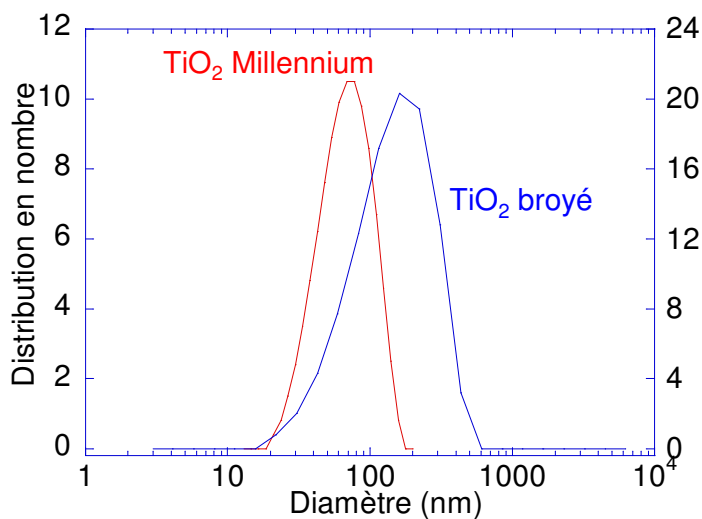


Figure 2.4 : Distributions de population obtenues par diffusion dynamique de la lumière sur un colloïde de TiO_2 Millennium commercial et sur une suspension de ces mêmes particules chauffées à 450 °C puis broyées.

Les solutions colloïdales obtenues ont alors été dispersées dans des couches mésoporeuses, afin de mesurer leur activité photocatalytique. Les films présentent une légère diffusion, due au diamètre des colloïdes. Les activités photocatalytiques des couches réalisées ont été comparées à celles de films contenant TiO_2 Millennium, présentant la même concentration en catalyseur (Figure 2.5).

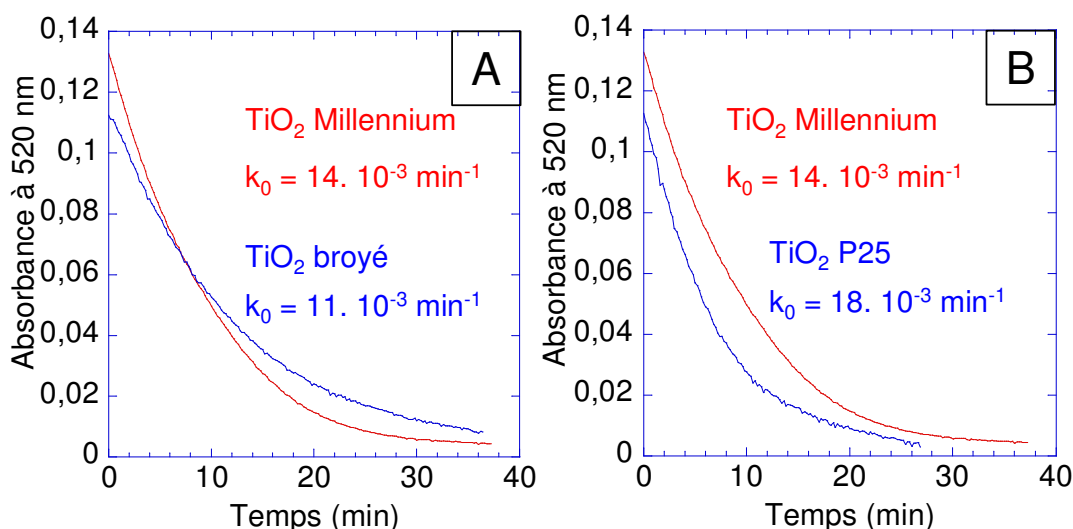


Figure 2.5 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G sous UV mesurées sur des couches mésoporeuses contenant (A) TiO_2 Millennium et TiO_2 Millennium recuit à 450°C puis broyé et (B) TiO_2 Millennium et TiO_2 P25 Degussa broyé. Les couches ont des concentrations en TiO_2 semblables. L'erreur typique sur la valeur des k_0 peut être estimée à 10 %.

Les cinétiques de dégradation mesurées nous conduisent à deux observations :

- les courbes peuvent toutes être ajustées par la même loi, prouvant que le mécanisme de dégradation est le même, à savoir qu'il est majoritairement indirect, par l'intermédiaire des radicaux OH° ;
- les constantes k_0 obtenues sont très proches, aux erreurs de mesures près. Le protocole de broyage permet donc de comparer l'activité de composés photocatalytiques de morphologies très différentes. De plus, ceci nous montre que la taille et la surface spécifique des particules ne sont pas des paramètres limitants pour l'activité.

Par ailleurs, la mesure d'une activité légèrement supérieure pour TiO_2 P25 par rapport à un échantillon de TiO_2 entièrement cristallisé sous forme anatase a déjà été rapportée dans la littérature [13, 14]. L'explication la plus souvent avancée est que TiO_2 P25 étant un

mélange d'anatase et de rutil, les électrons photogénérés dans l'anatase vont être piégés sur le rutil, limitant ainsi les recombinaisons des paires électron-trou dans l'anatase.

Le protocole de broyage développé dans le cadre de cette thèse permet donc d'obtenir des couches photocatalytiques dont la microstructure est proche de celle des films de référence et dans lesquelles les mécanismes de la photocatalyse sont similaires. Il permet donc une évaluation correcte de l'activité photocatalytique sans artefact lié à la microstructure du matériau. Ainsi, même des échantillons synthétisés par voie céramique à haute température peuvent être caractérisés par ce biais.

2.3. Retour sur le mécanisme de la photocatalyse dans les films mésoporeux

La catalyse et par extension la photocatalyse peuvent être décrites comme des processus surfaciques. Or, nous avons vu au paragraphe précédent, que, à concentration égale, la modification de la taille des nanoparticules de TiO_2 , et donc leur surface, n'avait pas d'influence sur l'activité photocatalytique, ce qui apparaît contradictoire. Nous avons donc cherché à comprendre plus précisément le mécanisme de la photocatalyse dans ces couches.

Ce mécanisme, décrit pas à pas à la Figure 2.6, peut être décomposé en 6 étapes : un photon est absorbé et provoque la création d'une paire électron-trou dans le semiconducteur (1). Le trou migre vers la surface où il est piégé (2). Il réagit alors pour former des radicaux $\text{OH}^\bullet$ ou en dégradant une molécule R (3 ou 3 bis). Ces radicaux vont dans un premier temps quitter les sites réactionnels (4) puis diffuser dans la matrice jusqu'à la molécule organique (5), pour la dégrader (6). Nous allons maintenant chercher à préciser quelles sont les étapes limitantes de ce mécanisme.

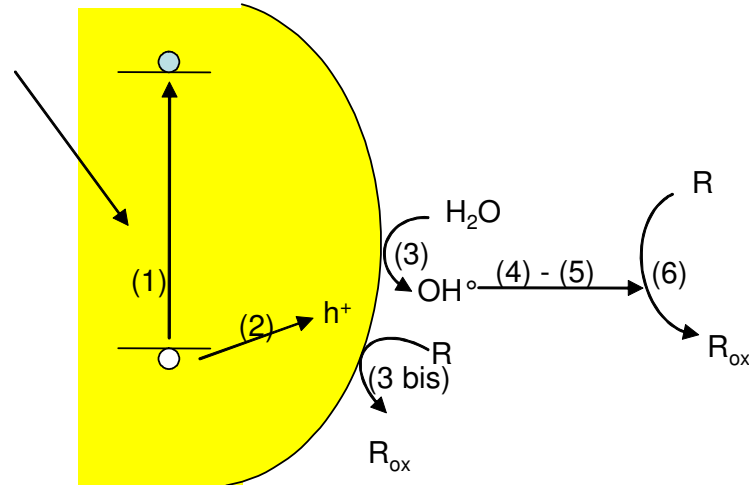


Figure 2.6 : Représentation schématique des étapes de la photocatalyse dans les films de silice mésoporeuse : (1) absorption du rayonnement lumineux et génération d'une paire électron-trou, (2) transfert du trou à la surface du catalyseur, (3) réaction du trou pour former un radical ou (3 bis) dégradation d'une molécule organique, (4) désorption du radical ou de la molécule organique puis (5) diffusion du radical jusqu'à la molécule à dégrader et (6) dégradation de celle-ci.

Le fait que la surface du catalyseur n'ait pas d'influence sur l'activité nous indique que les étapes liées au blocage ou à la libération des sites réactionnels de surface ne sont pas limitantes (étapes 3 et 4). Par ailleurs il a été montré de façon empirique que la dégradation de la molécule organique dans la couche suit une loi du type :

$$C(t) = (C_0 - C_\infty) \cdot e^{-k_{app} \cdot t} + C_\infty$$

où C est la concentration en molécules organiques.

En dérivant cette équation par rapport au temps, nous obtenons :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(t) = -k_{app} \cdot (C_0 - C_\infty) \cdot e^{-k_{app} \cdot t}$$

que nous pouvons également écrire :

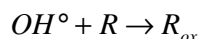
$$-\frac{\partial C}{\partial t}(t) = k_{app} \cdot C(t).$$

Cette équation est caractéristique d'une réaction chimique n'ayant comme élément variable que la concentration C en molécules organiques.

Pour obtenir une telle équation dans le cadre de notre schéma réactionnel (Figure 2.6), nous devons nous placer dans l'approximation des états quasi-stationnaires, c'est-à-dire considérer que la vitesse de production du radical est égale à sa vitesse de disparition.

Ceci revient à considérer que la concentration en radicaux OH° est faible et constante. Pour cela, l'étape limitante dans notre mécanisme doit être la génération des paires électron-trou, ce qui semble possible car l'étape (6) étant une réaction radicalaire, elle sera très rapide, tout comme la diffusion du trou et son piégeage à la surface de TiO_2 (étape 2), ou encore la diffusion du radical depuis TiO_2 vers la molécule organique (étape 5).

Dans ce cas, en décrivant l'étape 6 comme l'oxydation d'une molécule organique R (de concentration C) par un radical OH° :



nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k.[OH^\circ].C$$

Puisque nous nous sommes placés dans l'approximation des états quasi-stationnaires, nous pouvons considérer la concentration en radicaux OH° dans le film comme constante. Donc :

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k.[OH^\circ].C = k_{app} C \text{ où } k_{app} \text{ est une constante apparente,}$$

puis

$$C(t) = (C_0 - C_\infty) \cdot e^{-k_{app} \cdot t} + C_\infty$$

Ainsi, nous retrouvons bien l'équation caractéristique de la cinétique de dégradation dans un film de référence.

De plus, à $t = 0$, le mécanisme de la photocatalyse est le même quelle que soit la quantité de pollution initiale, puisqu'il correspond à des molécules proches ou adsorbées à la surface de TiO_2 . Par conséquent, le produit $k_{app} \cdot (A_0 - A_\infty)$ doit être constant et correspond à k_0 .

$$\frac{\partial C}{\partial t}(t = 0) = -k_{app} \cdot (C_0 - C_\infty) = k_0$$

De cette façon, nous venons de montrer que dans les couches mésoporeuses :

- **la génération des paires électron-trou par TiO_2 est l'étape limitante du processus ;**

- la dégradation des molécules organiques étant principalement indirecte, l'activité photocatalytique ne dépend pas de la surface spécifique des particules.

Cette interprétation permet de rendre compte du caractère d'ordre 1 de la cinétique de dégradation dans les films de référence. Elle permet également d'expliquer la dépendance entre l'activité de la couche et la concentration initiale en pollution : $k_0 = k_{app} \cdot (C_0 - C_\infty)$, observée expérimentalement.

2.4. Evaluation de l'activité photocatalytique de quelques composés après broyage

Ce procédé de broyage a été mis en œuvre sur des matériaux photocatalytiques synthétisés sous forme de poudres, afin d'évaluer leur activité sous rayonnement UV (365 nm) ou à 390 nm.

2.4.1. *TiO₂ anatase dopé par fluoration*

Le protocole de broyage a été utilisé sur des poudres de TiO₂ fluorées qui nous ont été fournies sous forme micronique. En effet, ces poudres, légèrement colorées (Figure 2.7), peuvent s'avérer intéressantes puisque d'après la littérature, la fluoration de TiO₂ permettrait :

- d'augmenter la cristallinité de TiO₂ : pour une même température de traitement thermique, F-TiO₂ est mieux cristallisé que TiO₂. Par ailleurs, le dopage permet de repousser la transition anatase → rutile vers les hautes températures [15] ;
- d'augmenter la séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou, et à augmenter le nombre de porteurs efficaces pour la photocatalyse [15, 16] ;
- d'augmenter l'acidité de surface, ce qui faciliterait l'adsorption des molécules d'eau et des molécules organiques [17].

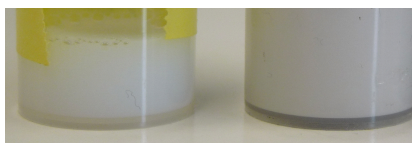


Figure 2.7 : Solutions colloïdales de TiO₂ Millennium (à gauche) et de F-TiO₂ avec un rapport F/Ti = 0,3 (à droite). Les concentrations en TiO₂ sont dans les deux cas de 20 g/L.

Les essais de fluoration ont été réalisés par R. Masson lors d'un stage encadré par A. Demourgues (ICMCB, Bordeaux) en collaboration avec Saint-Gobain Recherche. Les échantillons de F-TiO₂ ont été élaborés par synthèse hydrothermale en additionnant dans une bombe de l'acide fluorhydrique et de l'isopropoxyde de titane en milieu hydroalcoolique [18]. La synthèse est assistée par micro-onde, ce qui permet un chauffage plus rapide et plus homogène. A l'issue de la synthèse, les échantillons sont amorphes. Une étape finale de calcination à 200 °C pendant 10 h est réalisée afin de les faire cristalliser en anatase.

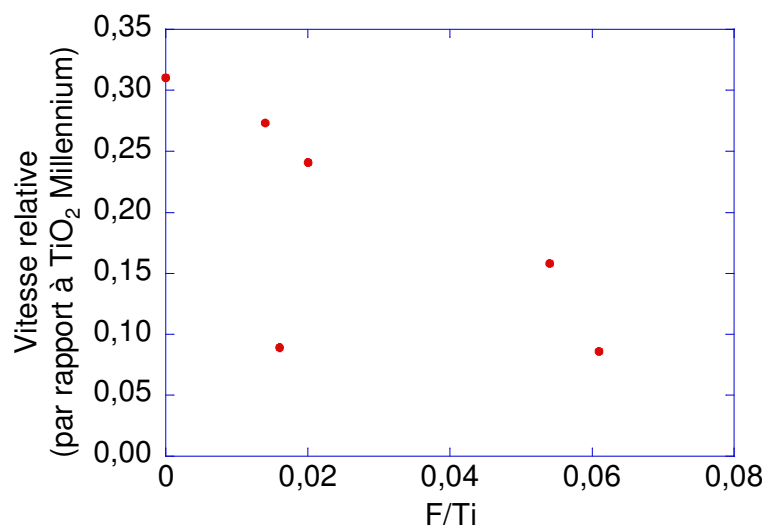


Figure 2.8 : Evolution de l'activité photocatalytique en phase liquide et sous UV de particules de F-TiO₂ en fonction du rapport F/Ti mesuré. Les vitesses sont normalisées par rapport à la poudre TiO₂ Millennium.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en phase liquide (détails en Annexe 2). Ils mettent en évidence une diminution de l'activité photocatalytique lorsque le taux de dopage augmente (Figure 2.8), contrairement à ce qui est observé dans la littérature pour des taux de dopage pourtant similaires [15]. Ainsi, même si le dopage facilite l'adsorption des composés organiques, le piégeage des électrons et la séparation des charges, il semble que la concentration en défauts créés par cette méthode de synthèse soit trop importante. Les défauts agissent alors principalement comme pièges et centres de recombinaison, limitant l'activité photocatalytique.

2.4.2. Autres matériaux photocatalytiques obtenus sous forme de poudres

Le procédé de broyage a également été mis en œuvre sur différents types de matériaux :

- Des hétérostructures TiO_2 /semi-conducteur. En effet, nous avons vu précédemment que le cobroyage de deux composés pourrait conduire à la formation d'hétérostructures. Ainsi, en associant un composé absorbant dans le visible à TiO_2 , nous pouvons espérer bénéficier du potentiel photocatalytique de TiO_2 sur la gamme spectrale d'absorption de l'autre matériau. Nous avons choisi de cobroyer TiO_2 et CdS (orange), et TiO_2 et Bi_2O_3 (jaune). Pour cela, les matériaux ont été cobroyés avec un rapport semi-conducteur/ TiO_2 = 1/10. Dans ce cas, nous espérons conserver une importante surface de TiO_2 , que nous savons active. Toutefois, aucun élément ne nous permet d'affirmer que des hétérostructures sont bien formées.
- D'autres composés photocatalytiques à base de TiO_2 anatase, comme $\text{TiO}_2\text{:F:Fe}$ ou $\text{TiO}_2\text{:Sb:Co}$. Le premier nous a été fourni par l'ICMCB (Bordeaux). Cette poudre faiblement colorée (couleur ivoire) présente un taux de dopage en fer de 5 %. Le taux de fluor n'est quant à lui pas connu. L'ajout de fer devrait permettre de mieux séparer les charges. La seconde poudre a été synthétisée au laboratoire par voie céramique. Ce composé a été choisi car c'est un pigment jaune à base de TiO_2 anatase.
- D'autres composés ont également été analysés. Par exemple, nous avons broyé une poudre noire de TiN –oxydée en surface, commercialisée par Goodfellow. Dans ce cas, l'objectif est de bénéficier de la couleur de TiN , ainsi que d'une surface de TiO_2 anatase, obtenue lors du traitement thermique prévu lors de la synthèse des couches. Une poudre, rouge, de Ta_3N_5 synthétisée par F. Tessier (Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes) par nitruration totale de Ta_2O_5 a également été étudiée.

Les tests photocatalytiques réalisés sur des couches minces contenant $\text{TiO}_2\text{:F:Fe}$ et $\text{TiO}_2\text{:Sb:Co}$ ne montrent aucune amélioration de l'activité photocatalytique sous UV (Figure 2.9.A) par rapport aux couches contenant TiO_2 Millennium. Cette réduction de l'activité photocatalytique peut être expliquée par une trop grande concentration en éléments dopants, qui agissent comme des centres de recombinaison. Cependant, nous observons dans le cas de $\text{TiO}_2\text{:F:Fe}$ que l'activité photocatalytique est plus importante que dans le cas des films étudiés précédemment contenant F-TiO_2 : l'augmentation d'activité est d'environ 50 %. Le co-dopage fluor – fer permet donc d'améliorer la séparation des charges par rapport aux TiO_2 simplement fluorés.

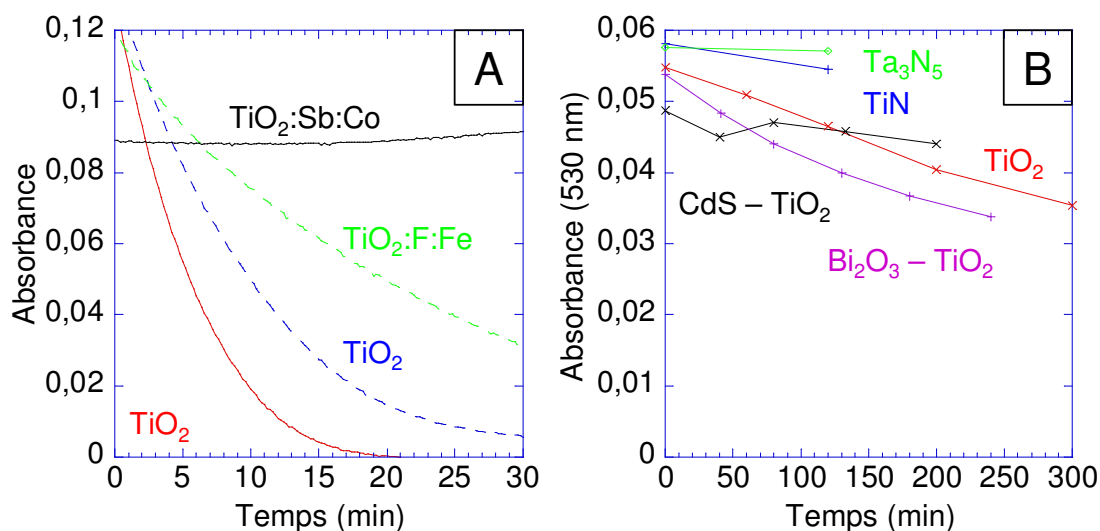


Figure 2.9 : (A) Cinétiques de dégradation sous UV de Rhodamine 6G mesurées sur des films mésoporeux contenant TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sb}:\text{Co}$ et $\text{TiO}_2:\text{F}:\text{Fe}$ (les traits pleins ou en pointillés symbolisent des films ayant des concentrations en TiO_2 égales, et donc des courbes pouvant être comparées entre elles). (B) Cinétiques de dégradation de Rhodamine 6G mesurées en phase liquide sous irradiation à 390 nm sur des colloïdes de TiO_2 Millennium, de TiN broyé, de Ta_3N_5 broyé, de $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ cobroyé ($\text{Cd}/\text{Ti} = 1/10$) et de $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ cobroyé ($\text{Bi}/\text{Ti} = 1/10$).

L'activité photocatalytique des autres échantillons a été estimée par des tests en phase liquide, sous une irradiation à 390 nm (Figure 2.9). Ces matériaux étant fortement colorés, le nombre de photons absorbés dans le visible est plus important que dans le cas de TiO_2 anatase. Par conséquent, l'activité photocatalytique pourrait être plus forte. Toutefois, les courbes de dégradation obtenues mettent en évidence pour tous les échantillons, excepté $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, une activité photocatalytique plus faible que celle de TiO_2 . Par conséquent, l'augmentation de l'absorption dans une gamme spectrale donnée n'implique pas de façon systématique une exaltation de l'activité. Cependant, le système $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ montre que cela est possible.

Le protocole de broyage décrit au paragraphe 2.1 nous a permis d'étudier l'activité photocatalytique de quelques matériaux obtenus sous forme de poudre. Seul un échantillon a conduit à une activité significative à 390 nm : l'hétérostructure $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Cette activité peut n'être due qu'à la seule action de Bi_2O_3 . Sinon, **elle met en évidence la possibilité d'une synergie entre l'absorption d'un matériau et le caractère photocatalytique d'un autre.**

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à des composés photocatalytiques synthétisés sous forme de poudres. Pour cela, nous avons dans un premier temps développé un protocole de broyage original permettant d'obtenir des colloïdes à partir d'un matériau sous forme de poudre micronique. Ces colloïdes, d'un diamètre d'environ 120 nm, peuvent être dispersés dans des films mésoporeux en conservant une microstructure proche de celle d'un film de référence.

Ce protocole nous a permis, dans un premier temps, d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de la photocatalyse dans nos films. Nous savons désormais que l'étape limitante est la génération de paires électron-trou. Le modèle permet également de rendre compte du fait que la constante cinétique d'ordre 1, déduite des courbes de dégradation, est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant.

Nous avons également étudié l'activité photocatalytique, dans des films mésoporeux, de matériaux synthétisés sous forme de poudres microniques. Ainsi, nous avons confirmé que TiO_2 P25 Degussa est légèrement plus actif sous UV que TiO_2 commercialisé par Millennium. Ce matériau se présente comme un composite anatase – rutile, la présence de rutile en contact avec la phase anatase permettant de piéger les électrons photogénérés sous UV. Ainsi les recombinaisons entre porteurs de charge sont réduites.

Des matériaux ayant une plus forte absorption que TiO_2 dans les longueurs d'onde du visible ont également été broyés. Nous avons observé que de tels matériaux n'ont pas toujours une activité photocatalytique aussi importante que ce que le nombre de photons absorbés laisserait espérer. En effet, parmi les matériaux testés, seul celui issu d'un cobroyage entre Bi_2O_3 et TiO_2 présente une activité supérieure à celle de TiO_2 Millennium. Nous avons également cherché à améliorer la séparation des porteurs de charge tout en améliorant l'adsorption des espèces organiques à la surface de TiO_2 en procédant à des dopages anioniques (fluoration) ou mixte anion-cation (F:Fe). Toutefois, les résultats obtenus ont montré une diminution des performances par rapport au TiO_2 commercialisé par Millennium.

Le protocole de broyage nous a permis de comprendre que pour augmenter l'activité photocatalytique dans le visible, il est préférable de chercher à agir sur le paramètre limitant : le nombre de paires électron-trou photogénérées. Une solution pour cela est d'augmenter le flux lumineux absorbé par TiO_2 sous un rayonnement « intérieur ». Ceci

revient à modifier le spectre d'absorption de TiO_2 pour que l'absorption soit plus importante dans les longueurs d'onde du visible. Cet aspect fera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

1. E. Allain, *Films composites nanoparticules d'oxyde de titane / silice mésoporeuse pour la photocatalyse*. Thèse de l'Ecole Polytechnique – Saint-Gobain Recherche, **2005**
2. J. Yin, Z. Zou, and J. Ye, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8888
3. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 148, 65
4. C. He, M. Gu, *Scr. Mater.*, **2006**, 54, 1221-1225
5. W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, X.F. Cheng, J. Huang, S.X. Shang, X.N. Yang, M. Wang, *Appl. Catal., A*, **2003**, 243, 185-190
6. X. Lin, F. Huang, W. Wang, J. Shi, *Scr. Mater.*, **2007**, 56, 189-192
7. L. Ge, M. Xu, H. Fang, *Mater. Lett.*, **2007**, 61, 1, 63-66
8. H. Zhang, X. Wu, Y. Wang, X. Chen, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 68, 280-283
9. R. Janot, D. Guérard, *J. Alloys Compd.*, **2002**, 333, 302-307
10. J. Naser, W. Riehemann, H. Ferkel, *Mater. Sci. Eng., A*, **1997**, 234-236, 467-469
11. M.V. Zdujčić, O.B. Milošević, L.Č. Karanović, *Mater. Lett.*, **1992**, 13, 125-129
12. S. Bégin-Colin, A. Gadalla, G. Le Caër, O. Humbert, F. Thomas, O. Barres, F. Villiéras, L.F. Toma, G. Bertrand, O. Zahraa, M. Gallart, B. Hönerlage, P. Gilliot, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 16589–16602
13. D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 977–980
14. T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal., A*, **2003**, 244, 383-391
15. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N. K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, 69-77
16. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem Mater.*, **2002**, 14, 3808-3816
17. D. Huang, S. Liao, S. Quan, L. Liu, Z. He, J. Wan, W. Zhou, *J. Mater Sci.*, **2007**, 42, 8193-8202
18. Note Technique SGR/PCRS – NC/SR – N° 2648/08, Fluorine-doped TiO_2 powders by microwave assisted sol-gel route. Structural modifications and photocatalytic activity, septembre 2008

Chapitre 3

Décalage du spectre d'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde du visible

En étudiant l'activité photocatalytique de matériaux absorbant dans le visible, nous avons mis en évidence que l'hétérostructure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ permet d'obtenir une activité photocatalytique significative à 390 nm. Ceci montre l'intérêt de ce type d'architecture pour la photocatalyse dans le visible. Toutefois, une autre solution est d'utiliser TiO_2 anatase, et de le doper afin de décaler son spectre d'absorption vers les longueurs d'onde du visible.

La modification de l'absorption d'un composé par dopage peut se faire de deux façons différentes. La première est un décalage continu du spectre d'absorption, comme dans le cas de solutions solides. C'est le cas notamment pour les composés $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, dans lesquels l'absorption est contrôlée par le rapport S/Se : le gap de CdS est de 2,6 eV (absorption dans le rouge), celui de CdSe vaut 1,6 eV (absorption dans l'ensemble du spectre visible).

Cependant, tous les dopages par substitution ne conduisent pas à des solutions solides –et donc à un décalage continu du spectre d'absorption– mais peuvent induire la formation de niveaux discrets dans la bande interdite. Celle-ci se traduit par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. TiO_2 peut alors être excité par des photons d'énergie inférieure à celle de son gap, mais la section efficace d'absorption restera faible.

3.1. Etat de l'art

L'étude bibliographique montre que dans TiO_2 le dopage par substitution peut intervenir sur les sites cationiques ou sur les sites anioniques.

3.1.1. Dopage par substitution sur les sites cationiques

Une étude systématique de Choi [1] portant sur le dopage de TiO_2 par 21 éléments permet d'établir quelques règles sur l'influence du dopant. Ainsi, il est nécessaire que l'élément dopant puisse piéger à la fois les électrons et les trous. Sinon, les charges non piégées se recombineraient rapidement avec la charge piégée, ce qui mènerait à une diminution de l'activité photocatalytique. L'élément dopant doit donc posséder deux couples rédox, dont les potentiels sont situés dans la bande interdite de TiO_2 [Figure 3.1]. En ce sens, les ions Fe(III) , V(IV) et Mo(V) semblent être les plus favorables à la photocatalyse. Des études expérimentales sur les effets de dopage induits par ces éléments ont bien confirmé des augmentations d'activité photocatalytique [2, 3, 4].

Une autre condition importante avancée par Choi est que les porteurs de charge, notamment les trous, doivent être piégés de façon réversible, afin de pouvoir se dépiéger et diffuser vers la surface du matériau.

Par ailleurs, si doper un matériau est favorable à la photocatalyse, le doper trop fortement peut nuire à son activité lorsque le dopage conduit à la formation de niveaux discrets dans la bande interdite. En effet, dans ce cas, la distance moyenne entre un électron et un trou sera suffisamment faible pour que les interactions coulombiennes favorisent une recombinaison.

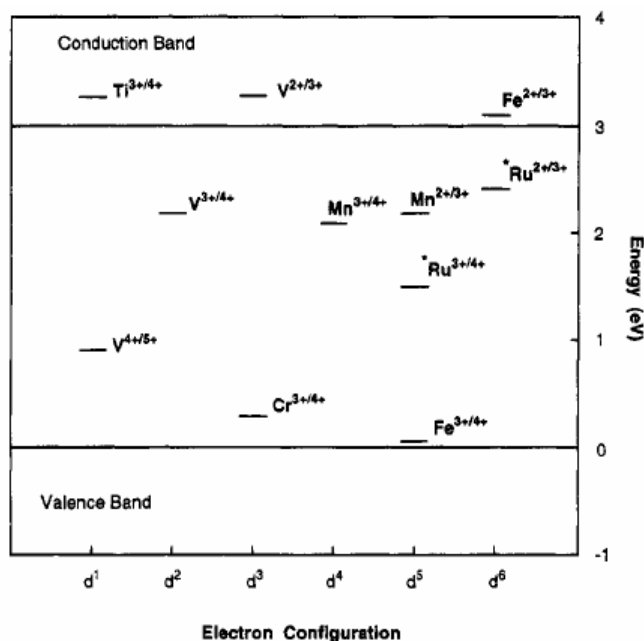


Figure 3.1 : Représentation schématisée des niveaux énergétiques de divers couples rédox par rapport aux niveaux énergétiques de la bande de valence et de conduction de TiO_2 [1].

Pour comprendre l'influence du dopage cationique sur la modification de l'absorption de TiO_2 , des modélisations (par DFT [5], méthode Hartree Fock [6], ou théorie des orbitales moléculaires [7]) ont été réalisées, parfois pour du TiO_2 sous forme rutile afin de simplifier les calculs. Umebayashi [5] montre notamment que les orbitales t_{2g} des cations de métaux de transition 3d sont la base de nouveaux niveaux énergétiques à l'intérieur de la bande interdite de TiO_2 . L'énergie de ces niveaux baisse lorsque le numéro atomique du cation augmente : si TiO_2 est dopé par V, Cr, Mn, ou Fe, les niveaux sont localisés dans la bande interdite, ce qui a été vérifié expérimentalement par Anpo [8]. Pour Co, ils sont situés en haut de la bande de valence (Figure 3.2.A).

Le processus de photoexcitation sera différent selon la position des bandes de défauts (Figure 3.2.B). Pour $\text{TiO}_2\text{:V}$, l'électron issu de la bande de valence de TiO_2 est excité dans les niveaux t_{2g} du vanadium, alors que dans le cas de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, l'électron issu de la bande t_{2g} du fer est transféré vers la bande de conduction de TiO_2 . Dans le cas de $\text{TiO}_2\text{:Cr}$, les deux mécanismes d'excitation, à partir ou vers un niveau de défauts, seraient possibles.

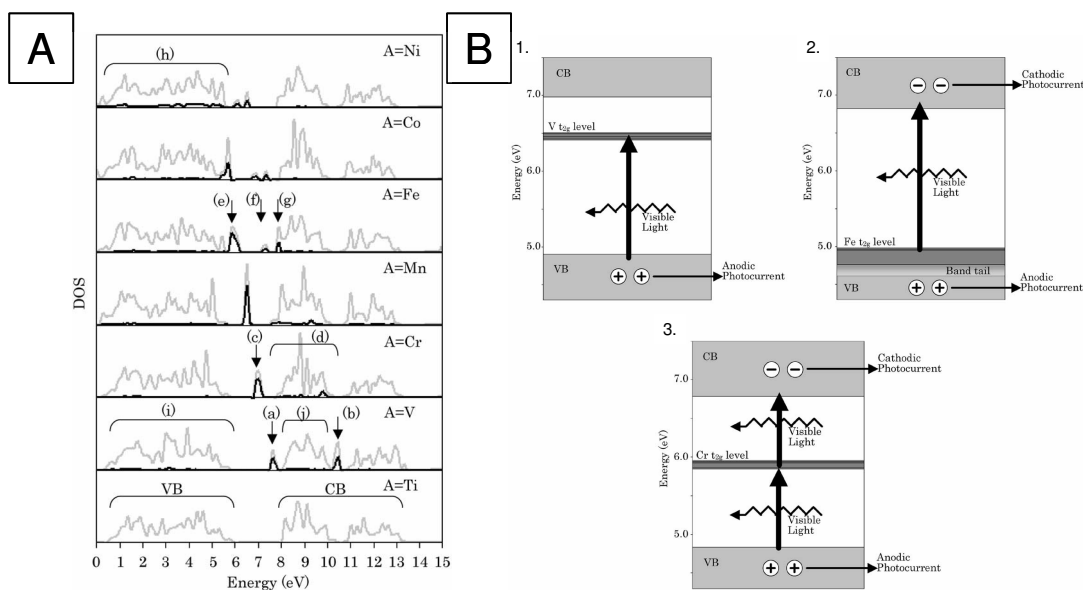


Figure 3.2 : (A) Densité d'états de TiO_2 dopé ($\text{TiO}_2\text{:A}$ avec $A = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$). Ligne grise : densité d'états totale ; ligne noire : densité d'états de l'élément dopant. (B) Schémas représentant les processus de photoexcitation sous lumière visible des échantillons de TiO_2 dopé par les éléments V, Cr, Fe, en fonction de la position des niveaux t_{2g} des éléments dopants [1].

Une des difficultés du dopage est la maîtrise de la concentration et de la répartition de l'élément dopant dans les nanoparticules. Les protocoles de dopage en voies humides, tels que les synthèses par voie sol-gel en présence de cations métalliques [1, 9, 10] ou

l'adsorption de cations à la surface de TiO_2 [2, 11, 12] conduisent à des résultats contradictoires [11, 13]. L'implantation ionique [14, 15] est une alternative et conduit à des résultats plus encourageants. Cette méthode consiste à accélérer les ions métalliques sous champ électrique afin qu'ils frappent la cible de TiO_2 à grande vitesse (énergie cinétique comprise entre 50 keV et 200 keV). Cette énergie leur permet de pénétrer en profondeur dans TiO_2 . Un recuit supplémentaire sous O_2 , entre 450 °C et 550 °C, est parfois réalisé [14]. Des échantillons, dopés avec les éléments Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu, ont été ainsi obtenus et certains montrent un décalage de l'absorption vers le visible (Figure 3.3).

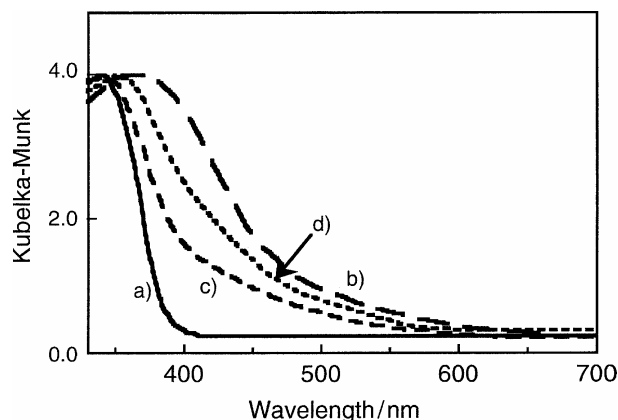


Figure 3.3 : Spectres de réflectance diffuse de TiO_2 (a) et TiO_2 dopé au V (b), Mn (c), et Fe (d) par implantation ionique. Concentration en ions implantés : 1,32 $\mu\text{mol/g}$ [15].

Une différence majeure entre les techniques de dopage sol-gel et d'implantation ionique est la modification de l'absorption en fonction du taux de dopage (Figure 3.4). Ainsi, pour le dopage au Cr par implantation ionique, l'absorption du matériau est décalée de façon uniforme vers les longueurs d'onde du visible, ce décalage augmentant continûment avec la concentration en Cr (jusqu'à 1,32 $\mu\text{g/mol}$). Dans le cas du dopage par voie sol-gel, il y a apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 450 nm, dont l'intensité croît avec la concentration en élément dopant. Cela met en évidence une modification des propriétés électroniques différente selon le mode de dopage. Dans le cas de l'implantation ionique, les cations métalliques seraient parfaitement dispersés et isolés, incorporés dans le réseau en substitution des ions Ti^{4+} ; dans le cas du dopage par voie sol-gel, des clusters de l'oxyde métallique se formeraient et conduiraient à l'apparition de bandes énergétiques d'impuretés dans la bande interdite de TiO_2 .

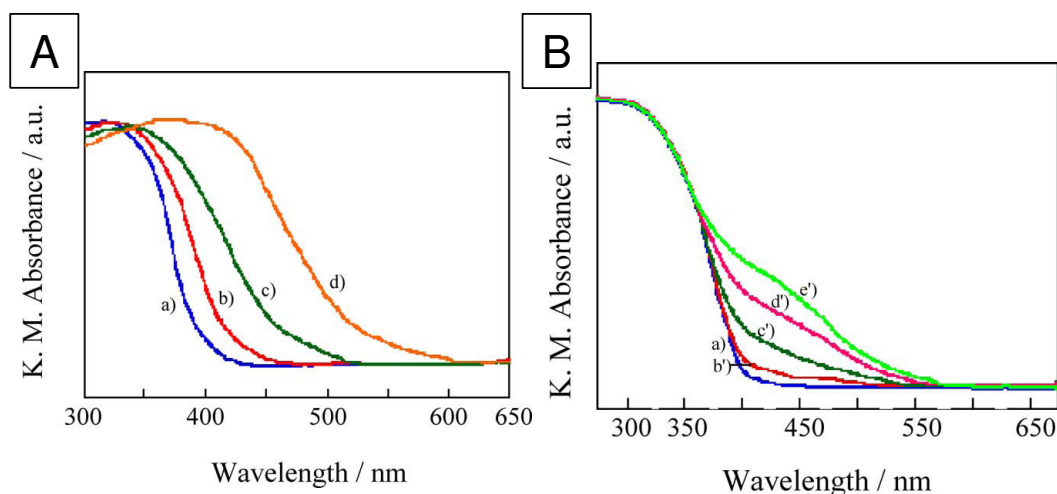


Figure 3.4 : Spectre d'absorption UV – Visible d'échantillons $\text{TiO}_2\text{:Cr}$ obtenus (A) par implantation ionique (quantité de Cr introduite en $\mu\text{mol/g}$: (a) 0, (b) 0,22, (c) 0,66 et (d) 1,32) et (B) par adsorption d'un sel métallique puis calcination (quantité de Cr introduite en $\mu\text{mol/g}$: (a) 0, (b) 0,49, (c) 4,9, (d) 24,5 et (e) 49) [8].

L'homogénéité du dopage dans le matériau a des conséquences sur l'activité photocatalytique. Dans le cas de l'implantation ionique, la modification des propriétés électroniques conduit à une activité dans le visible (détectée, mais non quantifiée) sans pour autant modifier l'activité photocatalytique sous UV [8]. Dans le second cas, non seulement aucune activité photocatalytique dans le visible n'est détectée, mais une diminution de l'activité sous UV est observée. Cette baisse est expliquée par une augmentation des réactions de recombinaison des paires électron-trou aux interfaces entre TiO_2 et les clusters d'oxyde [8, 16].

3.1.2. Dopage par substitution sur les sites anioniques

Depuis 2001, de nombreux travaux portent sur le dopage par substitution sur les sites anioniques en utilisant des éléments tels que S, C, N, P, F. Cependant, le dopage de TiO_2 ne doit pas être trop important. En effet, si les ions insérés dans la maille sont à l'origine d'une absorption accrue dans le visible, ils pourront également jouer le rôle de centre de recombinaison des paires électron-trou, ce que confirment les résultats de la littérature.

Dopage par sulfuration

Si plusieurs équipes ont rapporté des résultats indiquant qu'un dopage au soufre est favorable à la catalyse dans le visible, les hypothèses quant à la nature des défauts varient. Ainsi, Umebayashi [17] suggère que le soufre interviendrait en tant qu'anion et

remplacerait l'oxygène dans TiO₂. Cependant, ce type de substitution est souvent remis en cause du fait du rayon ionique du soufre (107 pm) par rapport à celui de l'oxygène (65 pm) ce qui rendrait l'insertion dans le réseau difficile. A l'inverse, Ohno [18] déduit de mesures XPS (spectrométrie de photoélectrons) que le soufre est incorporé en tant que cation en remplacement des ions Ti⁴⁺.

La majorité des protocoles de dopage au soufre consistent en l'oxydation de TiS₂ entre 450 °C et 600 °C [17], ou en un traitement thermique d'un précurseur de titane en présence de thiourée [18, 19, 20]. Cependant, dans ce dernier cas, le dopage au soufre peut paraître étonnant. En effet, de nombreuses équipes utilisent ce précurseur pour faciliter un dopage à l'azote et ne détectent pas de soufre après formation des particules nitrurées [21, 22].

Dopage par carburation

L'intérêt de la carburation du TiO₂ a été montré par plusieurs équipes, notamment pour la photolyse de l'eau [23] ou la dégradation de molécules organiques [24, 25] sous lumière visible. Un test en phase liquide sous irradiation à 470 nm réalisé sur des particules de C-TiO₂, commercialisées par la société Kronos (référence vlp 7 000), permet d'observer une dégradation de la Rhodamine 6G plus rapide que celle induite par la photosensibilisation de TiO₂ (Figure 3.5.A). Nous avons ainsi pu confirmer une activité photocatalytique significative dans le visible pour ces particules. Cependant, la stabilité du dopage s'est avérée être un frein à leur utilisation. En effet, il est possible d'observer la décomposition du carbone sous UV sous l'action photocatalytique du TiO₂ (Figure 3.5.B). Il reste alors à vérifier si les particules sont encore actives dans le visible après un tel traitement.

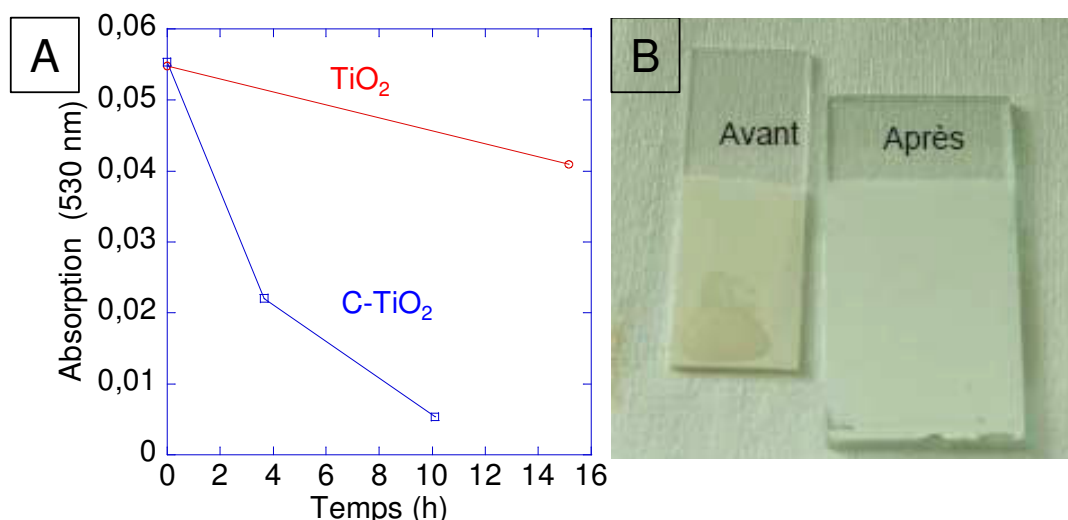


Figure 3.5 : (A) Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation à 470 nm par une poudre de C-TiO_2 commercialisée par Kronos (vlp 7 000) ; (B) Photographie des films réalisés par dip coating à partir des suspensions de C-TiO_2 avant et après irradiation UV. La décoloration des films après irradiation est attribuée à l'élimination du carbone sous l'effet photocatalytique du dioxyde de titane (N. Chemin, Saint-Gobain Recherche).

3.1.3. Dopage par nitruration

D'après Asahi [26], le recouvrement entre les orbitales $2p$ de l'azote et les orbitales $2p$ de l'oxygène (haut de la bande de valence) permettrait une diminution de l'énergie de la bande interdite par une substitution d'une partie de l'oxygène par de l'azote. Cependant, de nombreux travaux contestent cette hypothèse en affirmant que le recouvrement orbitalaire entre l'azote et l'oxygène nécessite des taux de dopage très élevés [21, 27], ce qui modifierait alors la structure de bande de N-TiO_2 . L'absorption dans le visible serait plutôt due à l'apparition de niveaux électroniques dans la bande interdite de TiO_2 au-dessus de la bande de valence ou en dessous de la bande de conduction.

La littérature concernant ce type de dopage est particulièrement abondante depuis qu'en 2001 Asahi *et al.* [26] ont préparé des films et des poudres de TiO_2 nitrurés présentant une absorption importante et une amélioration significative de l'activité photocatalytique dans le visible (Figure 3.6). Toutefois, l'augmentation de l'absorption apparaît conséquente dans leurs travaux parce qu'elle est mesurée sur un film de N-TiO_2 épais (d'environ 500 nm). En effet, l'absorption de TiO_2 à 390 nm est significative, alors que le coefficient d'extinction qu'ils mesurent à cette longueur d'onde est très faible (Chapitre 1, figure 1.3). Par conséquent, le coefficient d'extinction de N-TiO_2 pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm est de la même façon très faible.

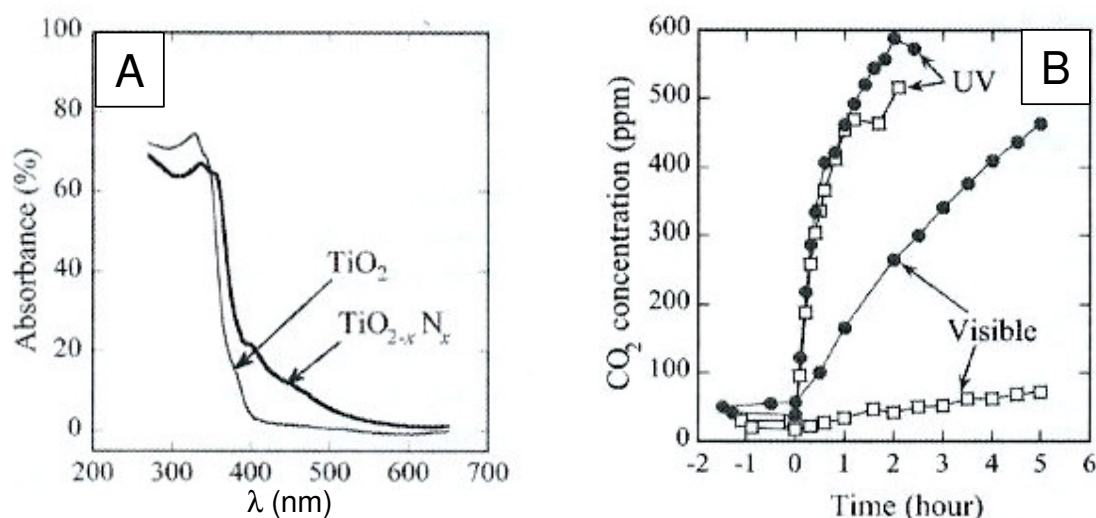


Figure 3.6 : (A) Spectres d'absorption de films de TiO_2 et de N-TiO_2 . (B) Cinétique de dégradation d'acétaldéhyde par des poudres de TiO_2 (symboles vides) et de N-TiO_2 (symboles pleins) sous irradiation UV et visible (irradiation par une lampe ayant un pic d'émission à 436 nm, devant un filtre coupant les longueurs d'onde inférieure à 408 nm et ayant 50 % de transmission à 429 nm) [26].

Les protocoles de dopage référencés dans la littérature consistent à décomposer à des températures comprises entre 400 °C et 1000 °C un composé azoté en présence de TiO_2 ou d'un de ses précurseurs. En général, les précurseurs d'azote utilisés sont l'ammoniac [26, 27, 28, 29] ou l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [30, 31, 32]. Le rapport N/Ti obtenu est d'autant plus important que la température de traitement thermique est élevée. Par ailleurs, des dopages par voie physique sont également mis en œuvre, avec comme principe d'insérer l'azote lors de la formation de TiO_2 . Ces méthodes, qui mènent généralement à des couches minces, sont les dépôts par voie magnétron [33, 34] ou par ablation laser [35] sous atmosphère de N_2 , O_2 ou un mélange N_2/O_2 , ou encore l'implantation ionique [26, 36]. Dans tous les cas, ce dopage permet d'obtenir des composés très colorés allant du jaune au marron.

3.1.4. Conclusions

L'étude bibliographique nous montre qu'il existe plusieurs voies pour décaler l'absorption de TiO_2 et obtenir une activité photocatalytique dans le visible. Les approches ayant jusque là donné les résultats les plus prometteurs sont l'implantation de cations de métaux de transition 3d et la nitruration du dioxyde de titane.

L'implantation ionique n'est pas une technique facilement industrialisable, du fait des grandes surfaces à traiter dans le cas de vitrages. De plus, ce procédé ne permet pas d'être homogène sur des épaisseurs de plus de 100 nm [37].

Le dopage à l'azote permet lui aussi d'obtenir une coloration intense du dioxyde de titane et d'induire une activité dans le visible. De plus, il est transposable aux couches mésoporeuses étudiées dans le cadre de ce travail. En effet, la porosité permet à l'atmosphère réactive d'être au contact des particules de TiO_2 et de les doper uniformément sur toute l'épaisseur du film. Les paragraphes suivants sont consacrés à la description des protocoles de nitruration développés dans le cadre de ce travail. Nous chercherons dans le chapitre 4 à préciser la nature des défauts créés lors du dopage, ainsi que leur influence sur l'activité photocatalytique.

3.2. Protocole de nitruration des nanoparticules

La nitruration des particules de TiO_2 contenues dans les films de silice mésoporeuse peut se faire selon deux méthodes. La première consiste à doper directement les couches minces. La seconde consiste à nitrurer les nanoparticules, puis à les disperser dans les films de silice.

L'analyse des résultats rapportés dans la littérature montre que la coloration après nitruration est d'autant plus forte que la température de dopage est élevée. De ce fait, pour accéder aux forts taux de dopage, nous avons choisi de doper les nanoparticules plutôt que les films, afin de ne pas être limité par le fluage du substrat qui intervient vers 600 °C. De plus, doper des poudres nous permettra de détecter plus facilement une coloration de TiO_2 , car la quantité de matière analysée sera alors plus importante. Cette voie nous permettra également de mieux caractériser les défauts formés lors du dopage, lorsque le seuil de sensibilité de la technique est limité par la concentration en TiO_2 (mesures d'absorbance, ou de résonance paramagnétique électronique) ou lorsqu'il s'agit de techniques de surface (comme la spectrométrie de photoélectrons).

3.2.1. *Traitement thermique en matrice*

Nitrurer ces colloïdes de TiO_2 consiste à leur faire subir un traitement thermique à haute température (entre 400 °C et 1000 °C) en présence d'un précurseur azoté. Les nanoparticules vont alors fritter et coalescer pour donner lieu à des particules microniques. Nous venons de voir que ce paramètre n'est pas limitant pour une utilisation dans les films

56 3. Décalage du spectre d'absorption de TiO₂ vers les longueurs d'onde du visible

de silice poreuse, moyennant une étape supplémentaire de broyage. Toutefois, une limitation est la transition de phase anatase → rutile, entre 500 °C et 700 °C, suivant la taille des particules [38, 39]. Une méthode pour éviter le grossissement granulaire est d'isoler les nanoparticules dans une matrice solide inerte.

Pour cela, nous avons choisi de nous inspirer du protocole de synthèse des films mixtes silice mésoporeuse / nanoparticules de TiO₂, et donc d'utiliser la silice comme matrice [40]. En effet, aux températures visées (jusqu'à 1 000 °C), celle-ci ne réagira pas avec TiO₂ en formant une phase mixte. De plus, la porosité permettra un important contact entre l'atmosphère et TiO₂, ce qui favorisera la nitruration. Elle facilitera également l'élimination de la silice. Nous devons toutefois vérifier que cette élimination sera totale, sans dégradation des particules de TiO₂, ni modification de leur activité photocatalytique.

Le sol de silice est synthétisé de la même façon que précédemment, avec toutefois une proportion en TiO₂ plus faible : Ti/Si = 1/2 (détails en Annexe 5). En effet, lorsque le ratio Ti/Si vaut 1, les nanoparticules de TiO₂ peuvent être en contact. Le sol est ensuite passé à l'évaporateur rotatif jusqu'à former une poudre (Figure 3.7). Celle-ci est alors calcinée 30 h sous air à 450 °C, de façon à éliminer complètement le copolymère. Des isothermes d'adsorption de N₂ ont montré que comme les films, la poudre ainsi obtenue est mésoporeuse avec une surface spécifique d'environ 450 m²/g.

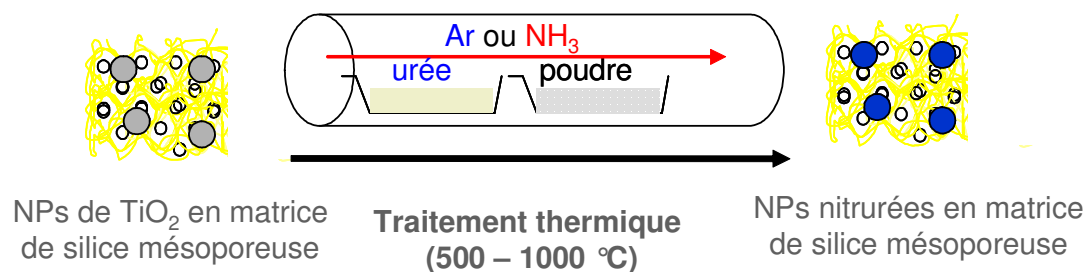


Figure 3.7 : Schéma de principe du protocole de traitement thermique à haute température, en présence d'un précurseur d'azote : NH₃ gazeux ou urée (le gaz vecteur est alors de l'argon).

Deux voies de dopage ont été étudiées pendant cette thèse : le dopage sous NH₃ gazeux et le dopage sous argon en présence d'urée CO(NH₂)₂. Cependant, une analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD) sous argon, couplée à un spectromètre de masse (expérience réalisée à Saint-Gobain Recherche) permet de montrer que ces deux modes de dopage sont équivalents (Figure 3.8). En effet, sous argon et à partir de 190 °C, l'urée se décompose en ammoniac. Elle donne toutefois lieu à d'autres

sous-produits comme HCN, N_2 , CO [41]. La différence principale entre les deux protocoles est qu'avec le dopage sous urée, la source d'azote peut se tarir si le traitement thermique est trop long. Toutefois, le dopage à l'urée est non seulement plus facile à mettre en œuvre, mais il permet aussi de ne pas utiliser d'ammoniac pur, gaz suffocant aux fortes concentrations, irritant et corrosif pour la peau et le système respiratoire, et explosif au contact d'oxydants forts. Par conséquent, nous avons majoritairement utilisé cette voie dans le cadre de ce travail.

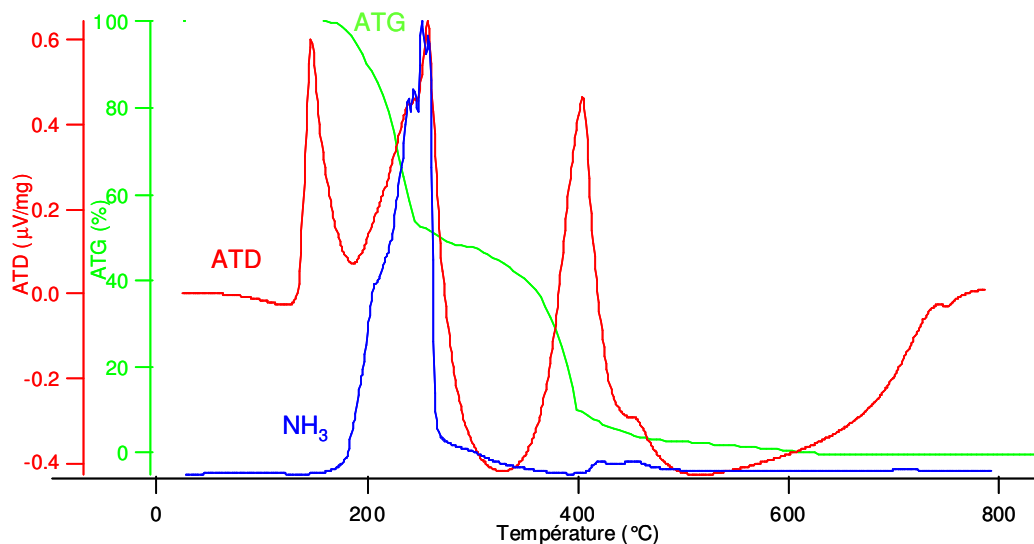


Figure 3.8 : Mesures ATD-ATG et spectre de masse de l'urée, réalisée sous flux d'argon, avec une vitesse de chauffe de 10 K/min.

3.2.2. Dissolution de la silice

Avant d'insérer les nanoparticules nitrurées dans des films, l'enveloppe de silice autour des particules de TiO_2 doit être éliminée. L'avantage d'utiliser une silice poreuse comme matrice est le matériau sera peu dense et que l'attaque chimique pourra se faire sur une plus grande surface et sera plus rapide que pour une silice microporeuse.

Pour dissoudre la silice, il est possible d'utiliser des bases alcalines ou organiques, ou de l'acide fluorhydrique. L'utilisation de bases a un inconvénient majeur : cette réaction est très lente, même en utilisant des solutions concentrées et en chauffant à 60 °C. Ainsi, après plusieurs jours d'attaque par de l'oxyde de tétraéthylammonium ($[TMAOH] = 2.[SiO_2]$), la présence de résidus de silice est détectée par des mesures d'EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) et quantifiée à partir de la raie $K\alpha$ caractéristique du silicium (Figure 3.9).

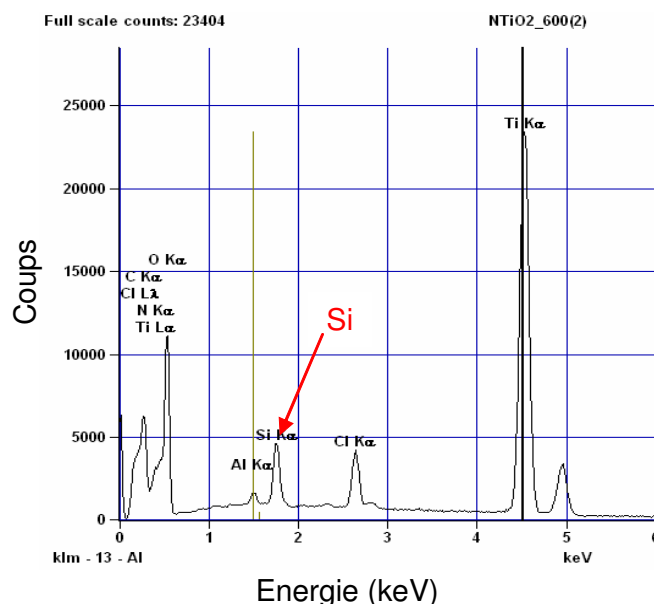


Figure 3.9 : Spectre EDS d'une poudre de TiO_2 enrobé de silice après deux jours d'attaque par une base (TMAOH, avec un rapport molaire TMAOH/Si = 2). Le rapport Ti/Si passe de 0,5 à 11.

Une alternative pour dissoudre plus efficacement la silice est d'utiliser de l'acide fluorhydrique (HF) à température ambiante. Toutefois, HF ne doit pas être utilisé à l'état concentré, afin de ne pas également dissoudre TiO_2 anatase [42]. En milieu dilué (5 % en masse), HF n'attaque pas TiO_2 [43]. Il est parfois même utilisé pour le fluorer [44], comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Dans ce cas, après 2 h d'attaque à température ambiante par une solution de HF à 2 % (détails en Annexe 6), toute la silice est éliminée : les analyses élémentaires effectuées après dissolution ne permettent pas de détecter de silice (seuil de sensibilité : 50 ppm). Les colloïdes ainsi obtenus subissent des cycles de lavages à l'eau distillée et de centrifugation, avant d'être redispersés dans une solution acide (HCl à pH 1,25).

3.2.3. Redispersion dans les films

Les particules dopées peuvent alors être dispersées dans des films de silice. Toutefois, les modalités du protocole de dopage limitent la charge en particules des couches photocatalytiques. En effet, au laboratoire, le volume minimal dans lequel sont récupérées les particules limite la concentration en TiO_2 des solutions colloïdales à 50 g/L, ce qui est très inférieur aux 263 g/L de la solution commerciale de TiO_2 Millennium. Par conséquent,

nous utiliserons pour comparaison des films réalisés avec une concentration en TiO_2 Millennium égale à la concentration en colloïdes nitrurés.

3.3. Effets d'un traitement thermique sous air des nanoparticules de TiO_2

Nous venons de décrire un protocole expérimental permettant de nitrurer des nanoparticules de TiO_2 puis de les disperser dans des films de silice mésoporeuse. Cependant, afin de discriminer les effets de la nitruration de ceux associés à une éventuelle augmentation de la cristallinité des nanoparticules, nous avons réitéré ce protocole en réalisant des traitements thermiques sous air.

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière montrent que le diamètre moyen des colloïdes n'a pas évolué au cours du recuit (Figure 3.10). Ceci met en évidence que la matrice de silice empêche la coalescence et le frittage des particules.

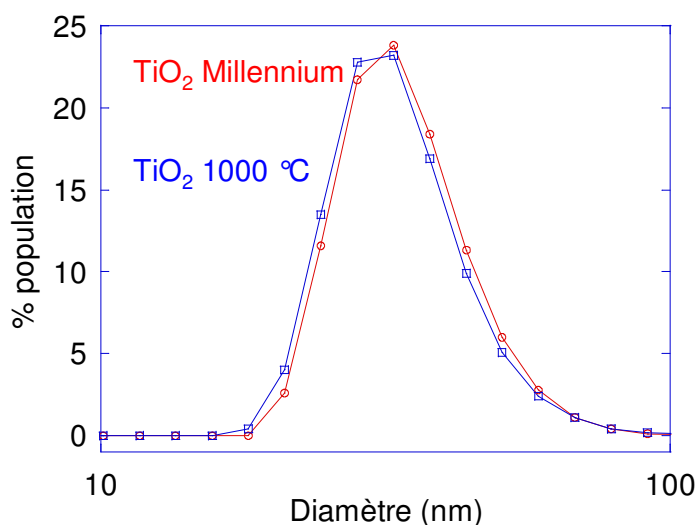


Figure 3.10 : Dispersions de population obtenues par diffusion dynamique de la lumière sur TiO_2 Millennium et sur des nanoparticules recuites à 1 000 °C sous air, après dissolution de la silice.

Nous avons pu observer qu'après un recuit sous air à 1 000 °C, les particules de TiO_2 sont toujours cristallisées sous forme anatase (Figure 3.11). Le confinement dans la matrice de silice limite la diffusion atomique et bloque la transition structurale anatase $\rightarrow$ rutile, qui intervient sinon vers 700 °C [39].

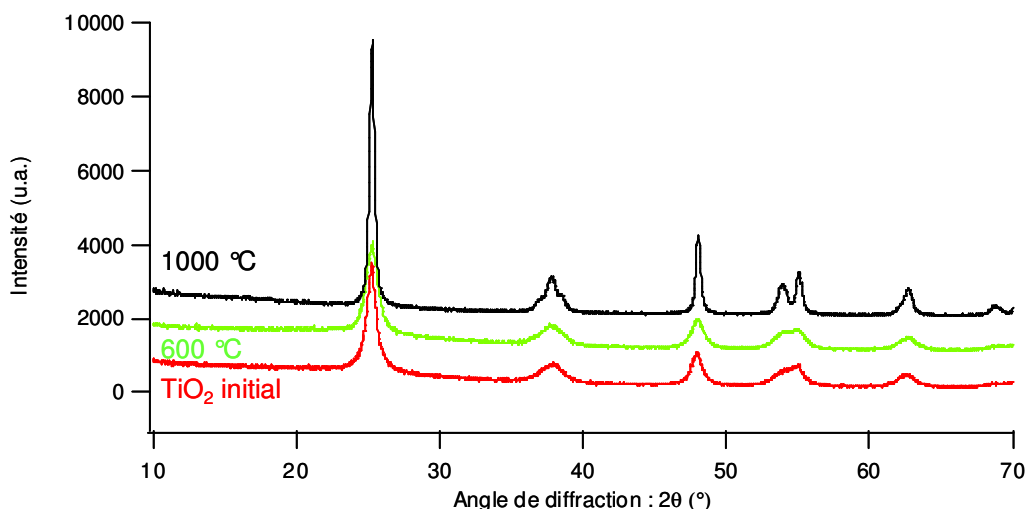


Figure 3.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X (Cu K α_1 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) sur des nanoparticules de TiO₂ traitées thermiquement sous air à 600 °C et 1000 °C, après dissolution de la silice.

Par ailleurs, les pics de diffraction des nanoparticules de TiO₂ sont plus fins après recuit, ce qui est particulièrement visible après chauffage à 1 000 °C (Figure 3.11). Ceci reflète une augmentation de la longueur de cohérence des domaines cristallins (Tableau 3.1). Le colloïde commercial de TiO₂ Millennium présente une cristallinité élevée, puisqu'un recuit de 2 h à 600 °C ne change pas la longueur de cohérence des domaines. Cependant, après un traitement thermique de 2 h à 1 000 °C, la longueur de cohérence dépasse la taille des particules primaires. Ceci est confirmé par des observations en microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 3.12). En effet, nous observons que les particules de TiO₂ Millennium originelles, ou après recuit à 600 °C, sont constituées de nanoparticules primaires, d'environ 8 nm de diamètre, et agglomérées en un amas d'environ 30-40 nm de diamètre. Par contre, à 1 000 °C, ces particules primaires ont coalescé pour ne former qu'un seul domaine dont la taille est proche de celle de l'amas.

T (°C)	T _{amb}	600	1 000
Lc _{TiO₂} (nm)	8 ± 1	9 ± 1	22 ± 2

Tableau 3.1 : Longueur de cohérence des domaines cristallins de nanoparticules de TiO₂ Millennium en fonction de leur température de recuit, calculées à partir de la largeur de la raie (101) à $2\theta = 25,3^\circ$ en utilisant la formule de Scherrer.

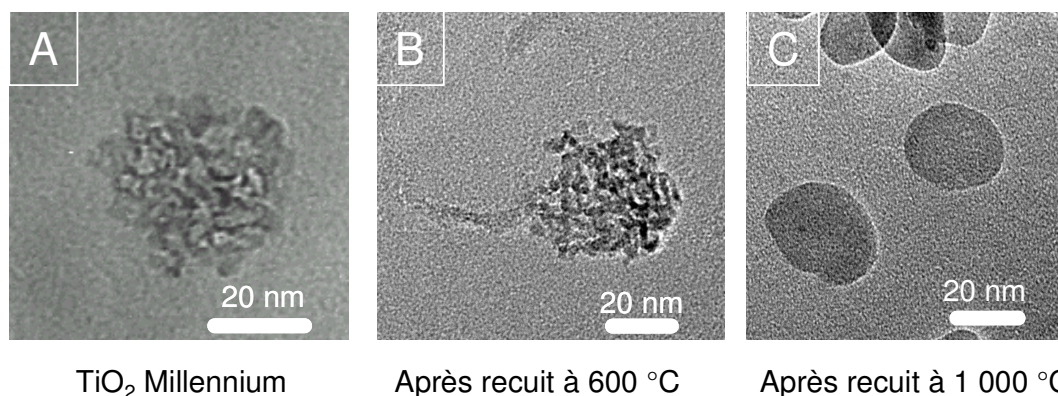


Figure 3.12 : Clichés MET de nanoparticules de TiO₂ Millennium avant recuit (A) et après recuit sous air à 600 °C, 2 h (B) et à 1 000 °C, 2 h (C) après dissolution de la matrice de silice.

Ainsi, le recuit des colloïdes de TiO₂ en matrice permet de conserver leur taille et leur phase cristalline, y compris pour des traitements thermiques à haute température, jusqu'à 1 000 °C. A ces températures, le recuit permet d'améliorer la cristallinité des colloïdes, grâce à l'auto-frittage des nanoparticules primaires.

Si les mêmes traitements thermiques sont réalisés sous NH₃ ou sous argon en présence d'urée, les mêmes comportements sont observés. La seule différence est la transformation partielle en phase rutile après traitement à 1 000 °C, ce qui montre que l'insertion de défauts, notamment Ti³⁺, dans la structure cristalline de TiO₂ favorise la transition de phase [45]. Cette transition est donc probablement gouvernée à la fois par la tension superficielle et la taille des particules.

3.4. Caractérisation optique des colloïdes de N-TiO₂

Le protocole de dopage mis au point au laboratoire permet donc de traiter thermiquement des nanoparticules à haute température sans modifier leur taille ; ce protocole permet également d'améliorer la cristallinité de nanoparticules par recuit de défauts cristallins (détails en Annexe 7) [40]. En présence d'un précurseur d'azote, nous observons une coloration prononcée de la poudre TiO₂-SiO₂ après le traitement thermique (Figure 3.13). La couleur obtenue change avec la température de dopage, allant du jaune au vert très foncé. La Figure 3.13 met également en évidence un changement de coloration particulièrement marqué entre 650 °C et 700 °C. Une augmentation de la durée de traitement thermique, de 2 h à 10 h, permet d'accentuer ces colorations.

62 3. Décalage du spectre d'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde du visible

Pour mieux comprendre l'origine de cette forte coloration, un traitement thermique a été réalisé à 700 °C, dans un tube scellé contenant du zirconium métallique (le zirconium métallique va agir comme un piège à oxygène, donnant un caractère réducteur à l'atmosphère). La poudre alors obtenue est très colorée, bleutée (Figure 3.14). Cette couleur est associée à l'apparition de centres Ti^{3+} associés à des lacunes d'oxygène. Ceci met donc en évidence une mobilité conséquente de l'oxygène dans la structure anatase à 700 °C.

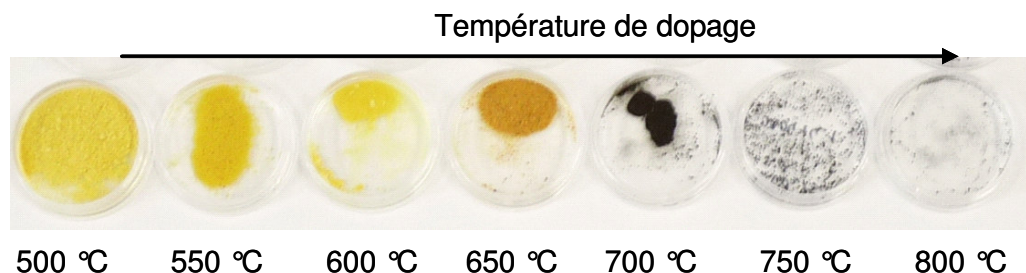


Figure 3.13 : Poudres de $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ obtenues après 2 h de traitement thermique en présence d'urée et sous un flux d'argon, à des températures comprises entre 500 °C et 800 °C.



Figure 3.14 : Poudres de $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ avant et après traitement thermique à 700 °C, 2 h, en tube scellé en présence de zirconium métallique.

Les colorations des poudres de N-TiO_2 mettent en évidence une modification de la structure de bande de TiO_2 : l'énergie de la bande interdite est réduite ou des niveaux localisés se sont créés à l'intérieur de la bande interdite. Pour mesurer d'éventuelles modifications du gap, des mesures de réflectance diffuse ont été réalisées sur des poudres $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (détails en Annexe 8) avant et après nitruration à 500 °C et 700 °C (Figure 3.15).

Si le tracé de la courbe $(K \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ permet, par extrapolation des courbes expérimentales, de déterminer une valeur de l'énergie de la transition indirecte (Figure 3.15), les valeurs de gap basées sur ces mesures de réflectance diffuse seront sous-estimées. Nous avons déterminé 2,9 eV comme énergie de bande interdite pour TiO_2 non dopé (au lieu de 3,2 eV à partir de mesures d'absorption réalisées sur des solutions colloïdales de TiO_2 Millennium). Cette erreur a été observée systématiquement pour des

particules de semi-conducteur (par exemple GaAs, CdS, InP) de diamètre inférieur à 10 μm , l'erreur étant d'autant plus importante que la taille des nanoparticules est faible [46, 47]. Cependant, tant qu'il n'y a ni frittage, ni coalescence entre les particules primaires, nous pouvons considérer que l'évolution de l'énergie de gap avec la température du dopage est donnée par les mesures en réflexion diffuse. La valeur de 2,1 eV obtenu pour l'échantillon nitruré à 500 °C montre qu'il y a une diminution de l'énergie de la bande interdite après nitruration.

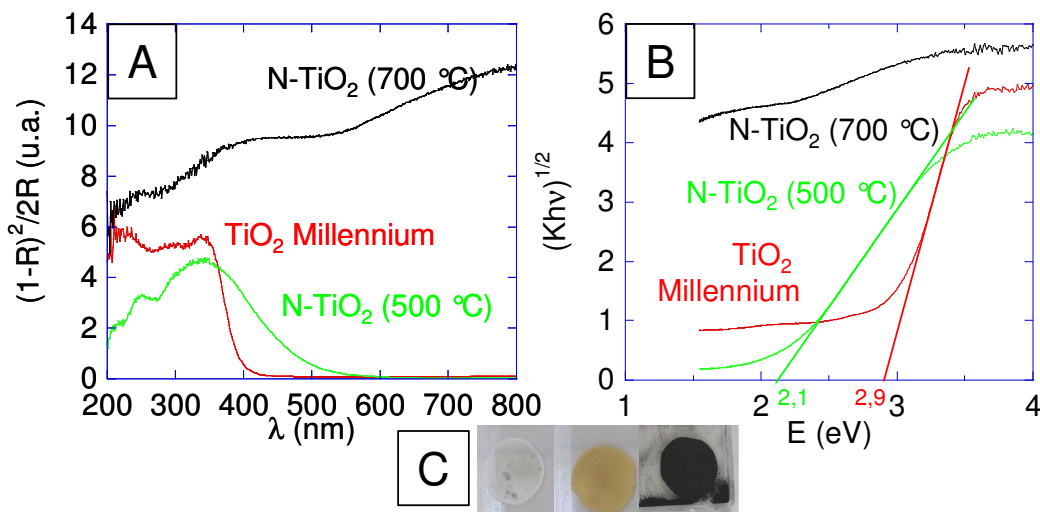


Figure 3.15 : (A) Spectres de réflexion diffuse de poudres TiO₂ – SiO₂ avant et après nitruration à 500 °C et 700 °C ; (B) détermination de l'énergie de transitions indirectes pour ces poudres, par un tracé $(Kh\nu)^{1/2} = f(h\nu)$; (C) photos de ces mêmes poudres.

Ainsi, le protocole de dopage mis au point permet de nitrurer les nanoparticules sans modifier leur taille et de décaler leur spectre d'absorption vers les longueurs d'onde du visible. La coloration des poudres intervient dès 500 °C, et elle est d'autant plus prononcée que la température et/ou la durée de traitement thermique sont importantes.

3.5. Dopage direct des films

Nous venons de décrire une méthode permettant de nitrurer des nanoparticules de TiO₂, puis de les incorporer dans des films de silice mésoporeuse. Nous avons choisi cette voie afin de nous affranchir des restrictions imposées par le substrat de verre sur lequel est déposée la couche. Nous avons alors pu traiter thermiquement les particules à plus de 600 °C et obtenir des poudres fortement colorées. Toutefois, comme TiO₂ est déjà coloré après un dopage à 500 °C et que la coloration est d'autant plus intense que le traitement

thermique est plus long, nitrurer des nanoparticules de TiO_2 déjà dispersées dans des couches de silice mésoporeuse est possible. De plus, un dopage à des températures inférieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$ permet de limiter l'apparition de Ti^{3+} .

Les films de référence ont été chauffés en présence d'urée au-dessous de la température de fluage du substrat ($T < 600\text{ }^\circ\text{C}$), pendant un temps suffisamment long pour obtenir une coloration des couches. Cette méthode présente deux avantages majeurs sur le protocole précédent : d'une part, le nombre d'étapes est réduit et d'autre part, les couches finales seront plus concentrées en TiO_2 –environ 8 fois plus– que les couches obtenues par pré-nitruration des nanoparticules. Après dopage, les couches sont nettoyées à l'eau afin d'éliminer les résidus organiques issus de la pyrolyse de l'urée (pour des températures de traitement thermique inférieure à $600\text{ }^\circ\text{C}$, de tels résidus sont clairement visibles sur les parois du four).

De la sorte, nous avons pu obtenir des couches présentant une absorption significative dans le visible après 10 h de traitement thermique à $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 3.16). Pour des traitements thermiques plus courts (par exemple, 2 h), cette absorption est inférieure à la limite de détection du spectrophotomètre utilisé.

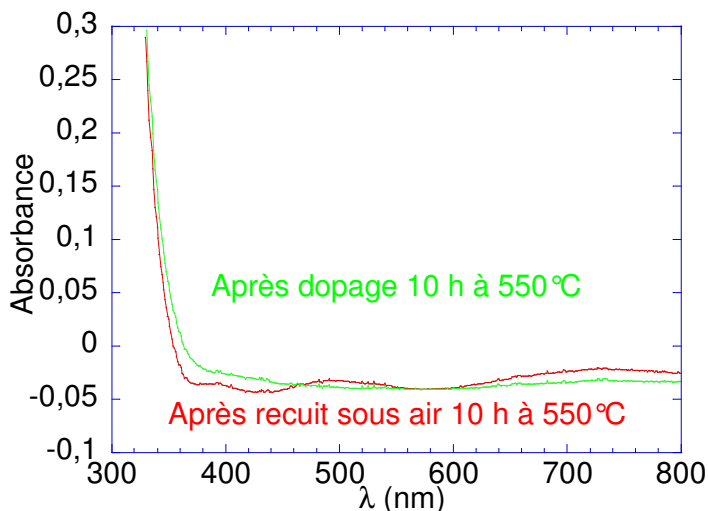


Figure 3.16 : Spectre d'absorption en transmission d'un film de référence dopé 10 h à $550\text{ }^\circ\text{C}$. Pour comparaison, le spectre d'une couche ayant subi le même traitement sous air est donné.

3.6. Conclusions

L'étude bibliographique présentée en début de chapitre a montré des exemples de dopage de TiO_2 permettant d'obtenir une absorption et une activité photocatalytique dans le

visible. Parmi ceux-ci, la nitruration et l'implantation ionique à partir de métaux de transition sont les techniques ayant donné les résultats les plus prometteurs. Cette dernière voie n'étant pas adaptée aux grandes surfaces, nous avons choisi de nous concentrer sur la nitruration.

Dans un premier temps, nous avons cherché à atteindre de fort taux de nitruration, en dopant à haute température des nanoparticules de TiO_2 en présence d'urée. Pour cela, nous avons mis au point un protocole original consistant à disperser les colloïdes de TiO_2 dans une matrice inerte de silice mésoporeuse. Cette méthode permet d'obtenir des poudres colorées dès $500\text{ }^\circ\text{C}$. Cette coloration est d'autant plus importante que le traitement thermique est long, et que la température de dopage est élevée. Toutefois, un traitement thermique en atmosphère réductrice mené en parallèle montre qu'une partie de la coloration peut être due à la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} . Nous avons montré qu'après dissolution de la silice, non seulement TiO_2 est toujours sous forme anatase à $800\text{ }^\circ\text{C}$, mais le diamètre des nanoparticules est conservé. Les colloïdes peuvent alors être dispersés dans des films de silice mésoporeuse.

Sur la base des expériences réalisées sur poudre, nous avons déterminé des conditions permettant non seulement de doper directement des films de référence, mais surtout de les doper suffisamment pour pouvoir détecter une absorption dans le visible. Ce second protocole, plus simple de mise en œuvre que le premier car nécessitant moins d'étapes, présente l'avantage d'obtenir des films environ 8 fois plus concentrés en TiO_2 que les films dans lesquels les particules sont nitrurées au préalable.

Dans le chapitre suivant, nous allons chercher à caractériser les défauts formés pendant le dopage et à préciser leur influence sur l'activité photocatalytique.

Bibliographie

1. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669-13679
2. J.A. Navio, G. Colon, M.I. Litter, G.N. Bianco, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 106, 267-276
3. H. Li, G.L. Zhao, G.R. Han, B. Song, *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, 201, 18, 7615-7618
4. R. Chatti, S.S. Rayalu, N. Dubey, N. Labhsetwar, S. Devotta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 180-190
5. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itho, K. Asai, *J. Phys. Chem. Solids*, **2002**, 63, 1909–1920

6. J.R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, F.R. Sensato, E.R. Leite, F.M.L.G. Stamato, E. Longo, *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, 65, 625-631
7. J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 108, 618-622
8. M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.*, **2003**, 216, 505-516
9. S.M. Chang, R.A. Doong, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20808-20814
10. J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. Lopez, A. Moreno, R. Gomez, O. Novaro, X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9692-9698
11. A. Di Paola, G. Marc, L. Palmisano, M. Schivello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 637-645
12. M. Kaise, H. Nagai, K. Tokuhashi, S. Kondo, S. Nimura, O. Kikuchi, *Langmuir*, **1994**, 10, 1345-1347
13. J. Georgievaa, S. Armyanova, E. Valova, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 365-370
14. M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **2000**, 67, 135-137
15. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 148, 257-261
16. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, *Catal. Today*, **2003**, 84, 191-196
17. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 454-456
18. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal., A*, **2004**, 265, 115-121
19. K. Demeestere, H. V. Langenhove, *Appl. Catal., B*, **2005**, 61, 140-149
20. T. Tachikawa, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Ohno, K. Nishijima, Z. Miyamoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19299-19306
21. S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19384-19387
22. M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6349-6353
23. S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. J. Ingler, *Science*, **2002**, 297, 2243-2245
24. S. Sakthivel, H. Kisch, *H. Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4908-4911
25. M. Shen, Z.Y. Wu, H. Huang, Y.K. Du, Z.G. Zou, P. Yang, *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 693-697
26. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **2001**, 293, 269-271
27. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5483-5486

-
28. J.S. Jang, H.G. Kim, S.M. Ji, S.W. Bae, J.H. Jung, B.H. Shon, J.S. Lee, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 1067-1075
29. H. Abe, T. Kimitani and M. Naito, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2006**, 183, 171-175
30. K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2005**, 170, 177-179
31. J. Buha, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.*, **2007**; 19; 3499-3505
32. K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2005**, 170, 177-179
33. K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka, K. Takahashi, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima, *Renewable Energy*, **2008**, 33, 277-281
34. Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, *Phys. B*, **2006**, 376-377, 823-826
35. L. Mi, P. Xu, H. Shen, P.-N. Wang, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2008**, 193, 222-227
36. J. Yang, H. Bai, X. Tan and J. Lian, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 253, 1988-1994
37. M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **2000**, 67, 135-137
38. K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Z. Yin, *Mater. Sci. Eng., A*, **2005**, 403, 87-93
39. C.S. Kim, I.M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.H. Yoo, K.S. Hong, J.H. Park, H.S. Lee, *Mater. Sci. Eng., C*, **2007**, 27, 1343-1346
40. G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, *ACS Nano*, **2008**, 2, 2505-2512
41. R.A. Back, J. Childs, *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 1023-1024
42. T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2417-2420
43. K. Nelson and Y. Deng, *Langmuir*, **2008**, 24, 975-982
44. J. A. Ayllón, A. M. Peiró, L. Saadoun, E. Vigil, X. Domènech, J. Peral, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1911-1914
45. D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 447-450
46. W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* (Academic, New York) **1979**
47. D. Gal, Y. Mastai, G. Hodes, L. Kronik, *J. of Appl. Phys.*, **1999**, 86, 10, 5573-5577

Chapitre 4

Influence du dopage sur l'activité photocatalytique

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit deux protocoles de dopage mis au point au laboratoire. Le premier consiste à nitrurer des nanoparticules de TiO_2 à haute température (afin d'atteindre des rapport N/Ti élevés) tout en conservant leur caractère colloïdal, avant de les introduire dans des films de silice mésoporeuse. Le second consiste à doper directement des films de référence, à des températures n'excédant pas 600 °C afin de ne pas provoquer le fluage du substrat. Ces protocoles ont dans les deux cas permis d'obtenir des poudres ou des couches colorées. Cependant, un traitement thermique mené en atmosphère réductrice, sans précurseur d'azote, conduit également à une coloration. Par conséquent, l'insertion d'azote dans le réseau de TiO_2 n'est pas le seul défaut à pouvoir se former lors de la nitruration.

Dans ce chapitre, nous allons chercher à détecter et identifier les espèces apparues lors de la nitruration et mettre en évidence leur influence sur l'absorption de N- TiO_2 . Si les espèces formées peuvent être à l'origine d'une absorption dans le visible, nous avons vu précédemment qu'un matériau est d'autant plus actif que sa concentration en centres de recombinaison est faible. Nous présenterons également les résultats relatifs à l'activité photocatalytique de ces films en intérieur. De plus, nous chercherons à relier l'activité photocatalytique aux espèces apparues lors du dopage ainsi qu'à leur concentration, afin de déterminer les conditions optimales de synthèse des films.

4.1. Influence de la température sur le taux de nitruration

L'étude des défauts formés lors de la nitruration a été réalisée sur des poudres de nanoparticules. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un traitement thermique sous air d'une poudre de silice mésoporeuse contenant des colloïdes de TiO_2 Millennium conduit à une augmentation de la cristallinité de ces dernières par coalescence des particules primaires. Lorsque ce traitement thermique est réalisé en présence d'un précurseur azoté, les poudres prennent une coloration dès 500 °C (Figure 4.1), mettant en évidence une nitruration.

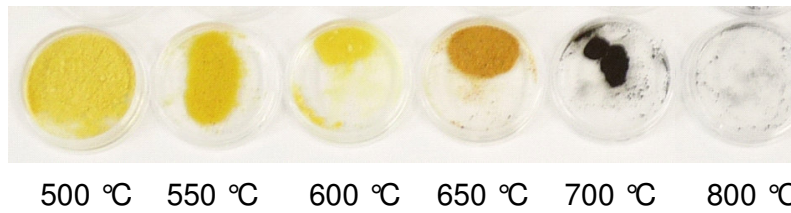
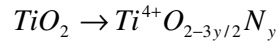
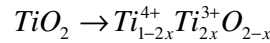


Figure 4.1 : Poudres obtenues après 2 h de traitement thermique entre 500 °C et 800 °C en présence d'urée.

L'insertion d'azote dans la structure de TiO_2 doit être compensée par un départ d'oxygène, afin de maintenir l'électroneutralité du cristal :



De plus, la nitruration est un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Par conséquent, il est possible pour TiO_2 de se réduire par des départs d'oxygène non provoqués par l'insertion d'azote. Dans ce cas, l'électroneutralité est conservée grâce à la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} :



Par conséquent, pour expliquer la coloration des poudres nous pouvons formuler comme hypothèses que :

- l'insertion d'azote dans le cristal de TiO_2 provoque une coloration jaune ;
- à partir d'une température proche de 700 °C, la mobilité de l'oxygène dans TiO_2 est suffisamment importante pour qu'en atmosphère réductrice des Ti^{4+} soit réduit en Ti^{3+} , ce qui conduit au fort changement de couleur observé à cette température (Figure 4.1).

Une troisième réaction ayant lieu lors du traitement thermique est la nitruration de la matrice de silice [1].

Les taux de dopage des poudres nitrurées ont été mesurés par analyse élémentaire au Service Central des Analyse, à Vernaison. Afin de ne pas surévaluer la concentration en azote des nanoparticules, nous présentons en Figure 4.2 le rapport $N/(Ti+Si)$. Cette approximation revient à considérer que lors de la nitruration, les effets seront identiques sur TiO_2 et SiO_2 . L'évolution de la concentration en azote est inattendue, puisqu'elle diminue entre 500 °C et 650 °C, avant d'augmenter à 700 °C et rebaisser ensuite. Nous nous serions attendus à une augmentation continue, éventuellement suivie d'un pallier correspondant à la limite de solubilité de l'azote dans TiO_2 anatase.

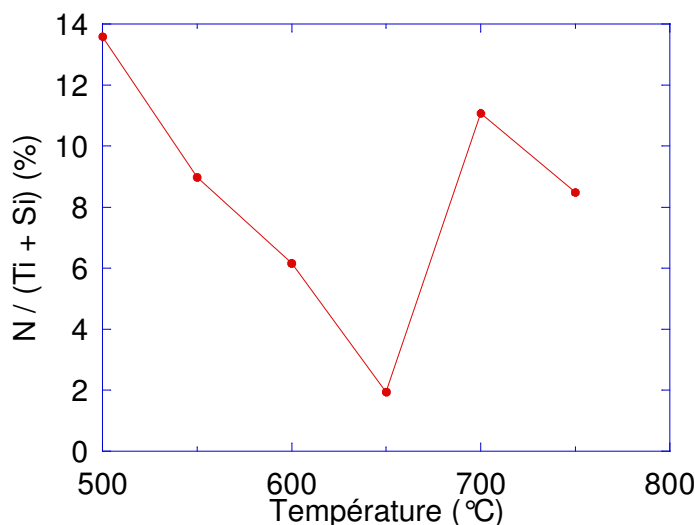


Figure 4.2 : Evolution du rapport $N/(Ti+Si)$ en fonction de la température de nitruration, avant dissolution de la silice. Ces rapports ont été mesurés par analyse élémentaire.

4.2. Etude des espèces créées lors du traitement thermique

Afin de comprendre l'évolution de la concentration en espèces nitrurées, nous allons nous intéresser plus précisément aux espèces formées lors du dopage.

4.2.1. Description des techniques de caractérisation utilisées

Pour étudier ces espèces apparues lors de la nitruration, les deux techniques suivantes ont été utilisées :

- la résonance paramagnétique de l'électron (RPE) ;

- la spectrométrie de photoélectrons (XPS).

Résonance paramagnétique de l'électron

La RPE est une technique permettant de détecter des molécules ou des atomes paramagnétiques. Par exemple, une molécule de NO, qui possède un électron célibataire, peut être détectée. Le principe est d'appliquer une irradiation à un échantillon (généralement dans la bande X, c'est-à-dire entre 8 et 12 GHz) tout en le soumettant à un champ magnétique (Figure 4.3). Lorsque la condition $h\nu = g\mu_B B$ est remplie, il y a résonance et absorption de l'irradiation incidente. La fréquence de résonance de l'électron dépend de l'élément paramagnétique, ainsi que de son environnement local. Par conséquent, cette technique pourrait non seulement permettre de détecter et quantifier l'azote dans TiO_2 , mais également différencier les espèces azotées suivant leur environnement.

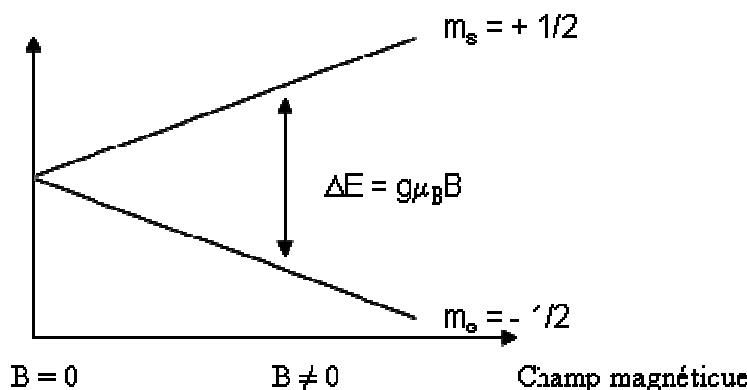


Figure 4.3 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie dans le cas d'un spin 1/2 du fait d'un champ magnétique externe. g est le facteur de Landé de l'électron dans le composé et μ_B le magnéton de Bohr.

Le spectromètre utilisé est un Bruker ER 200D (situé au Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique), dont le seuil de détection est de l'ordre de 10^{14} spins : en estimant que la masse de poudre sondée est de quelques milligrammes et que tous les azotes ont une réponse RPE, cette technique devrait permettre de détecter des taux de dopage en azote proche de $\text{N/Ti} = 1\%$.

Spectrométrie de photoélectrons

Une seconde technique permettant de détecter et quantifier les espèces introduites lors de la nitruration est l'analyse XPS. Elle consiste à bombarder un échantillon par des rayons

X (raie $K\alpha$ du magnésium). Les électrons de cœur sont alors excités et arrachés, pour être finalement collectés. L'énergie cinétique des photoélectrons permet alors de remonter à leur énergie de liaison. Cette méthode de caractérisation permet donc de différencier des atomes en fonction de leur environnement chimique. En effet, plus un élément est chargé négativement, moins il faut d'énergie pour lui arracher un électron de cœur : son énergie de liaison sera faible. Une limitation de l'analyse XPS est qu'elle ne permet de sonder un échantillon que sur les cinq premiers nanomètres (valeur moyenne, qui dépend de la nature de l'élément). L'intérêt majeur est qu'elle permet d'obtenir des rapports atomiques entre les éléments détectés. Dans ce travail de thèse, les mesures ont été réalisées par J. Durand, à Saint-Gobain Recherche, sur un appareil XSAM 800 Kratos.

4.2.2. Caractérisation des espèces créées lors du dopage

Le spectre XPS obtenu sur une poudre de TiO_2 nitrurée à 800 °C après dissolution de la silice permet de distinguer deux contributions autour de 400 eV, énergie de liaison caractéristique de l'azote (Figure 4.4.B) : le premier pic est situé à environ 396 eV et le second à 401 eV. Par conséquent, l'azote est présent dans deux types d'environnement, correspondant à deux types d'espèces nitrurées.

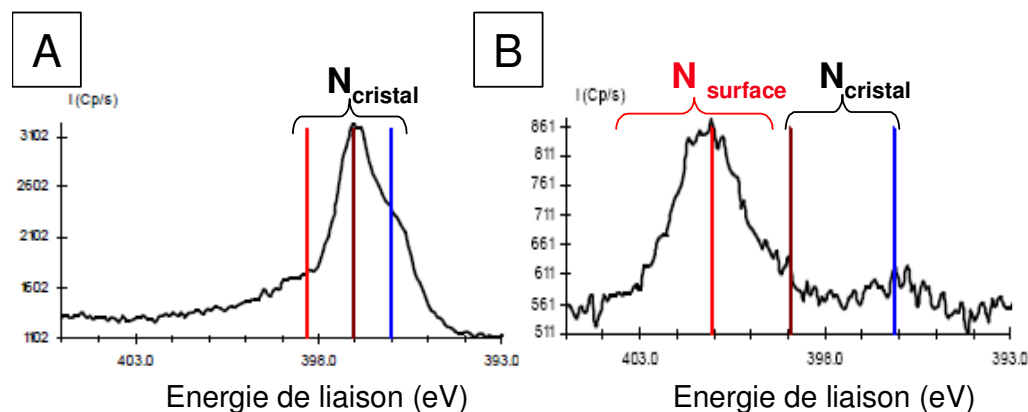


Figure 4.4 : Spectre XPS autour du pic N 1s d'une poudre (A) TiN commercial (Goodfellow) et (B) d'un TiO_2 nitruré à 800 °C après dissolution de la silice. Les barres verticales représentent les énergies de liaison d'atome d'azote présent en surface ou dans le cristal.

Afin d'identifier les espèces auxquelles peuvent être attribuées ces pics, nous avons mesuré le spectre de TiN (Figure 4.4.A), et observé un signal autour de 397 eV, que nous pouvons décomposer en trois contributions : la plus importante à 397 eV et deux autres à 396 et 398 eV. Cette démarche, également utilisée par Saha [2], permet d'attribuer le

signal à 397 eV à une liaison Ti-N. Les deux autres contributions sont quant à elles dues à l'oxyde natif à la surface de TiN.

Le pic à 396 eV observé dans l'échantillon de TiO₂ nitruré à 800 °C correspond donc à une espèce azotée dans le cristal de TiO₂. Le pic obtenu pour une énergie de liaison de 401 eV correspond quant à lui à un azote beaucoup moins chargé négativement, voire un azote chargé positivement. Par conséquent, il appartient probablement à une espèce non liée aux ions Ti⁴⁺ du cristal : une espèce azotée située à la surface de TiO₂.

Ainsi, les spectres XPS nous ont permis de mettre en évidence deux types d'espèces azotées : la première correspondant à des espèces à la surface de TiO₂, la seconde étant constituée d'espèces insérées dans le cristal.

Un exemple typique de spectres RPE obtenus sur une poudre jaune de nanoparticules de TiO₂ nitrurées à 600 °C après dissolution de la silice est donné (Figure 4.5). Ces spectres mettent en évidence la présence d'espèces paramagnétiques à température ambiante comme à 77 K (Figure 4.5). La coloration jaune de la poudre soulignant l'absence de centres Ti³⁺, les espèces détectées sont *a priori* des espèces azotées. Par ailleurs, les différences entre les constantes de couplages hyperfins (A_i) mesurées à température ambiante ou à 77 K suggèrent l'existence de deux espèces azotées différentes.

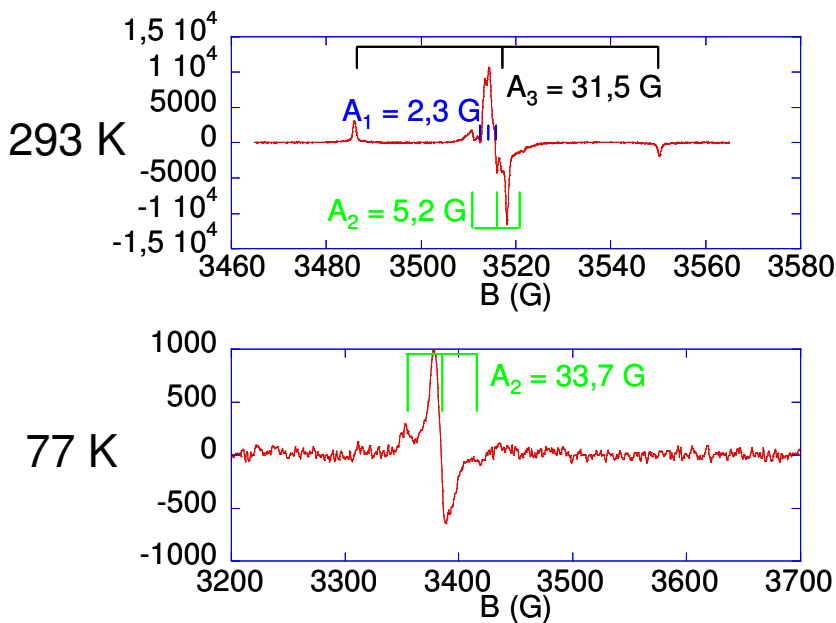


Figure 4.5 : Spectres RPE d'une poudre de N-TiO₂ dopée à 600 °C, après dissolution de la silice, à température ambiante ($\nu = 9,836$ GHz) et à 77 K ($\nu = 9,468$ GHz).

Des simulations menées par Livraghi [3,4] ont permis d'ajuster ces courbes pour mieux comprendre l'origine des pics obtenus, les valeurs de leur facteur de Landé (g) et de leurs constantes de couplage hyperfin. Ainsi, le spectre obtenu à 77 K est caractéristique d'une espèce paramagnétique à 11 électrons π , adsorbée à la surface de l'oxyde : NO. De la même façon, le spectre mesuré à température ambiante correspond à une espèce à 13 électrons $^2\Pi_{3/2}$ dont l'électron célibataire est antilient : NO^{2-} . Le fait que la signature de cet ion soit détectable à température ambiante suggère qu'il est situé à l'intérieur du cristal de TiO_2 .

Ainsi, après avoir montré que le protocole de traitement thermique en présence d'urée provoque bien une coloration de TiO_2 , nous avons mis en évidence par XPS et RPE l'existence de deux types d'espèces azotées. Le premier correspond à des espèces adsorbées à la surface de TiO_2 (dont NO) que nous noterons N_{ads} . Le second est composé d'espèces azotées insérées dans le cristal de TiO_2 (dont NO^{2-}) que nous noterons par la suite N_{crist} .

4.2.3. Influence de la température de nitruration sur les espèces formées

Nous allons maintenant chercher à comprendre l'évolution de ces espèces en fonction de la température de nitruration. Nous avons déjà vu au chapitre 3 que sous atmosphère oxydante, plus la température de traitement thermique est forte, plus le nombre de défauts est réduit, conduisant à une augmentation de la longueur de cohérence du cristal. Par ailleurs, en diminuant la pression partielle en oxygène (recuit en présence de Zr), un recuit à haute température conduit à la formation d'ions Ti^{3+} , facilitée par la mobilité des oxygènes.

Nous venons de montrer qu'une des espèces azotées formées lors de la nitruration est N_{ads} . Sa concentration est directement liée à la surface du matériau sur laquelle elle peut s'adsorber [4]. Or la microporosité des particules de TiO_2 , et donc leur surface spécifique, diminue avec la température de traitement thermique. Par conséquent, la concentration en N_{ads} devrait baisser avec la température. Un autre mécanisme affectant la concentration en N_{ads} est l'équilibre adsorption – désorption sur une surface. En effet, plus la température est importante, plus l'équilibre est déplacé vers la phase gazeuse. Ainsi, ce mécanisme aussi provoque une diminution de N_{ads} lorsque la température augmente.

Nous avons vu précédemment que l'insertion d'azote dans le cristal de TiO_2 nécessite la formation de lacunes d'oxygène. Or, sous atmosphère réductrice, la mobilité des oxygènes est d'autant plus grande que la température est élevée, ce qui facilite l'insertion d'azote dans le cristal : la concentration en N_{crist} augmente.

En traçant schématiquement les deux comportements que nous venons d'évoquer, nous constatons que l'évolution de la concentration totale en azote suit le comportement observé expérimentalement, pour autant qu'il soit représentatif du rapport N/Ti dans les particules (Figure 4.6). La seule différence est qu'à la Figure 4.2, le rapport $N/(\text{Ti}+\text{Si})$ baisse à partir de 700°C . Toutefois, ce phénomène est expliqué par une trop faible quantité d'urée introduite dans le four. En effet, plus la température augmente, plus la source d'urée se tarit rapidement. En fin de traitement thermique, la pression partielle en espèces azotées issues de la décomposition de l'urée est donc plus faible pour les hautes températures de nitruration : le rapport N/Ti baisse.

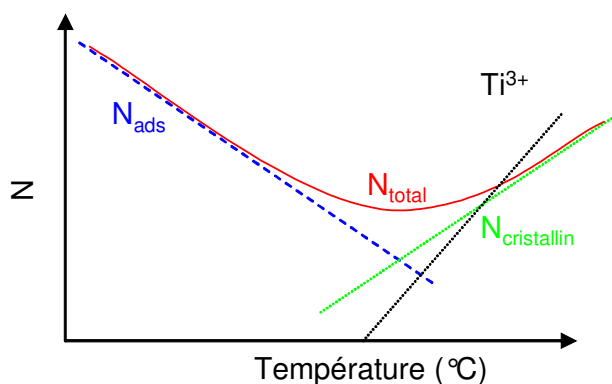


Figure 4.6 : Evolution schématique de la concentration en Ti^{3+} , N_{ads} , N_{crist} et N_{total} en fonction de la température de dopage.

4.2.4. Stabilité chimique des espèces

Pour accéder au rapport N/Ti, il est nécessaire de dissoudre la matrice de silice. Nous avons vu au chapitre précédent que ceci était possible par un traitement à l'acide fluorhydrique. En effet, celui-ci permet l'élimination de la silice sans détruire TiO_2 . Toutefois, cette étape provoque une évolution de la coloration de certaines poudres nitrurées (Figure 4.7) : après dissolution de la matrice, et redispersion des particules en milieu acide (pH 1,25), les solutions ont sensiblement la même couleur, jaune, indépendamment de la couleur des poudres initiales. Ceci met en évidence la non stabilité

chimique de certaines des espèces apparues lors de la nitruration, notamment les centres Ti^{3+} .

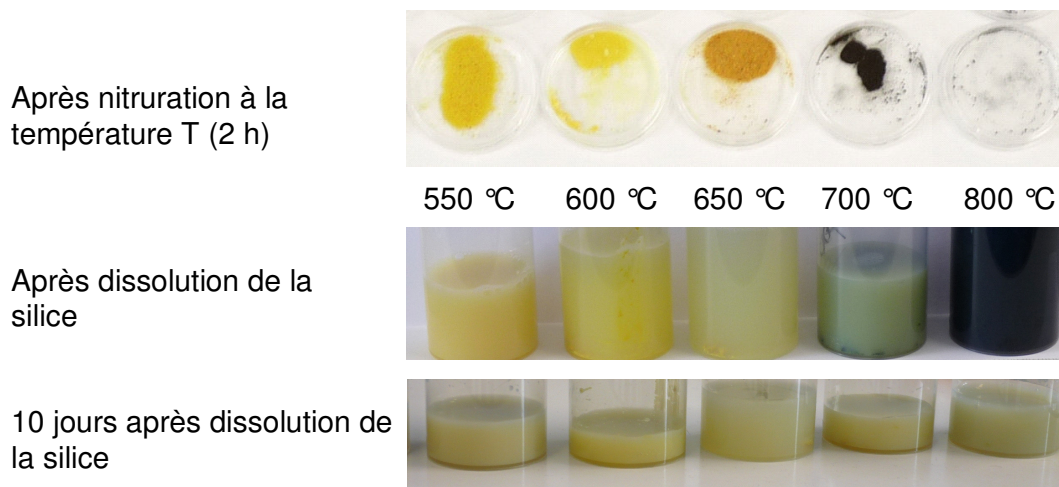


Figure 4.7 : Evolution de la coloration des poudres de N-TiO₂ depuis le dopage jusqu'aux solutions colloïdales correspondantes (les concentrations des solutions ne sont pas les mêmes).

Si le traitement réalisé pour dissoudre la silice provoque une disparition des centres Ti^{3+} formés pendant le traitement thermique, il est possible que d'autres espèces créées lors de la nitruration ne soient pas non plus stables chimiquement. Des analyses élémentaires réalisées sur les nanoparticules après dissolution de la silice, montrent que la concentration en azote a diminué lors de cette étape (Figure 4.8). Elles nous permettent également d'observer qu'elle évolue de la même façon avant ou après dissolution de la silice. En considérant de plus près les réactions en jeu, nous observons que :

- la disparition des espèces azotées dues à la silice est surtout à l'origine de la baisse de la concentration aux hautes températures de traitement thermique ;
- N_{ads} est moins stable chimiquement que N_{crist} , ce qui provoque dans ce cas une diminution de la concentration plus importante aux basses températures de nitruration.

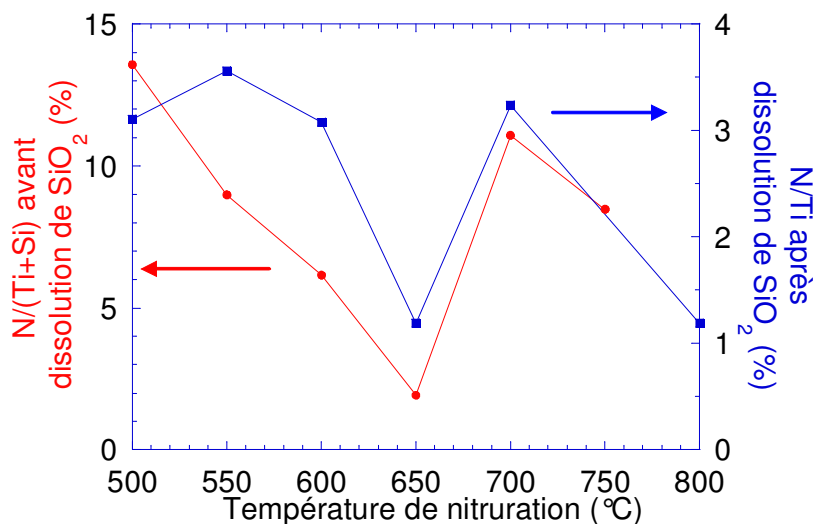


Figure 4.8 : Evolution des rapports N/(Ti+Si) et N/Ti en fonction de la température de nitruration, avant et après dissolution de la silice. Les rapports ont été mesurés par analyse élémentaire.

Par ailleurs, des analyses élémentaires ont été réalisées sur des colloïdes nitrurés à 550 °C pendant 2 h, 10 h, ou après deux nitrurations successives de 2 h. Les rapports N/Ti obtenus après dissolution de la silice sont respectivement de 4,5 %, 5,3 % et 8,7 %. Ceci confirme donc d'une part que lorsque la source d'urée se tarit, la concentration en azote diminue et, d'autre part, que le traitement thermique implique un gradient de concentration.

Malgré la coloration prononcée des solutions de TiO₂ nitrurées, leur spectre d'extinction ne met pas en évidence une augmentation significative de l'absorption dans les longueurs d'onde du visible, que les mesures soient effectuées sur des solutions colloïdales, ou après avoir dispersé les particules dans des couches minces (Figure 4.9). Par conséquent, le coefficient d'extinction des échantillons de N-TiO₂ reste très faible dans cette gamme spectrale.

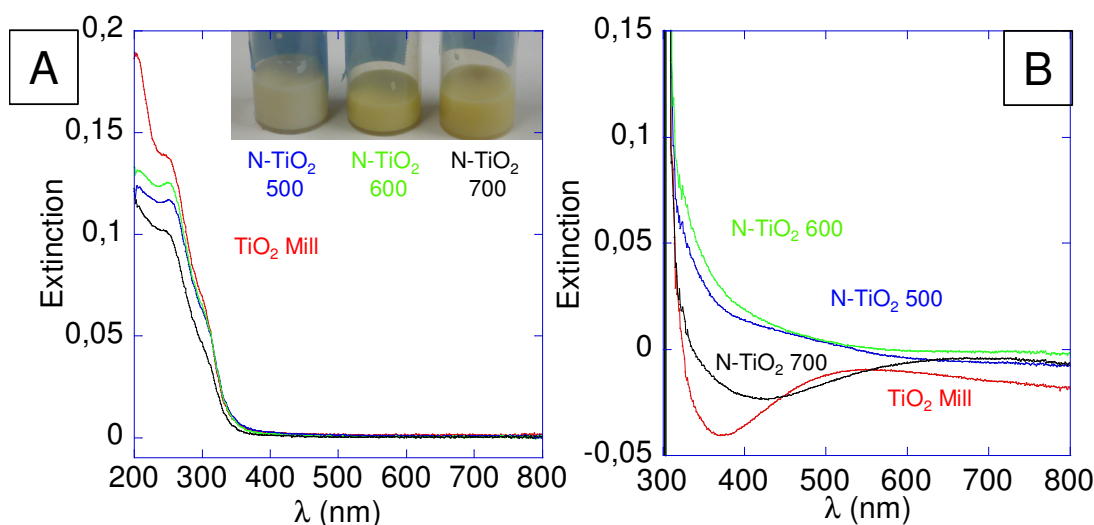


Figure 4.9 : (A) Spectres d'extinction de solutions colloïdales de TiO_2 Millennium et de TiO_2 nitruré 2 h à 500 °C, 600 °C, 700 °C ($[\text{TiO}_2] = 10 \text{ mg/L}$). En encart, photographie des solutions de TiO_2 nitrurés, concentrées environ à 15 g/L. (B) Spectres d'extinction de couches de silice mésoporeuse contenant des particules de TiO_2 Millennium ou de TiO_2 nitruré 2 h à 500 °C, 600 °C, 700 °C ($[\text{TiO}_2] \approx 4,6 \mu\text{g/cm}^2$). L'augmentation de l'extinction vers 400 nm pour les couches contenant les TiO_2 nitrurés à 500 °C et 600 °C est due à des interférences.

Par ailleurs, le fait que les couleurs soient semblables après dissolution de la silice malgré des taux de dopage différents, et que le coefficient d'extinction des particules reste faible dans le visible montre que le dopage provoque l'apparition de niveaux dans le gap. En effet, une réduction progressive du gap avec le taux de dopage aurait conduit à des composés de couleur variable et à une augmentation plus significative du coefficient d'extinction dans les longueurs d'onde du visible.

L'utilisation de l'XPS après dissolution de la silice permet de nous renseigner sur la localisation des espèces azotées, après dissolution de la silice. En effet, en comparant les résultats obtenus par XPS et par analyse élémentaire sur les mêmes échantillons, nous observons que la concentration en azote est systématiquement plus importante en surface des nanoparticules qu'en volume (Figure 4.10). Ainsi, si l'étape chimique conduit à une diminution de la concentration en espèces azotées (N_{ads} et N_{crist}), celles-ci restent majoritairement présentes en surface. Il est important de noter que le rapport N/Ti obtenu sur les colloïdes nitrurés à 500 °C est plus élevé que celui mesuré précédemment (Figure 4.8). Une hypothèse est que le colloïde a été mal lavé, et que certaines espèces

azotées en solution aient été conservées. Cependant, les observations précédentes sont toujours valides.

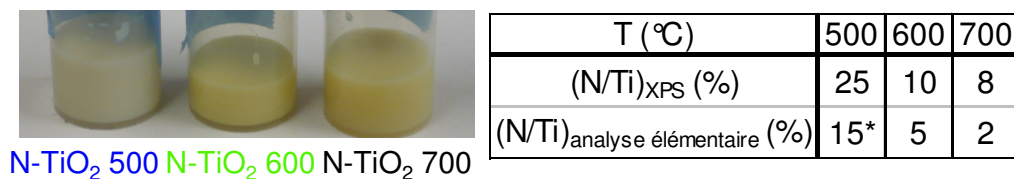


Figure 4.10 : Photographie de solutions colloïdales de TiO₂ nitrurées à 500 °C, 600 °C et 700 °C, et rapports N/Ti mesurés par XPS et analyse élémentaire sur ces nanoparticules.

*Le rapport N/Ti mesuré par analyse élémentaire sur le colloïde nitruré à 500 °C est anormalement grand, probablement à cause d'un mauvais lavage.

La nitruration de TiO₂ provoque l'apparition d'espèces azotées à la surface des particules (N_{ads}), dans le réseau cristallin de TiO₂ (N_{crist}) ainsi que la formation de centres Ti^{3+} . Si N_{ads} n'est *a priori* pas à l'origine d'une coloration, nous avons pu mettre en évidence l'influence des deux autres espèces sur la couleur des particules nitrurées : les centres Ti^{3+} provoquent une coloration bleue et N_{crist} est responsable d'une coloration jaune, due à la formation de niveaux dans la bande interdite. De plus, nous avons mis en évidence que la concentration de ces espèces est plus importante à proximité de la surface. La seule solution pour obtenir des films colorés à partir de ces particules est d'y insérer une très forte quantité de TiO₂ dopé (en augmentant l'épaisseur du film ou le rapport Ti/Si). Cependant, le protocole de nitruration limitant la concentration en nanoparticules dans les solutions colloïdales, les films ne sont finalement pas assez chargés en N-TiO₂ pour montrer une augmentation significative de l'absorption dans les longueurs d'onde du visible. Par ailleurs, nous avons montré que malgré une diminution de la concentration des espèces à la surface des particules lors de la dissolution de la silice, celles-ci n'ont pas toutes été éliminées. Par conséquent, il est possible qu'il reste des espèces nuisibles à la photocatalyse, ainsi que des N_{crist} .

4.2.5. Stabilité thermique des espèces

Le protocole de dépôt des couches photocatalytiques de référence nécessite un traitement thermique à 450 °C, afin d'éliminer l'agent structurant. Ce recuit sous air nous permettra d'étudier la stabilité des espèces nitrurées à l'intérieur du réseau cristallin et

éventuellement éliminer une partie des défauts *a priori* nuisibles pour la photocatalyse comme les centres Ti^{3+} .

Des analyses thermiques sous argon et sous air, couplées à un spectromètre de masse (réalisées à Saint-Gobain Recherche) ont été réalisées sur une poudre de TiO_2 nitrurée à 600 °C (Figure 4.11).

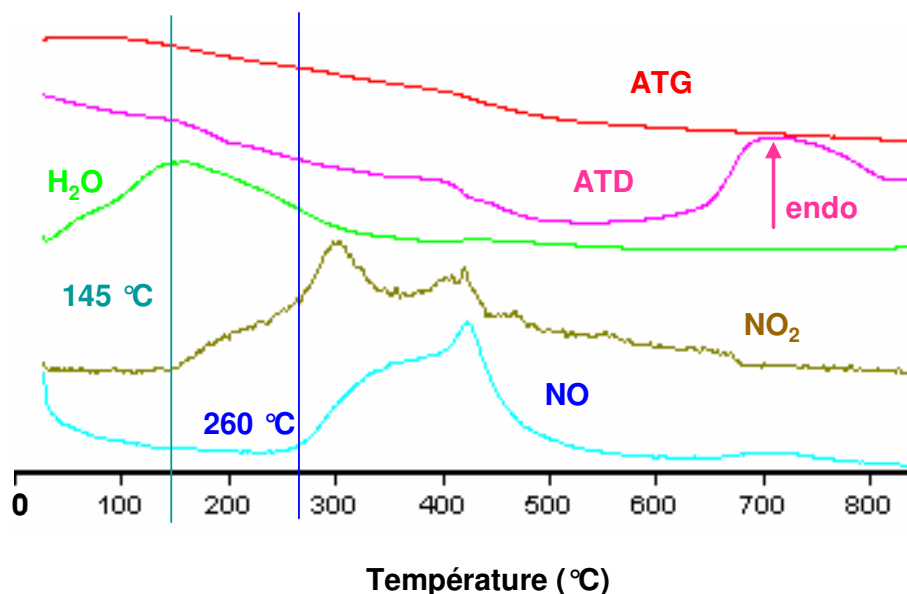


Figure 4.11 : Mesures ATD-ATG et spectre de masse d'une poudre de TiO_2 nitrurée à 600 °C, réalisée sous flux d'argon, avec une vitesse de chauffe de 10 C/min.

L'ATG fait apparaître une baisse continue de la masse. A basse température, celle-ci est due à la déshydratation de l'échantillon. Cependant, cette diminution continue au-delà de 300 °C. Ceci peut être expliqué par le départ d'espèces azotées, comme NO ou encore NO_2 . En effet, les spectres de masse mettent en évidence le départ d'espèces gazeuses nitrurées $-\text{NO}_2-$ dès 145 °C, puis à partir de 260 °C $-\text{NO}$. Ainsi, même en l'absence d'oxygène, un traitement thermique à basse température conduit à une diminution du taux d'azote dans l'échantillon. Nous observons également que les espèces azotées ne sont totalement éliminées qu'à de fortes températures, environ 700 °C.

Ces expériences ne nous permettent pas de conclure quant aux types d'espèces éliminées suivant la température. Cependant, l'énergie nécessaire à l'élimination d'une espèce insérée dans un cristal, N_{crist} , est vraisemblablement plus importante que celle d'une espèce adsorbée en surface, N_{ads} . Dans cette hypothèse, les courbes caractéristiques des gaz NO et NO_2 pourraient être attribuées respectivement à N_{crist} et N_{ads} . En effet, NO_2 apparaît dès 145 °C, tandis que NO n'est détecté qu'à partir de 260 °C.

Enfin, un évènement endothermique est observé autour de 700 °C, dû à la formation de Ti^{3+} . Ceci confirme donc les hypothèses faites précédemment sur la base de la couleur des poudres après la nitruration.

De nouvelles analyses ATD-ATG ont alors été réalisées sur cet échantillon, en changeant toutefois la nature du gaz vecteur : celui-ci n'est plus de l'argon, mais de l'air (Figure 4.12). Les courbes obtenues ne présentent pas d'évènements particuliers, hormis un pic exothermique observé sur l'ATD entre 250 °C et 300 °C. Celui-ci correspond à l'oxydation des centres Ti^{3+} présents dans TiO_2 .

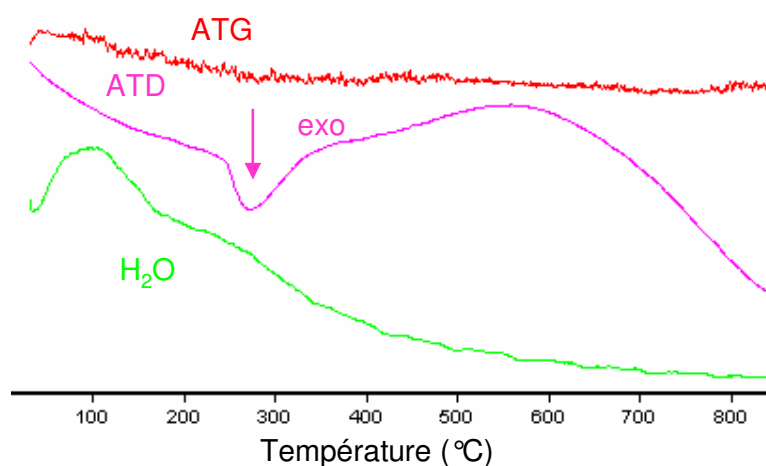


Figure 4.12 : Mesures ATD-ATG et spectre de masse sous air d'un TiO_2 nitruré à 600 °C puis recuit thermiquement sous flux d'argon jusqu'à 850 °C.

Le traitement thermique sous air d'une poudre de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nitrurée à 700 °C permet de suivre le comportement des espèces, azotées ou non, lors d'une réoxydation (Figure 4.13). Dans un premier temps, la poudre perd sa coloration foncée du fait de l'oxydation des centres Ti^{3+} , puis l'intensité de la coloration jaune diminue, à cause d'une baisse du nombre d'espèces azotées. Ceci est conforme au comportement observé lors des analyses thermiques : les Ti^{3+} sont tous oxydés alors qu'il reste des espèces azotées dans TiO_2 .

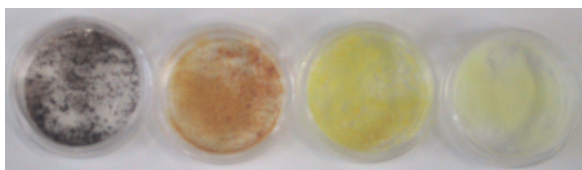


Figure 4.13 : Photographie d'une poudre de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dopée 2 h à 700 °C et réoxydée à 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C pendant 2 h.

Etude spécifique de N_{crist} lors d'une réoxydation

Afin d'étudier plus précisément l'effet d'une réoxydation sur la teneur en azote cristallin, qui est l'espèce *a priori* à l'origine de l'activité photocatalytique dans le visible, nous avons dopé à 600 °C une poudre de TiO_2 Millennium non enrobée de silice. Dans ce cas, l'absence de matrice va permettre aux particules de fritter, ce qui conduit à un grossissement des grains et donc à une diminution de la surface spécifique du matériau. Une conséquence directe est que la concentration en N_{ads} , qui dépend de cette surface, devrait diminuer. Comme attendu, les analyses réalisées sur cet échantillon ne permettent de détecter que la présence de N_{crist} (Figure 4.14). Cet échantillon est jaune, ce qui nous confirme que la coloration des poudres nitrurées est due à l'azote cristallin.

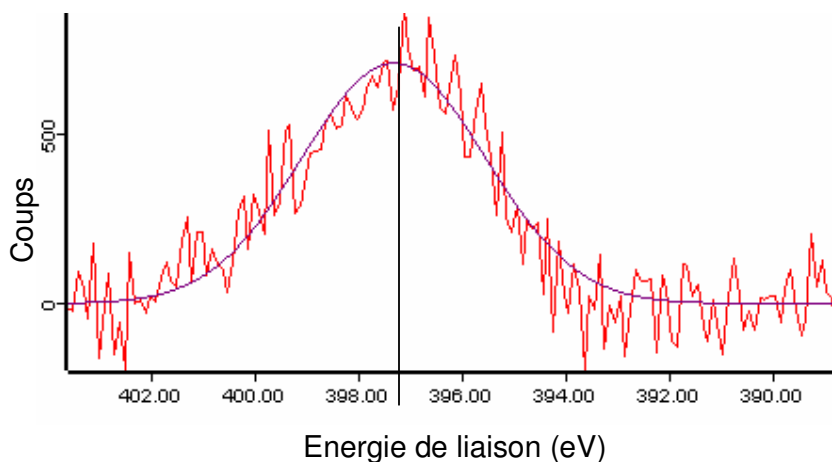


Figure 4.14 : Spectre XPS d'une poudre de TiO_2 nitrurée à 600 °C, 2 h sans matrice de silice. Pour rappel, N_{crist} a une énergie de liaison inférieure à 400 eV.

Cet échantillon a ensuite été réoxydé sous air pendant 1 h entre 250 °C et 600 °C. Les analyses XPS alors réalisées mettent en évidence une diminution du rapport $N_{\text{crist}}/\text{Ti}$ (Figure 4.15). Cette étude montre qu'il est nécessaire de chauffer à 500 °C pour ne plus détecter d'azote par cette technique. Par ailleurs, la décroissance de la courbe n'étant pas brutale, elle nous confirme que la concentration en N_{crist} suit un gradient de concentration avec la profondeur dans le composé.

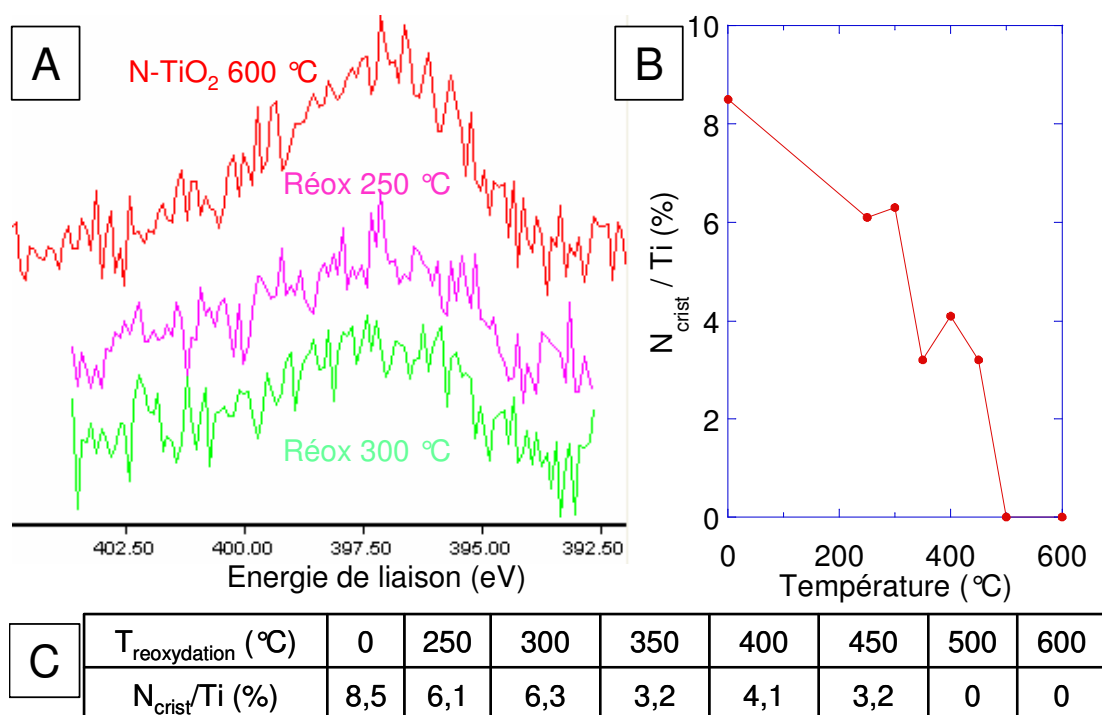


Figure 4.15 : (A) Spectres XPS d'une poudre de TiO₂ nitrurée 2 h à 600 °C sans silice, puis réoxydée 1 h à 250 °C ou 300 °C. Evolution du rapport $N_{\text{crist}}/\text{Ti}$ en fonction de la température de réoxydation sous forme de graphe (B) ou de tableau (C).

Grâce à cette étude, nous avons montré qu'un traitement thermique autour de 400 °C des films mésoporeux permettra non seulement d'éliminer l'agent structurant les films, mais également d'éliminer les centres Ti^{3+} , tout en conservant dans le cœur de la nanoparticule une concentration non négligeable en azote cristallin. Ainsi, la particule devrait se présenter comme une hétérostructure cœur – coquille dont le cœur contient de l'azote cristallin et la coquille est totalement oxydée.

4.2.6. Conclusions

Le protocole de nitruration à haute température des nanoparticules, présenté au chapitre précédent, induit l'apparition de plusieurs types d'espèces à la surface et dans le réseau cristallin de TiO₂. Ces espèces, azote adsorbé en surface N_{ads} , ou dans le réseau N_{crist} , ainsi que les centres Ti^{3+} n'évoluent pas de la même façon en fonction de la température de nitruration : lorsque cette dernière augmente, la concentration en N_{ads} diminue alors que celles des autres espèces augmentent.

Nous avons également montré que la coloration jaune provoquée par la nitruration est due à N_{crist} , du fait de la création de niveaux isolés dans la bande interdite de TiO₂. Si la

présence de centres Ti^{3+} dans TiO_2 provoque également une coloration (bleue), il est probable que ce défaut soit nuisible pour la photocatalyse. En effet, il agit certainement comme un centre de recombinaison. De la même façon, la présence de N_{ads} sur la photocatalyse ne semble pas forcément favorable. En effet, il ne semble pas avoir d'influence sur l'absorption, et sa présence à la surface de TiO_2 pourrait gêner la formation de radicaux OH° ou R° .

Nous avons cherché à utiliser l'étape de calcination nécessaire à l'élaboration de films mésoporeux pour éliminer les espèces *a priori* néfastes pour la photocatalyse. Ainsi, nous avons montré que les centres Ti^{3+} formés à des températures de nitruration élevées sont totalement oxydés lors d'un recuit à 350 °C sous air, et qu'une partie des espèces azotées sont éliminées dès 150 °C, mais que de l'azote reste présent dans le réseau cristallin jusqu'à plus de 500 °C. Ainsi, nous avons mis en évidence qu'un recuit entre ces deux températures permet d'éliminer une grande partie des espèces apparues lors du dopage, en conservant cependant une partie des N_{crist} , à l'origine de l'absorption dans le visible.

4.3. Activité photocatalytique des systèmes contenant N- TiO_2

Après avoir mis au point un protocole permettant de nitrurer des nanoparticules de TiO_2 et de moduler leur taux de nitruration, mis en évidence les espèces créées, et proposé une méthode de recuit permettant d'éliminer celles qui sont supposées nuisibles à la photocatalyse (notamment les centres Ti^{3+}), nous allons étudier l'influence de la nitruration sur l'activité photocatalytique dans le visible.

4.3.1. Influence de la cristallinité des particules de TiO_2 sur leur activité photocatalytique

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'un traitement thermique permet d'améliorer la cristallinité des nanoparticules primaires de TiO_2 Millennium, jusqu'à leur coalescence en une particule parfaitement cristallisée. Pour pouvoir séparer les effets de nitruration de l'éventuelle influence du traitement thermique, nous avons étudié l'activité photocatalytique de couches de référence dans lesquelles ont été insérées des particules de TiO_2 recuites sous air, suivant le protocole décrit au paragraphe 3.2., sans précurseur azoté.

Les résultats des tests photocatalytiques menés sur ces films sous irradiation ultraviolette sont présentés Figure 4.16. Il montre que l'activité photocatalytique des couches

augmente lorsque les particules ont été recuites : k_0 est doublé après un recuit des particules de 2 h à 600 °C, et triplé après un recuit de 6 h à 600 °C.

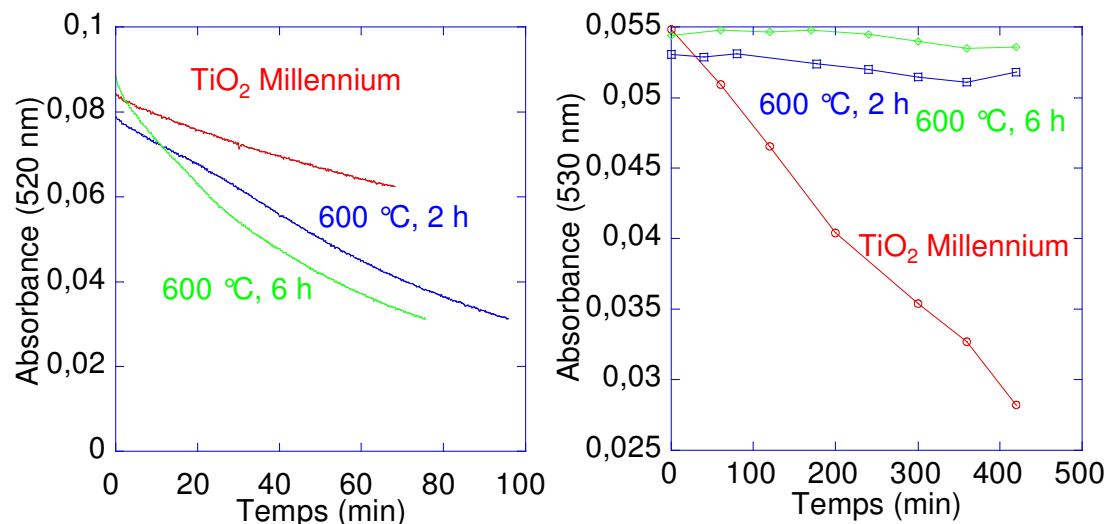


Figure 4.16 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G (A) sous UV sur des couches de silice mésoporeuse contenant des nanoparticules de TiO₂ Millennium recuites à 600 °C pendant 2 h, 6 h, ou non recuites ($[\text{TiO}_2] = 1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) et (B) sous irradiation à 390 nm en phase liquide, avec des solutions colloïdales de TiO₂ Millennium recuites à 600 °C pendant 2 h, 6 h, ou non recuites.

Ceci met en évidence une meilleure cristallisation des nanoparticules primaires de TiO₂ lors du recuit, et donc une concentration en défauts (joints de grains par exemple) plus faible. Par conséquent, la probabilité que les paires électron-trou se recombinent est réduite, provoquant une augmentation de l'activité photocatalytique.

Des tests photocatalytiques ont également été réalisés sous irradiation à 390 nm, mais cette fois en phase liquide afin d'augmenter le seuil de sensibilité. En effet, même si TiO₂ Millennium présente une activité très faible à cette longueur d'onde, nous sommes alors capables de la détecter. A l'inverse, les évolutions du signal de la Rhodamine 6G pour les particules recuites 2 h et 6 h à 600 °C ne mettent pas en évidence des activités significatives. Cette perte d'activité s'explique par la diminution du nombre de défauts dans le cristal. En effet, si ces défauts, qui agissent comme centres de recombinaison, nuisent à la photocatalyse, leur présence peut induire la formation de niveaux dans la bande interdite de TiO₂, conduisant à une absorption dans les longueurs d'onde du visible. Par conséquent, l'élimination des défauts cristallins réduit l'absorption, et l'activité dans le visible.

Ainsi, un traitement à haute température des nanoparticules de TiO₂ permet d'améliorer la cristallinité du matériau en diminuant sa concentration en défauts. Si ce recuit provoque une diminution de l'activité photocatalytique à 390 nm, il permet une augmentation de l'activité sous UV, du fait d'une diminution du taux de recombinaison. Par conséquent, cette voie pourrait mener à des couches plus actives en extérieur.

4.3.2. Activité photocatalytique des nanoparticules nitrurées en phase liquide

Après avoir montré qu'un traitement thermique à haute température nuit à l'activité photocatalytique à 390 nm, nous allons maintenant étudier l'influence de la nitruration. L'activité des colloïdes de TiO₂ nitrurés à 500 °C, 600 °C et 700 °C, respectivement nommés N-TiO₂ 500, N-TiO₂ 600 et N-TiO₂ 700, a été mesurée lors de tests en phase liquide (Figure 4.17). Les résultats de ces tests sont présentés en Figure 4.18 pour trois types d'irradiation : sous UV (lampe avec un pic d'irradiation à 365 nm), à 390 nm (diode) et à 470 nm (diode). Comme TiO₂ n'absorbe pas à 470 nm, la dégradation de la Rhodamine 6G se fera uniquement par photosensibilisation (excitation de TiO₂ par le colorant).

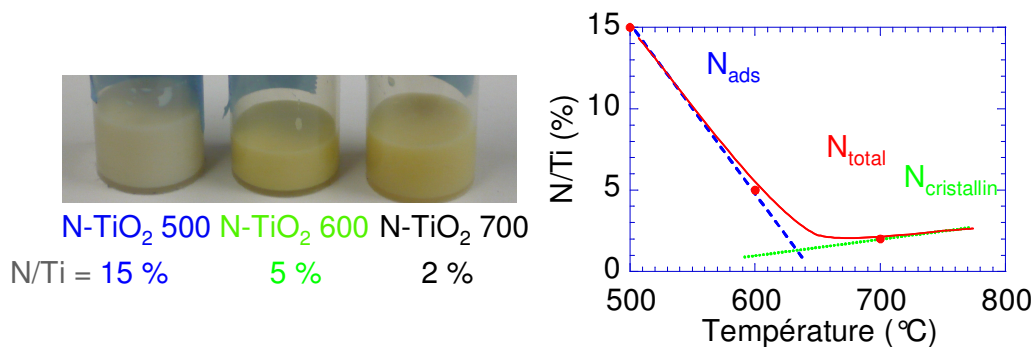


Figure 4.17 : Photographie des échantillons de N-TiO₂ 500, 600 et 700 utilisés pour les tests photocatalytiques. Les taux d'azote indiqués ont été déterminés par analyse élémentaire. Représentation graphique des rapports N/Ti en fonction de la température de dopage. Les proportions d'azote adsorbé et cristallin sont schématisées.

Les tests photocatalytiques montrent que l'ordre des TiO₂ nitrurés est le même quelle que soit l'irradiation choisie : N-TiO₂ 500 puis N-TiO₂ 600 et N-TiO₂ 700. La comparaison avec les particules de TiO₂ Millennium non recuites montre elle des changements suivant les conditions d'irradiation. Sous UV, son activité est sensiblement la même que celle de N-TiO₂ 500. A 390 nm son activité est semblable à celle de N-TiO₂ 600. Nous avons vu

précédemment qu'un traitement thermique à 600 °C sans urée conduit à une baisse de l'activité à cette longueur d'onde : l'effet de la nitruration est donc favorable. A 470 nm, la courbe de dégradation obtenue pour les particules non dopées est similaire à celle mesurée pour l'échantillon N-TiO₂ 700. Etant donné qu'à cette longueur d'onde, l'activité de TiO₂ n'est due qu'à la photosensibilisation et que les échantillons de TiO₂ nitrurés possèdent tous une activité supérieure ou égale à celle de TiO₂ Millennium, nous montrons bien ici que la nitruration permet d'obtenir une activité photocatalytique dans le visible.

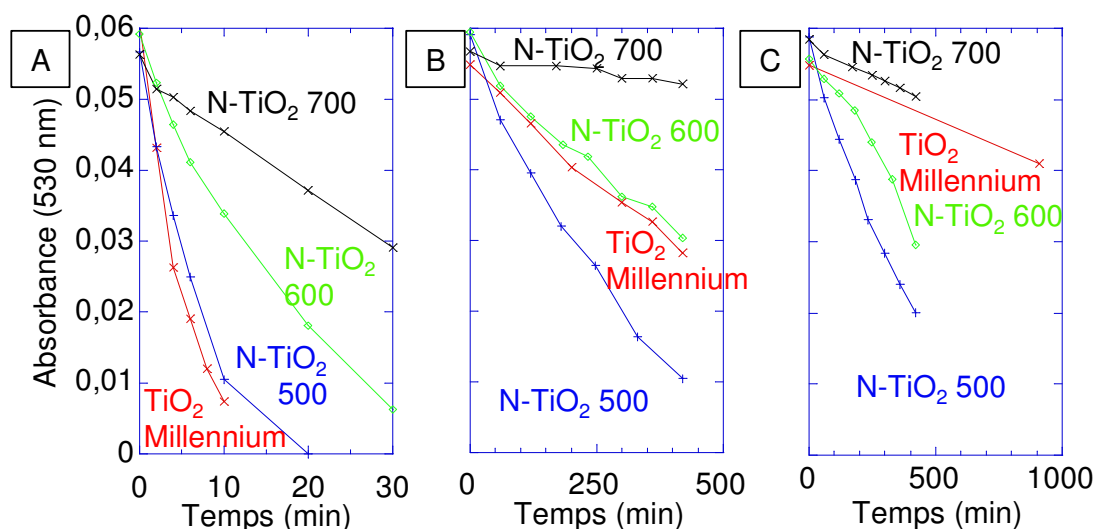


Figure 4.18 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G en phase liquide pour des particules de TiO₂ Millennium et de TiO₂ nitrurées à 500 °C, 600 °C et 700 °C, sous irradiation UV (A), à 390 nm (B) et à 470 nm (C). L'axe des abscisses supérieur correspond à une normalisation par le nombre de photons incidents. La lampe UV a été choisie comme référence.

Nous observons également que l'activité photocatalytique n'est pas directement liée à la couleur des solutions colloïdales, et donc au taux d'azote cristallin, N_{crist} . En effet, l'activité la plus importante est obtenue pour l'échantillon nitruré à 500 °C, qui est le plus riche en espèces de surface N_{ads} (Figure 4.10). Ceci suggère donc que les espèces azotées présentes à la surface de TiO₂ interviennent dans le mécanisme de la photocatalyse qui est majoritairement direct en phase liquide. Par exemple, elles peuvent être à l'origine de la création de radicaux oxydant à la place des radicaux OH°. Une autre hypothèse est que les échantillons nitrurés à plus haute température sont plus concentrés en centres de recombinaisons (Ti³⁺, N_{crist}), ce qui limite la photocatalyse.

4.3.3. Activité photocatalytique de films de silice mésoporeuse contenant des nanoparticules pré-nitrurées

Si le test en phase liquide permet de détecter des activités photocatalytiques, même faibles, il ne permet pas de prédire les résultats sur couches minces. En effet, non seulement les mécanismes de dégradation sont différents, mais nous avons vu que pour les films le traitement thermique permettant de décomposer l'agent structurant des films va provoquer la désorption de tout ou partie de l'azote adsorbé et l'élimination d'une partie de l'azote introduit dans le cristal.

Pour étudier l'influence de la température de nitruration, nous avons dispersé dans des films mésoporeux les nanoparticules étudiées au paragraphe 4.3.2, avant de mesurer leur activité sous UV ou à 390 nm (Figure 4.19). Les cinétiques de photodégradation sous UV montrent que les couches ont des constantes cinétiques proches, avec toutefois une constante cinétique deux fois plus faible que celle du film contenant des particules de TiO₂ Millennium. Ceci est expliqué par la présence de centres de recombinaison apparus dans les nanoparticules de TiO₂ lors de la nitruration. En effet, nous avons montré au paragraphe 4.3.1. qu'un traitement thermique sous air permet d'augmenter l'activité sous UV.

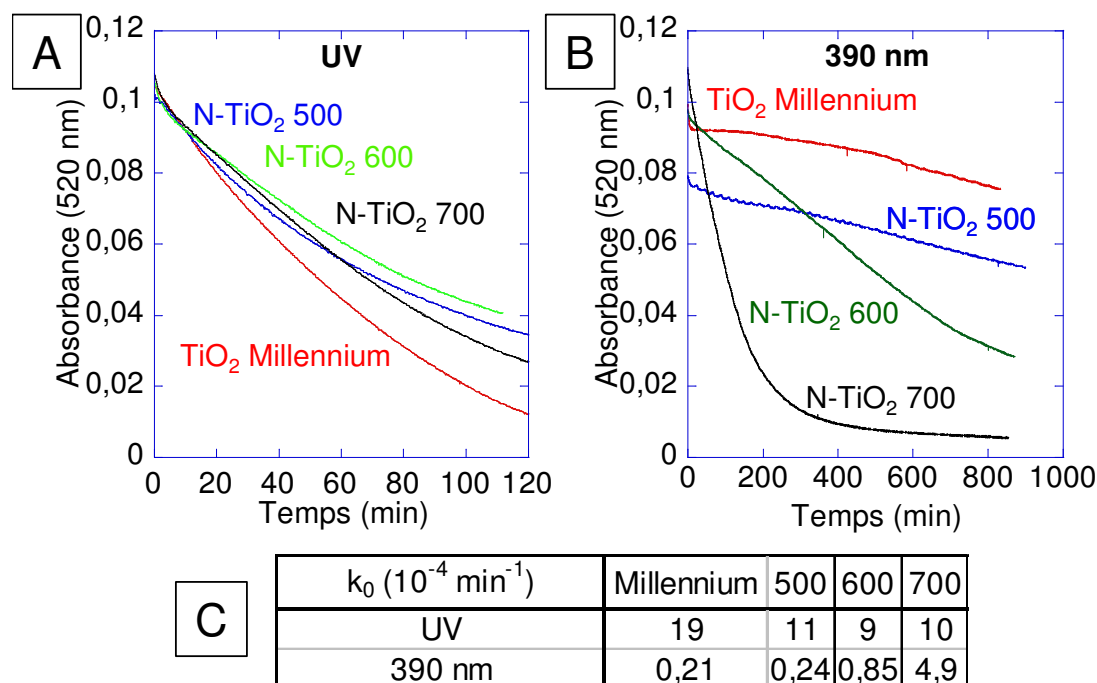


Figure 4.19 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G sous UV (A) et sous une diode centrée à 390 nm (B) pour des films contenant TiO₂ Millennium, N-TiO₂ 500, N-TiO₂ 600 ou N-TiO₂ 700 ($[\text{TiO}_2] = 4,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) et les constantes cinétiques obtenues (C).

A 390 nm, nous observons que plus les colloïdes ont été nitrurés à haute température, plus l'activité des films est importante. Puisqu'un traitement thermique sous air tend à diminuer l'activité photocatalytique à cette longueur d'onde, ceci met en évidence l'influence de la pré-nitruration des particules. **L'absorption de la couche devient prépondérante pour expliquer l'évolution de l'activité photocatalytique, ce qui met en évidence l'influence de l'azote cristallin N_{crist} .** En effet, le système le plus concentré en N_{crist} est le film contenant les particules de N-TiO₂ 700, devant les couches contenant N-TiO₂ 600 et N-TiO₂ 500. Ce lien entre l'activité photocatalytique et N_{crist} a également été observé par Nosaka [5] et Wang [6] qui relient respectivement l'activité photocatalytique dans le visible à la concentration en azote cristallin mesurée par XPS et à la concentration en espèces paramagnétiques mesurée à température ambiante par RPE (N_{crist} dans les deux cas).

4.3.4. Conclusions

Les tests photocatalytiques réalisés sur les systèmes à base de particules de TiO₂ nitrurées, solutions colloïdales ou films, nous ont permis de détecter des activités photocatalytiques significatives à 390 nm, voire à 470 nm dans le cas des tests en phase liquide. Nous avons

également pu mettre en évidence l'influence sur l'activité photocatalytique de chacune des espèces azotées formées lors de la nitruration. N_{crist} , à l'origine de l'absorption dans le visible, va permettre aux couches contenant des TiO₂ nitrurés (sans centres Ti^{3+}) d'être jusqu'à 20 fois plus actives que les couches de références à 390 nm. N_{ads} interviendrait quant à lui dans le mécanisme de dégradation directe, en exacerbant l'activité photocatalytique de TiO₂ en phase liquide. Dans les couches minces, ce rôle est moins perceptible, étant donné d'une part que les processus surfaciques ne sont pas limitants, comme discuté au chapitre 2, et d'autre part que leur concentration a diminué lors du traitement thermique.

Cependant, si les couches contenant les particules de TiO₂ nitrurés sont plus actives à 390 nm que les couches de référence, leur absorption à cette longueur d'onde est très faible. Une solution pour observer une activité plus importante serait donc d'utiliser des couches plus chargées en TiO₂. Dans la suite, nous allons étudier l'activité photocatalytique de couches mésoporeuses directement nitrurées. En effet, leur concentration en TiO₂ est plus importante (entre 7 et 10 fois plus élevée), ce qui a permis de détecter une absorption dans le visible (chapitre 3).

4.4. Activité des couches minces directement nitrurées

Les différences majeures entre des films nitrurés directement et les films contenant des particules pré-nitrurées sont leur concentration en N-TiO₂ et l'absence d'étape de réoxydation. Par conséquent, comme les centres Ti^{3+} ne se forment pas *a priori* à des températures de nitruration inférieures à 600 °C, il y aura dans les films deux types de défauts : l'azote adsorbé et l'azote cristallin.

Les tests photocatalytiques réalisés sur ces couches montrent que sous UV, la nitruration conduit à une baisse de l'activité photocatalytique (diminution d'un facteur 4). Toutefois, si cette baisse est en partie expliquée par une augmentation de la concentration en espèces nitrurées dans les particules, le traitement thermique seul a également un effet notable sur l'activité. En effet, une couche recuite sous air 10 h à 550 °C présente une activité 3 fois plus faible que la couche de référence, ce qui est expliqué par une diminution du nombre de groupements silanol dans la matrice.

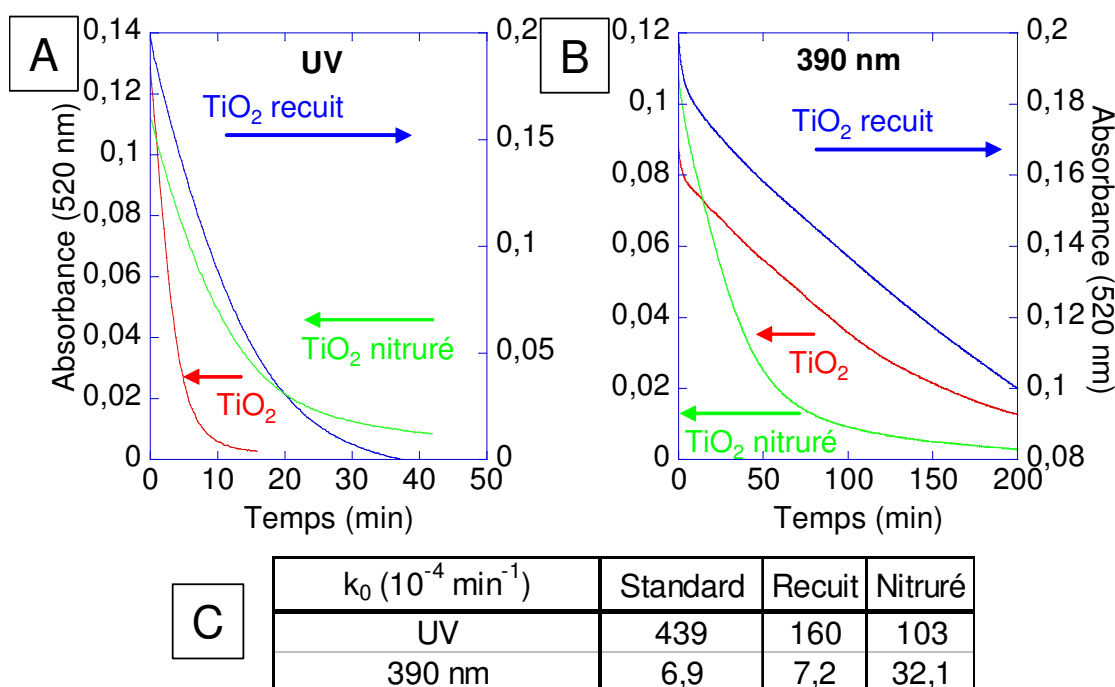


Figure 4.20 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation UV (A) et à 390 nm (B) sur des couches mésoporeuses contenant du TiO_2 Millennium, recuit sous air ou nitruré 10 h à 550 °C ($[\text{TiO}_2] = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

D'autre part, comme dans le cas des couches contenant des particules pré-nitrurées, nous observons une activité photocatalytique sous irradiation à 390 nm, quelle que soit la couche étudiée. Toutefois, la couche nitrurée est 5 fois plus active que la couche de référence et que la couche recuite, mettant de nouveau en évidence l'intérêt de la nitruration pour exacerber l'activité photocatalytique en intérieur.

Il est intéressant de comparer les gains obtenus lors d'une nitruration directe des couches, ou une pré-nitruration des nanoparticules avant dispersion dans la matrice de silice mésoporeuse. En effet, nous avons vu au chapitre 1 que la constante k_0 est proportionnelle à la concentration en TiO_2 . Or, si les couches nitrurées sont 7 fois plus chargées en TiO_2 que les couches pré-nitrurées, k_0 n'est que trois fois plus élevé : il n'y a pas proportionnalité.

Cette différence pourrait être expliquée par une différence de concentration en azote cristallin ou en centre Ti^{3+} . Pour estimer ces concentrations, nous allons nous intéresser aux traitements subits par les particules. Dans le cas de la pré-nitruration, les particules ont été traitées à 700 °C, conduisant à une importante concentration en N_{crist} , et une faible concentration en N_{ads} . Un recuit sous air à 450 °C a ensuite provoqué l'élimination des Ti^{3+} et des N_{ads} présents, ainsi qu'une partie de N_{crist} : la concentration finale en N_{crist} est

donc faible. Dans le second cas, les particules ont été nitrurées 10 h à 550 °C. A cette température, nous avons précédemment mis en évidence que la concentration en N_{ads} est importante et la concentration en N_{crist} est faible. Il est vraisemblable que la différence de concentration en N_{crist} soit trop faible pour être à l'origine de la différence de gain observée.

Une autre hypothèse serait que l'azote inséré dans la matrice de silice lors d'une nitruration directe nuit ensuite au processus photocatalytique. Elle doit cependant être rejetée car la présence d'eau dans les pores est due à la condensation capillaire et ne sera donc pas affectée par la nitruration.

Une alternative est que dans les couches directement nitrurées, la concentration en centres Ti^{3+} ne soit pas nulle, contrairement aux couches pré-nitrurées. Ces espèces pourraient alors servir de centres de recombinaison, et limiter l'activité.

Enfin, une dernière possibilité est que la répartition de l'azote dans la particule de TiO_2 a une importance prépondérante. En effet, l'histoire thermique des particules va jouer sur cette répartition (Figure 4.21) : la particule pré-nitrurée présente une structure pouvant être schématisée comme un cœur-coquille $N-TiO_2@TiO_2$, avec une surface totalement oxydée, alors que la particule n'ayant subi que l'étape de nitruration aura essentiellement de l'azote en surface.

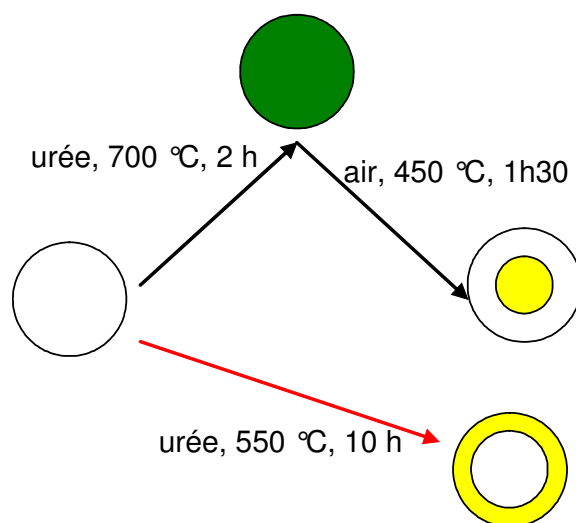


Figure 4.21 : Représentation schématique de la concentration en azote dans une nanoparticule de TiO_2 . Les flèches noires correspondent à une particule nitrurée puis insérée dans un film et la flèche rouge le cas d'une nitruration directe.

Afin de vérifier cette hypothèse, les films directement nitrurés ont été recuits sous air 2 h à 400 °C, de façon à réoxyder la surface des particules. La diminution de la concentration en azote cristallin est alors confirmée par forte diminution de l'absorption de la couche dans le visible (Figure 4.22).

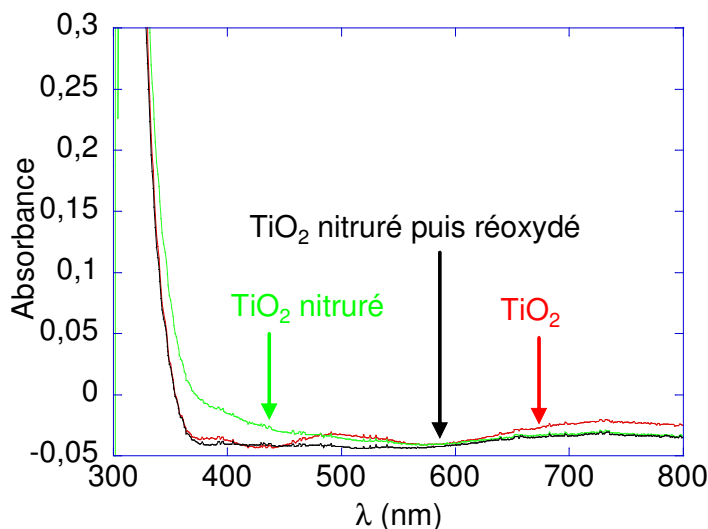


Figure 4.22 : Spectres d'absorption d'une couche de référence, d'une couche nitrurée 10 h à 550 °C, puis de la même couche réoxydée 2 h à 400 °C.

Les tests photocatalytiques menés sur la couche réoxydée mettent en évidence une augmentation de l'activité sous UV par rapport à la couche nitrurée : k_0 est doublé (Figure 4.23). Ainsi, la réoxydation a permis de diminuer la concentration en centres de recombinaison (centres Ti^{3+} , N_{crist}) dans les particules de TiO_2 . L'activité reste toutefois plus faible que celle des films de référence.

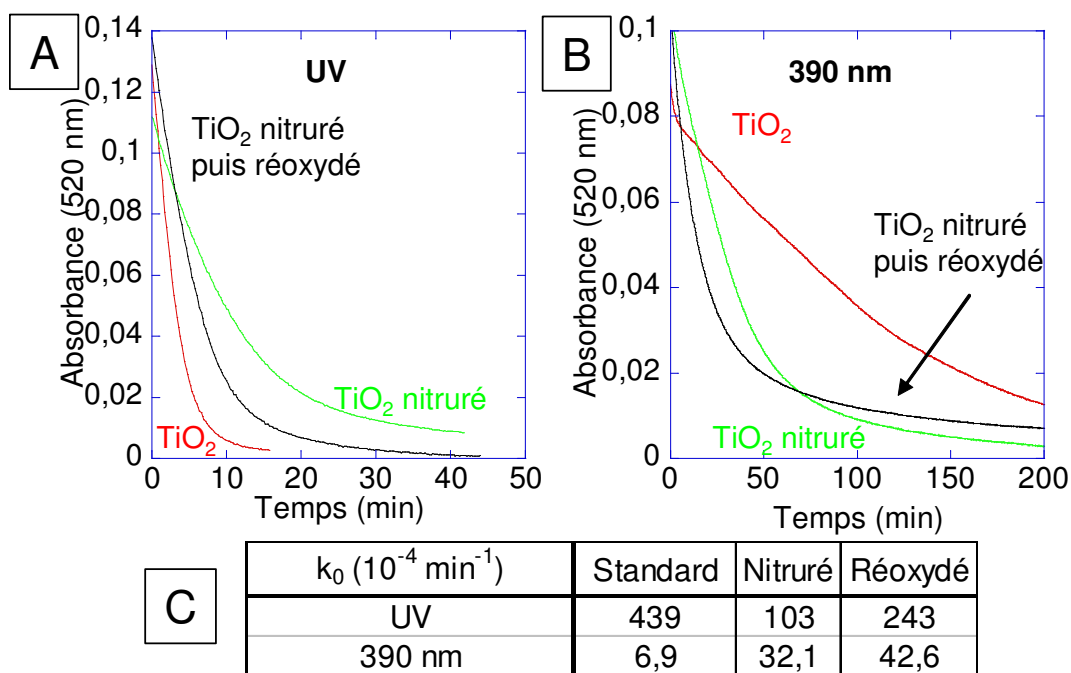


Figure 4.23 : Cinétiques de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation UV (A) et à 390 nm (B) sur des couches mésoporeuses de référence, nitrurées 10 h à 550 °C, puis réoxydé 2 h à 400 °C.

Sous irradiation à 390 nm, nous observons que l'activité photocatalytique de la couche réoxydée est plus élevée que celle de la couche simplement nitrurée, malgré une perte quasiment totale de l'absorption. **Par conséquent, ceci confirme que des particules sans Ti³⁺ mais contenant N_{crist} permettent d'obtenir une activité plus forte à 390 nm. De plus, ceci suggère qu'avoir une surface des particules une coquille de TiO₂ non nitrurée est favorable à la photocatalyse.**

Stabilité de la nitruration

Un autre intérêt de ce recuit est de simuler l'évolution le film au cours du temps. En effet, la photocatalyse va non seulement oxyder la matière organique présente dans les films mésoporeux, mais probablement aussi N-TiO₂. Par conséquent, la concentration en azote cristallin va diminuer, conduisant notamment à une diminution de l'absorption (Figure 4.24). Cette oxydation, également observé par Nosaka [5], conduit à une baisse de l'activité photocatalytique dans le visible (Figure 4.25).

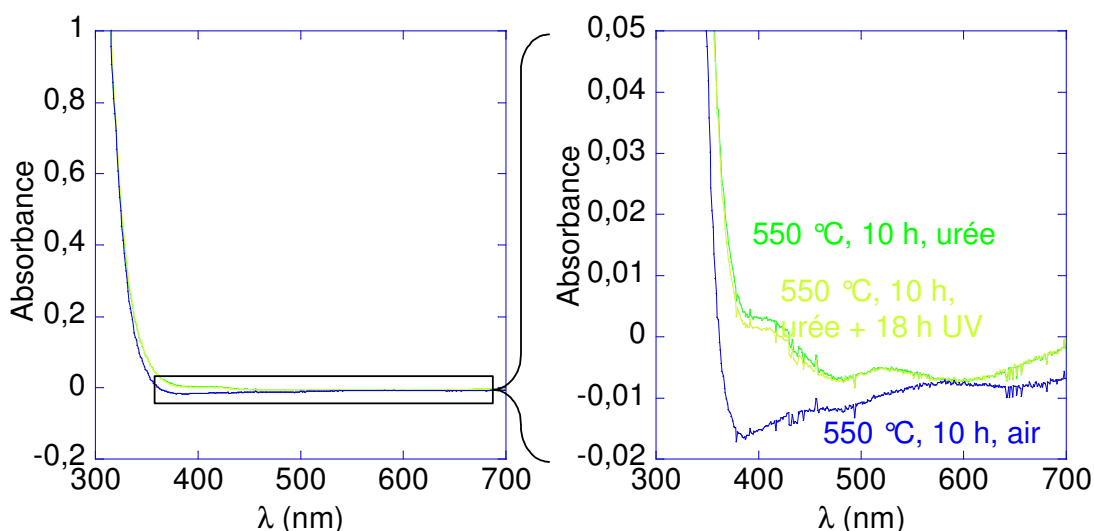


Figure 4.24 : Spectres d'absorption de couches photocatalytiques de référence recuite sous air 10 h à 550 °C, nitrurée 10 h à 550 °C, et nitrurée puis irradiée 18 h sous UV.

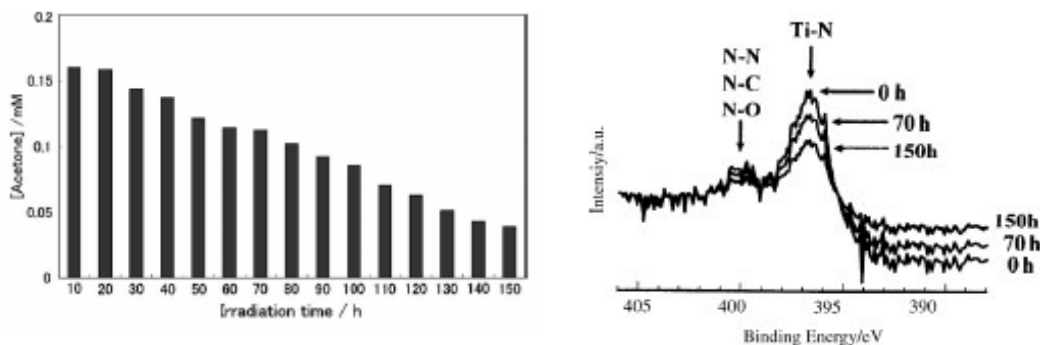


Figure 4.25 : Dégradation d'isopropanol en acétone en fonction du temps pour des irradiations successives, sur une poudre de TiO_2 nitrurée en présence de carbonate de guanidine à 350 °C, et spectre XPS de N-TiO_2 au cours du temps [5].

Toutefois, si l'activité photocatalytique de N-TiO_2 diminue avec le temps d'irradiation, il est vraisemblable que cela nécessite une durée d'exposition très longue. En effet, si la diminution de l'absorption de la couche nitrurée est bien visible après 18 h sous UV (Figure 4.24), la puissance de la lampe et la section efficace d'absorption à ces longueurs d'onde sont bien supérieures aux valeurs correspondant au spectre en intérieur. Par conséquent, cette diminution du taux d'azote sera bien plus lente sous irradiation visible. De plus, nous avons vu qu'un film n'ayant pas d'absorption significative peut avoir une activité à 390 nm non négligeable. **La durée de fonctionnement d'un tel système photocatalytique reste *a priori* importante.**

Nous avons également vu que plus la température de nitruration est élevée, plus le taux de N_{crist} est important, et plus ce taux est homogène dans la particule de TiO_2 . Les espèces

azotées présentes au cœur de la particules seront alors plus difficilement éliminable par un traitement thermique ou chimique. Par conséquent, **la pré-nitruration des nanoparticules devrait conduire à une plus grande stabilité.**

4.5. Conclusions

Après avoir mis au point deux protocoles permettant d'élaborer des films contenant des nanoparticules de TiO_2 nitruré, nous avons précisé les espèces formées lors du traitement thermique et leur influence sur l'absorption et l'activité photocatalytique dans le visible. Ainsi, nous avons mis en évidence que la nitruration implique non seulement l'insertion d'azote dans le cristal, mais également des molécules azotées adsorbées à la surface, ainsi que des centres Ti^{3+} si la nitruration est réalisée à plus de 650 °C. Parmi les deux espèces azotées, seul l'azote cristallin permet de créer des niveaux discrets dans la bande interdite de TiO_2 et d'obtenir une absorption de la lumière dans le visible (coloration jaune).

Toutefois, les espèces situées au voisinage de la surface sont éliminables par un traitement en milieu acide ou une oxydation à 350 °C. Dans ces conditions, seul l'azote au cœur des particules sera en partie conservé, permettant d'obtenir des couches ayant une activité photocatalytique 20 fois plus importante que les couches de référence sous irradiation à 390 nm. Cependant, une limitation des systèmes photocatalytiques à base de N- TiO_2 est la stabilité de l'azote dans le cristal. En effet, nous avons observé que le pouvoir oxydant de TiO_2 est suffisamment fort pour éliminer les espèces apparues lors de la nitruration. Par conséquent, l'absorption de la couche, ainsi que son activité photocatalytique vont diminuer au cours du temps. Il sera donc nécessaire à terme de déterminer la valeur seuil pour le nombre de photons absorbé avant que l'absorption de la couche ne soit trop faible pour donner une activité photocatalytique significative.

Bibliographie

1. N. Chino, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 87, 15-22
2. N.C. Saha, H.G. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 72, 3072-3079
3. S. Livraghi, A. Votta, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Commun.*, **2005**, 498-500
4. S. Livraghi, M. R. Chierotti, E. Giamello, G. Magnacca, M. C. Paganini, G. Cappelletti, C. L. Bianchi, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 17244-17252

5. Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, A.Y. Nosaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2005**, 6, 143-148
6. Y. Wang, C. Feng, Z. Jin, J. Zhang, J. Yang, S. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 260, 1-3

Chapitre 5

Hétérostructures WO_3/TiO_2

Nous venons de voir que le principe du dopage est basé sur la formation de défauts qui seront à l'origine de l'absorption dans le visible mais pourront également agir comme centres de recombinaison et limiter l'activité photocatalytique. Une approche alternative est d'associer TiO_2 à un composé absorbant aux longueurs d'onde du visible et capable de transférer son excitation à TiO_2 . Suivant ce principe, des cellules solaires photoélectrochimiques ont été développées par Graetzel [1] en utilisant un colorant organique pour absorber l'irradiation visible et transférer ensuite l'électron photogénéré à TiO_2 . Cette solution n'est pas applicable dans notre cas. En effet, nous avons vu, lors de la description des tests photocatalytiques (chapitre 1) que la photosensibilisation mène à la dégradation du colorant. Le système ne serait donc pas durable. De plus, la photodégradation est beaucoup plus rapide lorsqu'elle met en jeu les trous photogénérés dans TiO_2 , plutôt que les électrons.

Toutefois, ce concept peut être étendu en associant TiO_2 à un semi-conducteur absorbant dans le visible. Nous en avons vu un exemple au chapitre 2 : le cobroyage de poudres de TiO_2 et de Bi_2O_3 permet d'obtenir une activité photocatalytique sous des irradiations centrées à 390 nm. Des tests en phase liquide nous ont également permis de détecter une activité photocatalytique à 470 nm.

Plus généralement, l'augmentation de l'activité photocatalytique qui peut être observée en associant TiO_2 à un autre composé résulte soit d'effets de séparation de charges, l'électron photogénéré dans TiO_2 étant transféré sur le composé associé, soit de l'absorption de ce composé qui transfère alors son excitation à TiO_2 comme dans le cas des cellules solaires à colorant.

Le premier cas, qui permet d'augmenter l'activité photocatalytique dans le domaine d'absorption de TiO₂, a été largement étudié dans la littérature. Ainsi, une voie souvent décrite est la croissance de particules de métaux nobles, tels que Au [2, 3], Ag [4], Pt [5, 6] ou Pd [7] à la surface de TiO₂. L'élaboration des hétérostructures est basée sur l'imprégnation d'un sel métallique suivie d'une étape de calcination [2] ou de la photoréduction de ce sel sous irradiation UV [3-8]. Ces deux méthodes mènent à la formation d'îlots à la surface de TiO₂, comme illustré en Figure 5.1.

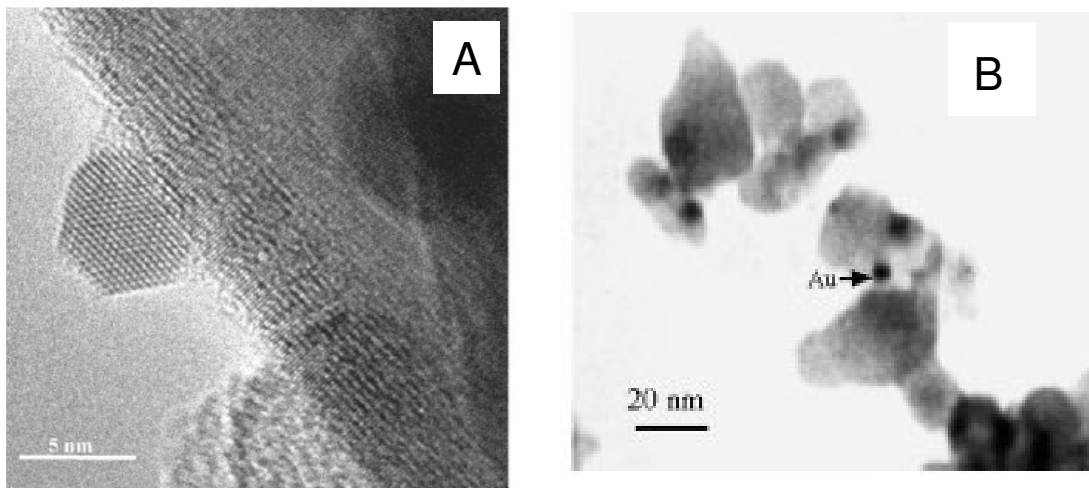


Figure 5.1 : Images de microscopie électronique en transmission montrant la formation d'un îlot d'or à la surface de TiO₂ P25 Degussa suite à l'imprégnation d'un sel d'or suivie (A) d'une calcination [2] et (B) de la photoréduction du sel [3].

Les électrons photogénérés dans TiO₂ vont alors être piégés par le métal, réduisant le taux de recombinaison avec les trous. Ceux-ci ont alors un temps de vie plus long, ce qui est favorable à la photocatalyse. Cependant, il semble que l'augmentation de l'activité soit dans ce cas au mieux d'un facteur 2, que ce soit dans le cas des hétérostructures TiO₂/métal (Au, Pd [2, 3, 9]) ou TiO₂/oxyde de métaux de transition à base de Fe, Ce, Mn [9] ou encore Zr, Sn et Al (essais réalisés dans le cadre de cette thèse par imprégnation des couches de référence suivie de calcinations). L'explication serait que, comme vu au chapitre 2 dans la discussion des mécanismes de la photocatalyse dans les films mésoporeux, le paramètre limitant est ici l'absorption de la lumière.

Le type d'hétérojonctions auquel nous allons nous intéresser dans ce chapitre, consiste à associer TiO₂ à un semi-conducteur absorbant dans le visible et capable de transférer son excitation à TiO₂.

5.1. Etat de l'art

Si les hétérostructures associant un colorant à TiO_2 ne semblent pas réalisables, il est probable que des composés comprenant un matériau oxydable tel que CdS ne soit pas intéressant. En effet, ce matériau serait probablement oxydé par TiO_2 , et donc l'hétérostructure dégradée. Par conséquent, il est préférable d'associer TiO_2 à un oxyde, de façon à garantir une grande stabilité.

5.1.1. Choix du semi-conducteur

Il existe deux restrictions principales quant au choix du matériau. D'une part, l'utilisation de TiO_2 comme photocatalyseur reposant sur le pouvoir oxydant de ses trous, l'énergie de la bande de valence du composé choisi doit être inférieure à celle de TiO_2 , afin que le trou généré dans le semi-conducteur puisse être transféré sur TiO_2 (Figure 5.2.B). D'autre part, pour obtenir une activité dans les longueurs d'onde du visible, l'énergie de bande interdite du semi-conducteur doit être inférieure à 3 eV. Une conséquence est que l'énergie de la bande de conduction de TiO_2 sera supérieure à celle du semi-conducteur, ce qui permettra à TiO_2 de transférer l'électron photogénéré sous UV sur le composé associé, réduisant ainsi les recombinaisons dans TiO_2 et permettant une augmentation de l'activité dans cette gamme spectrale (Figure 5.2.A).

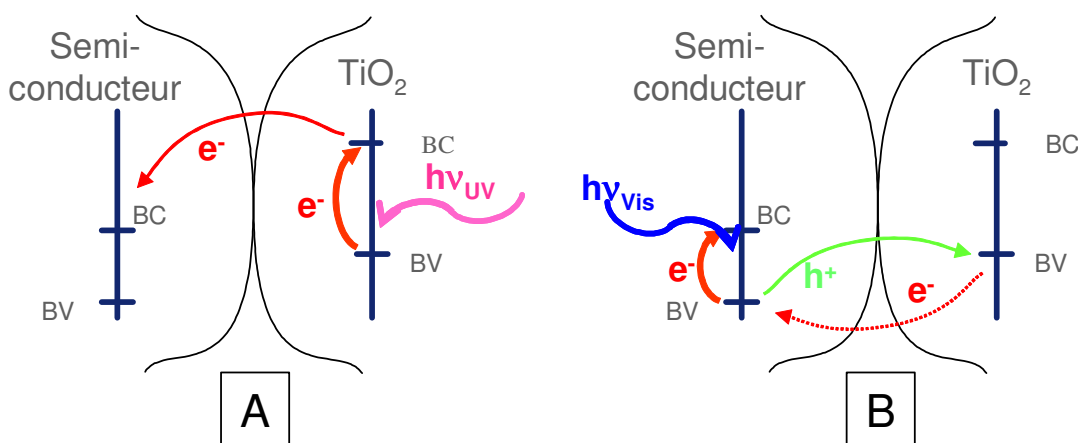


Figure 5.2 : Schéma de principe des transferts de porteurs de charges dans une hétérostructure TiO_2 /semi-conducteur appropriée. L'irradiation se fait sous UV (A) ou dans le visible (B).

Parmi les semi-conducteurs dont la littérature rapporte la position des bandes de valence et de conduction (Figure 5.3), seul WO_3 présente ces caractéristiques.

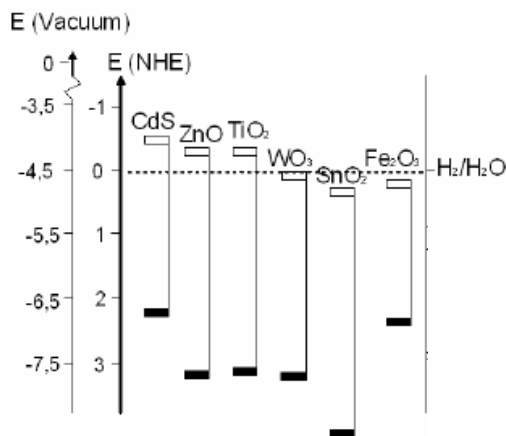


Figure 5.3 : Position en énergie des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH 1. Comparaison avec les couples rédox de l'eau (d'après [10]).

Toutefois, si WO₃ absorbe dans le visible (l'énergie de sa bande interdite est de 2,8 eV [11]), cette absorption est faible, car associée à une transition indirecte [12] (Figure 5.4). Cependant, si le transfert du trou depuis WO₃ vers TiO₂ est rapide, cette absorption limitée peut être suffisante pour induire une activité photocatalytique significative dans le visible.

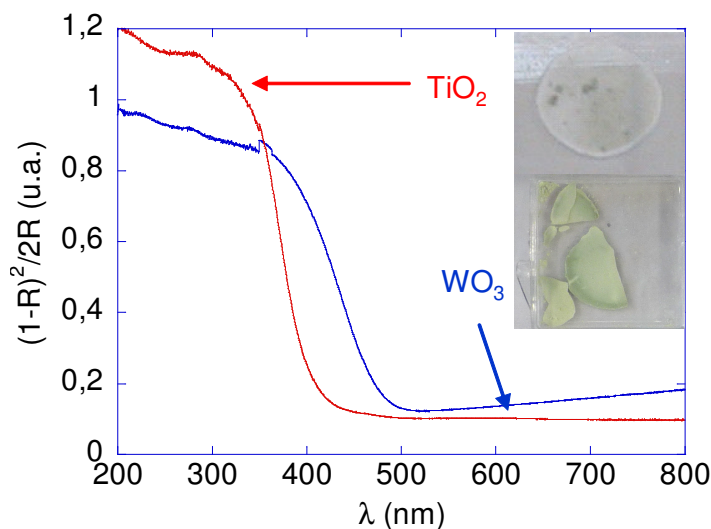


Figure 5.4 : Spectres de réflexion diffuse de poudres de TiO₂ et de WO₃. Des photographies de ces poudres sont présentées en encart.

5.1.2. Hétérostructures TiO₂ - WO₃

Si WO₃ remplit les principales conditions permettant d'obtenir une activité photocatalytique dans le visible, il est important de savoir quel type de microstructure sera

le plus efficace. La littérature propose différents types d'empilements : bicouches WO_3/TiO_2 [13] et TiO_2/WO_3 [14] ou des couches composites $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ [15]. Des équipes font également état de poudres cobroyées [16], de mélanges de nanoparticules [17], des germes de WO_3 à la surface de particules de TiO_2 [18] ou même des hétérostructures cœur – coquille $\text{TiO}_2@\text{WO}_3$ [19] ou $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$ [20]. Si la surface de contact entre les deux composés doit être la plus importante possible, il est préférable de conserver une surface libre de TiO_2 importante. En ce sens, les structures cœur – coquille $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$ ou les couches mixtes poreuses $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ apparaissent les plus intéressantes.

Les hétérostructures $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ ont originellement été étudiées pour leur caractère photochromique [21]. En effet, les bronzes de tungstène A_xWO_3 ($\text{A} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) sont connus pour avoir une forte absorption entre 600 et 1100 nm, avec un pic à 890 nm, associée aux ions W^{5+} [22]. Lors de l'irradiation sous UV d'un système $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$, l'électron photogénéré dans TiO_2 est transféré sur WO_3 , comme les positions des bandes de valence l'autorisent, conduisant à la réduction d'une fraction d'ions W^{6+} en W^{5+} et à la coloration bleue caractéristique des bronzes de tungstène. Cependant, moins WO_3 présente de défauts cristallins, plus ce bleuissement est lent et donc difficilement observable [23, 24].

Une autre méthode permettant de mettre en évidence le transfert d'électrons depuis TiO_2 vers WO_3 consiste à faire des mesures SPS (*Surface Photovoltage Spectroscopy*) sur des poudres. Cette technique, qui ne nécessite pas de contact ohmique, consiste à mesurer le potentiel de surface de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à une irradiation et de répéter ensuite ces mesures en imposant une différence de potentiel supplémentaire. La variation de potentiel observé est reliée à la quantité d'électrons participant au processus photovoltaïque à la longueur d'onde d'irradiation. Cependant, cette méthode n'a été rapportée dans la littérature que pour comparer qualitativement WO_3 et $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [17].

Pour étudier cette fois le transfert du trou photogénéré dans WO_3 vers TiO_2 , la seule méthode décrite dans la littérature est la photovoltamétrie [25]. Cette technique consiste à imposer une différence de potentiel à un empilement de couches déposées sur un substrat conducteur et à mesurer le courant au travers de l'empilement sous un flux lumineux. L'irradiation de multicouches WO_3/TiO_2 dans le visible doit permettre de détecter un courant plus important que dans le cas d'une couche unique de WO_3 ou de TiO_2 . Georgieva a pu observer sur des empilements épais (de l'ordre du micron pour chaque

couche) que le courant mesuré est plus important pour des jonctions acier/WO₃/TiO₂ que acier/WO₃, que l'irradiation soit réalisée sous UV ou dans le visible. Cependant, les empilements étudiés par cette équipe s'avèrent craquelés. Les résultats ne prouvent donc pas la possibilité d'un transfert de trou de WO₃ dans TiO₂, ou d'un transfert d'électron photogénéré dans TiO₂ vers WO₃. En effet, les deux composés possèdent une absorption significative dans l'UV et la lampe utilisée comme irradiation visible (Ralutec 9W/71) présente une faible composante dans les UV-A. Comme cette équipe ne compare pas ses résultats avec des données obtenues sans irradiation, ni avec des empilements acier/TiO₂, il n'est pas possible de déterminer précisément le nombre de paires électron-trou photogénérées, ni de déterminer si l'augmentation du courant observée est due à la présence de TiO₂ ou à l'association des deux matériaux.

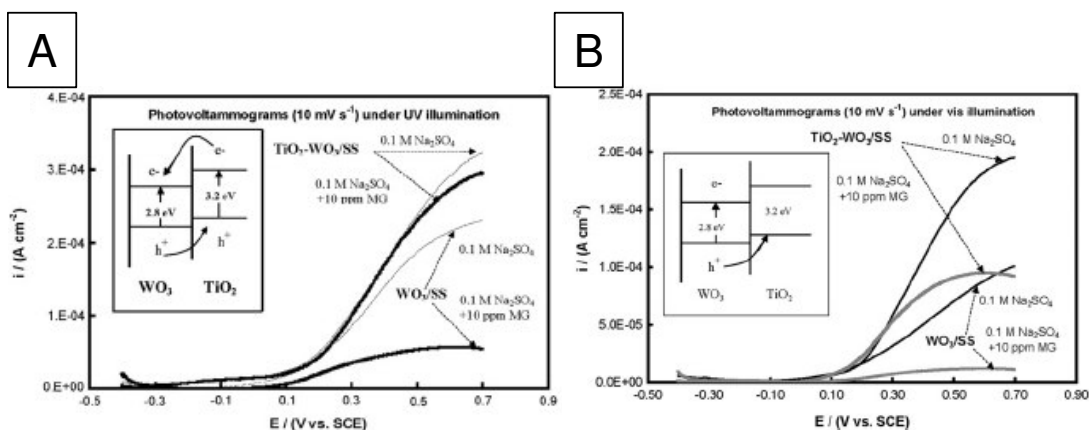


Figure 5.5 : Photovoltammogrammes d'empilements acier/WO₃ et acier/WO₃/TiO₂ en présence ou non de vert de malachite (MG) et sous irradiation UV (A) et visible (B) [25].

Georgieva a cherché à corréler ces résultats à des mesures d'activité photocatalytique (Figure 5.6). Il a notamment pu observer que le système TiO₂-WO₃ est plus efficace que WO₃ seul, que ce soit sous irradiation UV ou visible. Là encore, l'absence de mesures sur des couches de TiO₂ seul ne permet pas de conclure quant à l'origine de l'augmentation de l'activité photocatalytique.

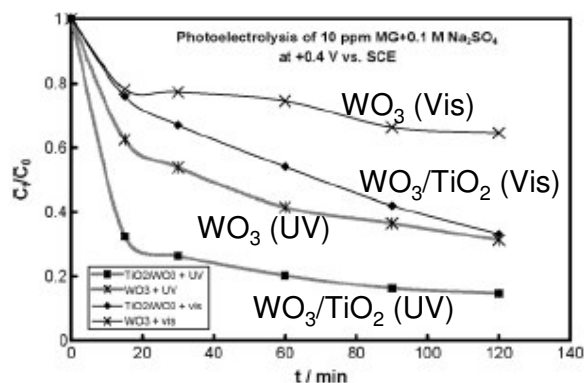


Figure 5.6 : Dégradation du vert de malachite sous irradiation UV ou visible par les empilements acier/WO₃ et acier/WO₃/TiO₂, sous un potentiel de 0,4V [25].

L'influence d'hétérostructures TiO₂/WO₃ sur l'activité photocatalytique a fait l'objet de nombreuses autres études. Ainsi, sur des composites constitués de nanoparticules de WO₃ ayant germé sur des colloïdes de TiO₂ (Figure 5.7.a), Chai *et al.* [18] ont mis en évidence une amélioration d'un facteur 10 de l'activité photocatalytique dans les longueurs d'onde du visible (Figure 5.7.b). La diminution de l'activité observée par cette équipe pour des rapports molaires WO₃/TiO₂ supérieurs à 10% est expliquée par une diminution de la surface de TiO₂ accessible à la pollution. Ainsi, dans le cas de nanoparticules, la configuration idéale serait une hétérostructure cœur-coquille, avec un cœur de WO₃ recouvert de TiO₂. Toutefois, une telle structure est difficile à obtenir. En effet, la synthèse de nanoparticules de WO₃ qui ne s'agrègent pas est complexe : si quelques équipes décrivent la préparation de tels colloïdes [11, 26, 27], ceux-ci sont stabilisés avec de l'acide oxalique, ce qui n'est pas compatible avec l'étape d'encapsulation par TiO₂. En effet, la croissance de la coquille de TiO₂ est généralement menée en milieu neutre [28, 29].

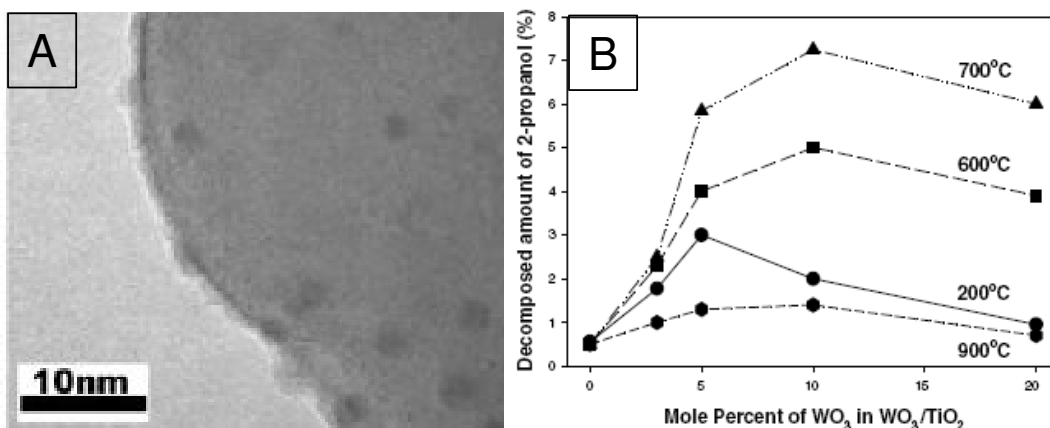


Figure 5.7 : (A) Images MET de nanoparticules de WO₃ à la surface de TiO₂ (rapport molaire WO₃/TiO₂ = 1/10). (B) Pourcentage de 2-propanol décomposé sous lumière visible (lampe UV et filtre coupant au-dessous de 400 nm) par des composites WO₃/TiO₂ de différents rapports molaires et pour différentes températures de recuit [18].

Pour s'approcher de ce type de microstructure, Smith [30] a déposé des nanofils de WO₃ recouverts de TiO₂ (Figure 5.8), et a observé une amélioration de l'activité photocatalytique d'un facteur deux sous UV lorsque WO₃ n'est pas cristallisé, probablement du fait d'une meilleure séparation des charges photogénérées dans TiO₂. Aucun test n'a été réalisé sous irradiation visible.

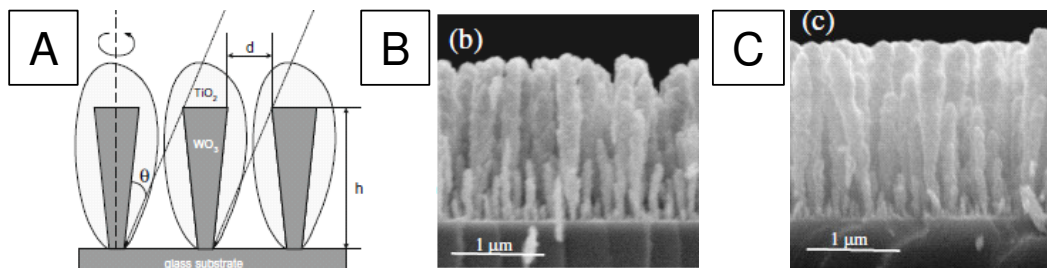


Figure 5.8 : (A) Représentation schématique des nanofils cœur-coquille WO₃@TiO₂ ; clichés MEB des nanofils de WO₃ avant (B) et après le dépôt de TiO₂ (C) [30].

Si Georgieva a étudié l'activité photocatalytique d'empilements WO₃/TiO₂, Pan [31] a pour sa part mis au point des couches mixtes WO₃-TiO₂ mésoporeuses présentant des pores d'environ 3 nm de diamètre. Cependant, cet auteur attribue l'augmentation de l'activité photocatalytique sous UV à une augmentation de l'acidité de surface. Aux fortes teneurs en WO₃, cet oxyde limiterait la cristallisation de TiO₂ en anatase au profit de la phase brookite, ce qui conduirait à une diminution de l'activité photocatalytique. Aucun test photocatalytique dans le visible n'a été mené sur ces couches.

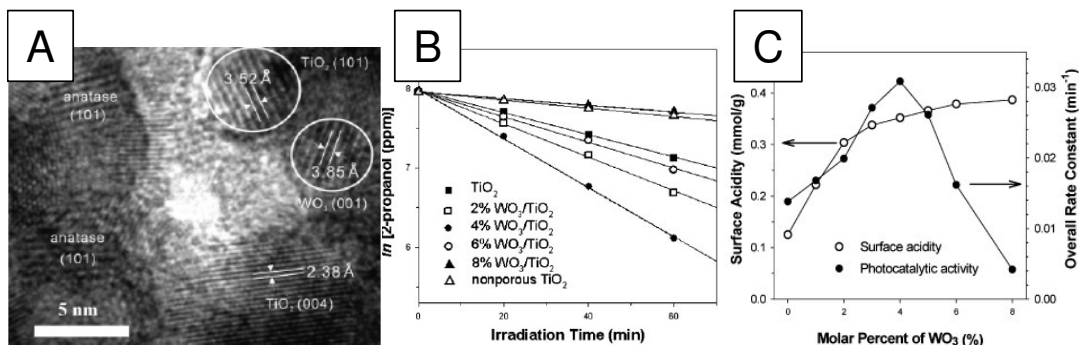


Figure 5.9 : (A) Image MET d'une couche mixte mésoporeuse pour un rapport molaire $\text{WO}_3/\text{TiO}_2 = 6\%$ mol calcinée à 500°C ; (B) dégradation sous UV du 2-propanol pour différents rapports molaires en WO_3 ; (C) évolution de l'acidité de surface et de l'activité photocatalytique en fonction du rapport WO_3/TiO_2 [31].

5.1.3. Conclusions

Si associer TiO_2 à un semi-conducteur absorbant dans le visible apparaît comme pertinent pour étendre la photocatalyse dans le domaine visible, les conditions nécessaires à l'obtention d'une activité significative restreignent le nombre de candidats possibles. **Ainsi, parmi les matériaux référencés dans la littérature, seul WO_3 possède un gap inférieur à 3 eV et une bande de valence plus basse en énergie que celle de TiO_2 .**

Par ailleurs, si le transfert d'électrons depuis TiO_2 vers WO_3 est facilement détectable grâce à l'effet photochrome de l'hétérostructure, le transfert du trou photogénéré dans WO_3 vers TiO_2 est lui plus difficile à mettre en évidence. Seul un exemple de mesures de photovoltamétrie est rapporté dans la littérature sur des empilements acier/ WO_3 et acier/ WO_3/TiO_2 . Aucun échantillon acier/ TiO_2 n'a été étudié pour comparaison. Par ailleurs, la couche de TiO_2 déposée sur WO_3 s'est avérée craquelée, laissant apparaître la sous-couche. Il subsiste donc un doute quant à la réalité de ce transfert. Toutefois, les résultats des tests photocatalytiques décrits dans la littérature montrent que des hétérostructures $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ révèlent une activité photocatalytique significative dans le visible.

5.2. Elaboration de bicouches WO_3/TiO_2

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons synthétisé plusieurs types d'hétérostructures : des empilements, des films mixtes, des poudres cobroyées ainsi que des nanoparticules de WO_3 ayant germé sur des colloïdes de TiO_2 . Toutefois, nous ne détaillerons dans ce chapitre que les résultats obtenus sur des empilements WO_3/TiO_2 . En

effet, seul ce type d'échantillon nous permettra ensuite de caractériser à la fois les transferts de charge et l'activité photocatalytique des échantillons. Les études préliminaires menées sur les autres types d'hétérostructures nous ont seulement permis d'observer un effet photochrome sous irradiation UV.

5.2.1. Protocole de dépôt

Les empilements ont été réalisés sur des substrats de verre recouverts d'une couche conductrice d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) déposée à Saint-Gobain Recherche, en prévision des mesures de photovoltamétrie. Comme nous venons de le voir, il est important que la couche supérieure soit la couche de TiO₂, et que la couche inférieure soit WO₃. Cette dernière couche a été déposée, selon les échantillons, par magnétron (par D. Nicolas, du service Couches Minces de Saint-Gobain Recherche) ou par voie sol-gel. Dans ce dernier cas, le protocole consiste en la dissolution de chlorure de tungstène WCl₆ dans de l'éthanol pour former W(OEt)₆, puis en l'ajout d'acétate d'éthyle afin de stabiliser le composé. Ce sol est ensuite déposé par centrifugation sur les substrats d'ITO (détails en annexe 9).

Les couches de TiO₂ ont elles été élaborées par voie sol-gel, à partir de butoxyde de titane Ti(Obu)₄. Ce précurseur est dans un premier temps dilué dans un mélange butanol – acide acétique afin de le stabiliser. Puis l'hydrolyse est initiée par l'ajout d'un mélange eau/éthanol, à 50°C, avant de déposer ce sol par centrifugation (détails en annexe 10).

Selon les empilements, un premier traitement thermique est fait après dépôt de la couche de WO₃. Par contre, tous les dépôts de TiO₂ sont suivis d'un recuit final sous air, généralement à 550 °C.

5.2.2. Caractérisation des couches

L'épaisseur, l'absorption, ainsi que l'état cristallin des couches ont tout d'abord été caractérisés. Les couches de TiO₂ ont une épaisseur de près de 120 nm, déterminée par ellipsométrie et mesurée plus directement par microscopie électronique à balayage. Cette épaisseur ne varie pas en fonction de la température de recuit. En effet, les spectres d'absorption UV-Visible réalisés sur ces empilements montrent des franges d'épaisseur dont les périodicités sont identiques. Les spectres des couches de WO₃ sol-gel (épaisseur d'environ 340 nm) révèlent une importante augmentation de l'absorption lorsque le

traitement thermique est réalisé au dessus de 550 °C (Figure 5.10). Pour les couches de TiO_2 , par contre, aucune modification n'est observée après recuit, jusqu'à 590 °C.

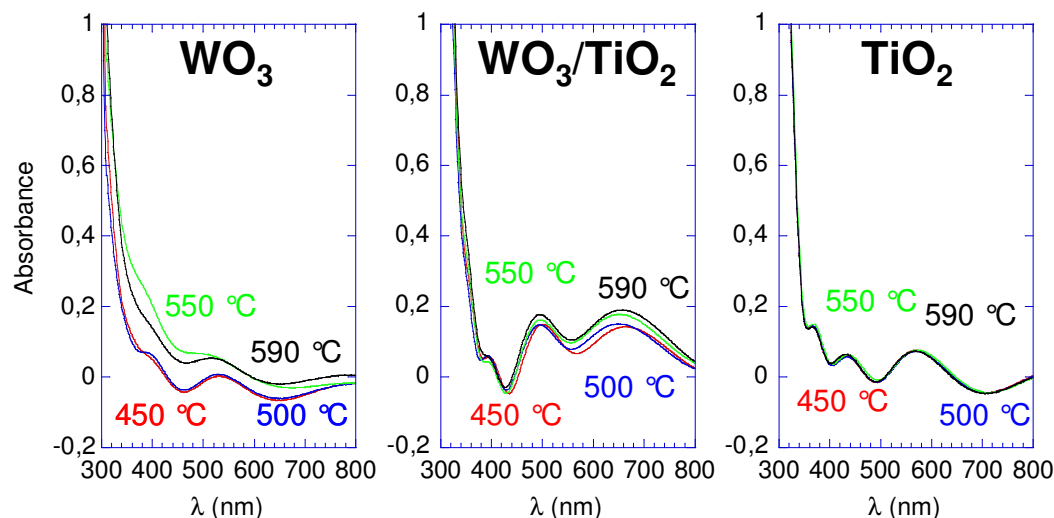


Figure 5.10 : Absorbance des couches de WO_3 (sol-gel), WO_3 (sol-gel)/ TiO_2 et TiO_2 recuites 2 h sous air à 450 °C, 500 °C, 550 °C et 590 °C. Les contributions du substrat de verre et de la couche d'ITO ont été soustraites.

L'évolution de l'absorption après recuit peut être reliée à l'état cristallin des couches. En effet, le diffractogramme d'une couche de WO_3 après dépôt nous montre que celle-ci n'est pas cristallisée (Figure 5.11). WO_3 cristallise entre 450 °C et 500 °C. Cependant, il est difficile d'indexer le diffractogramme de l'échantillon recuit à 500 °C. En effet, les intensités relatives des pics à 23,1°, 23,8° et 24,2° ne correspondent ni à la phase monoclinique de symétrie $\text{P}21/n$ (fiche JCPDS 43-1035), ni à la phase orthorhombique Pbcn (fiche JCPDS 20-1324), ni même à un mélange de ces deux phases. Ceci pourrait être dû à un effet de texture ou à la stabilisation d'une phase cubique centrée (fiche JCPDS 46-1096).

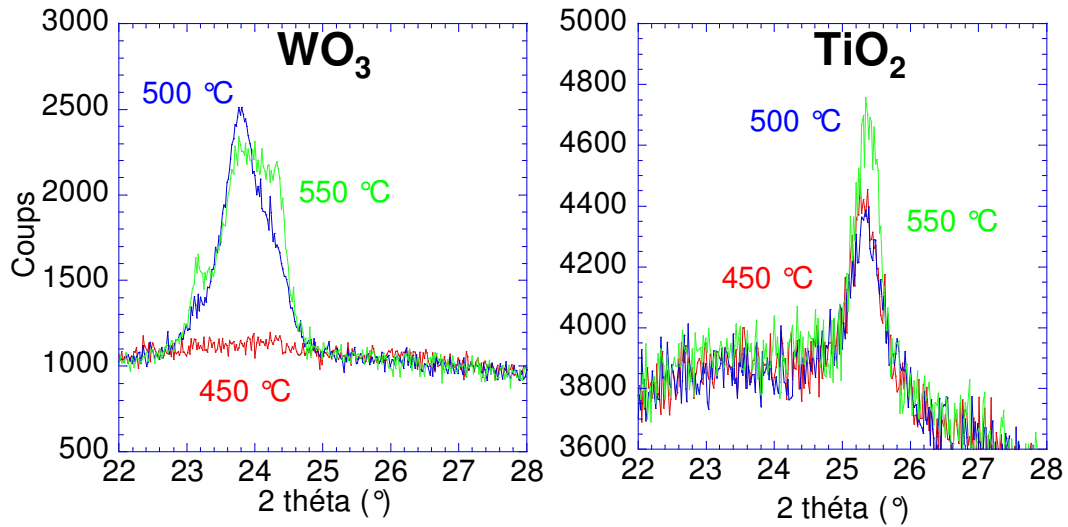


Figure 5.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X (Cu K α_1 , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) de couches de WO₃ et de TiO₂ recuites 2 h à 450 °C, 500 °C, 550 °C et 590 °C. Ces mesures ont été réalisées sur des couches d'environ 750 nm pour WO₃ et 300 nm pour TiO₂.

Par ailleurs, nous avons observé que le recuit à 550 °C de couches d'épaisseurs différentes conduit à des intensités relatives différentes pour les raies caractéristiques à 23,1°, 23,8° et 24,2°. Il est donc probable que pour les empilements moins épais que nous étudierons ensuite, les températures de formation et le poids relatif des différentes phases soient modifiés. De plus, un recuit à 590 °C des couches de WO₃ sol-gel conduit à l'apparition de nouveaux pics de diffraction, probablement dus à une interdiffusion entre ITO et WO₃.

Les résultats obtenus sur le WO₃ massif montrent une transition structurale continue de 350 °C à 720 °C entre la phase monoclinique P21/n et la phase orthorhombique Pbcn [32]. L'absorption de cette dernière est annoncée comme plus importante que celle de la phase monoclinique P21/n [32]. Par conséquent, nous pourrions attribuer sur la Figure 5.10 :

- l'augmentation de l'absorption au-delà de 500 °C à une proportion croissante en phase orthorhombique ;
- la diminution observée à 590 °C à l'interdiffusion avec le substrat.

Par contre, les couches de TiO₂ sont cristallisées sous forme anatase dès 450 °C. Pour des températures de recuit plus élevées, nous n'observons qu'une augmentation de la longueur de cohérence des domaines cristallins, ce qui se traduit sur la Figure 5.11 par un affinement des pics de diffraction. Ceci est conforté par les mesures optiques qui ne montrent aucune modification de l'absorption entre 450 °C et 590 °C.

Dans le cas des empilements WO₃/TiO₂, comme la couche supérieure est constituée de TiO₂, un recuit final au-delà de 450 °C sera suffisant afin d'obtenir une surface de type anatase, qui est nécessaire pour la photocatalyse. Nous n'avons jamais détecté de formation d'un composé mixte W_xTi_{1-x}O₂ après recuit des bicouches, ce qui est en accord avec les résultats d'autres équipes [33, 34].

5.2.3. Caractérisation des transferts électroniques dans les jonctions par photovoltamétrie

Si le photochromisme associé au transfert d'électrons de TiO₂ vers WO₃ a été observé sous UV sur les différents types d'hétérostructures élaborées au cours de cette thèse, il est difficile à mettre en évidence sur les empilements. En effet, la faible quantité de WO₃ déposée et l'éventuelle cristallisation de celui-ci ne permettent pas de détecter une coloration. De ce fait, nous avons utilisé la voltamétrie pour étudier de façon plus systématique les transferts des électrons et des trous dans les empilements ITO/WO₃/TiO₂.

5.2.3.1. Dispositif expérimental

Le principe de la mesure consiste à mettre en contact la face supérieure de l'empilement et une solution saline (Figure 5.12). Une tension est ensuite imposée entre l'électrolyte et l'empilement *via* l'électrode de référence. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail (l'empilement) et la contre électrode. Sous irradiation, le courant augmente. La contribution additionnelle correspond au courant photogénéré dans l'empilement. Ainsi, la comparaison des mesures de courant réalisées dans le noir et sous irradiation permet d'accéder de manière quantitative au nombre de porteurs photogénérés dans l'empilement et qui ne se recombinent pas.

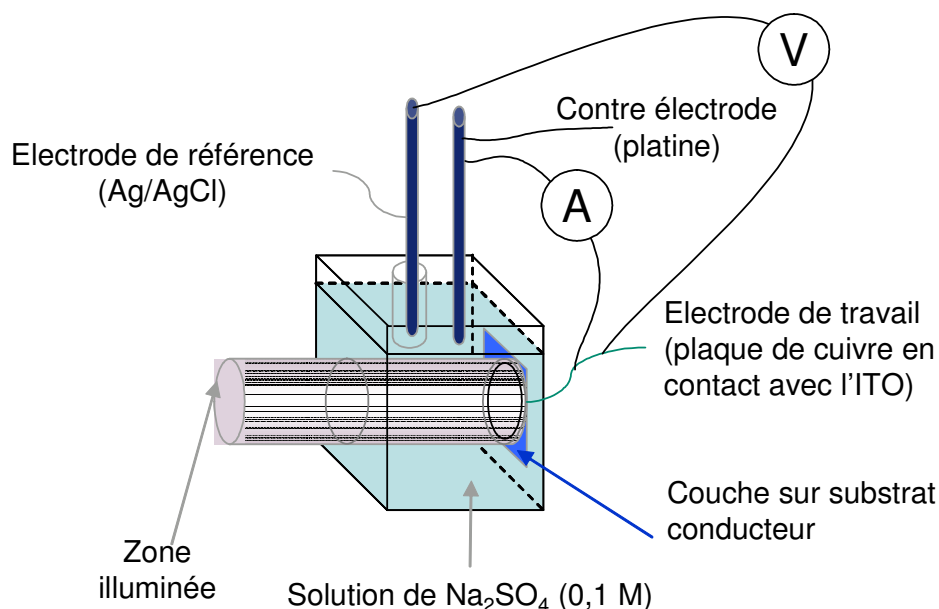


Figure 5.12 : Schéma de principe du montage de photovoltamétrie. Le contact entre l'électrode de travail et l'ITO est un simple contact mécanique.

5.2.3.2. Principe de mesure

Nous avons observé que la réalisation de plusieurs mesures consécutives sur un même échantillon ne conduit pas à des données superposables. Une explication est que la nature de la surface évolue pendant un cycle. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons choisi d'irradier le film par intermittence, en coupant le faisceau lumineux à intervalles réguliers. Ainsi, les courbes obtenues font apparaître des créneaux à chaque changement d'irradiation. La hauteur de ces créneaux correspond directement au courant photogénéré au sein de l'empilement (Figure 5.13). Ces créneaux étant déformés par un effet capacitif, la vitesse de balayage en tension est fixée à 10 mV/s, de façon à atteindre un équilibre.

Ces mesures ont été réalisées pour des tensions croissantes et décroissantes. Les hauteurs de créneaux peuvent être différentes suivant le sens de balayage. Dans la suite, nous différencierons les données obtenues pour des tensions croissantes (traits) et décroissantes (pointillés).

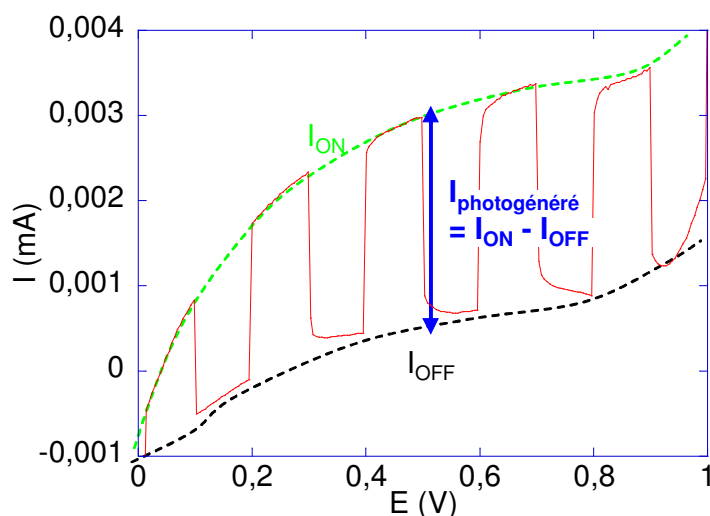


Figure 5.13 : Exemple de voltammogramme obtenu pour un empilement ITO/TiO_2 sous lumière hachée, dans le cas d'une irradiation UV (pic principal d'émission à 312 nm) et pour des tensions croissantes.

Suivant l'irradiation choisie, les transferts électroniques étudiés ne seront pas les mêmes d'après les spectres d'absorption rapportés à la Figure 5.14 :

- à 312 nm, TiO_2 absorbe plus de photons et génère plus de porteurs que WO_3 : le transfert d'électrons depuis TiO_2 vers WO_3 devrait être le processus majoritaire.
- à 390 nm, WO_3 absorbe plus de photons et photogénère plus de porteurs que TiO_2 : le transfert de trous depuis WO_3 vers TiO_2 devrait alors être dominant.

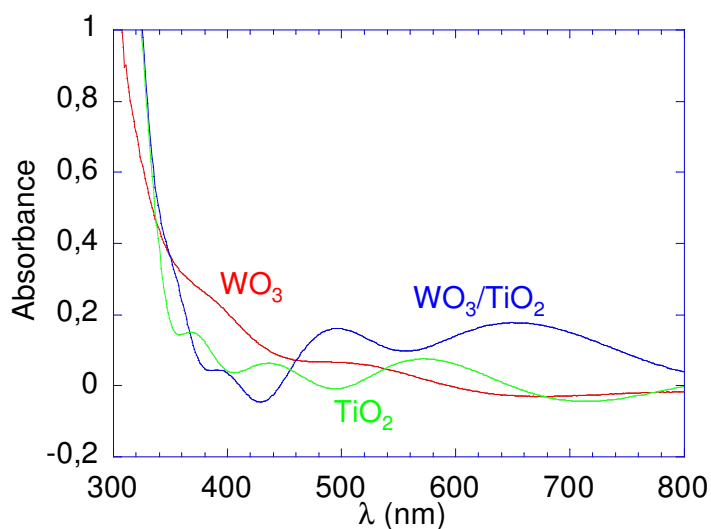


Figure 5.14 : Absorbance des couches de WO_3 , WO_3/TiO_2 et TiO_2 recuites sous air 2 h à 550 °C. Les contributions du substrat de verre et de la couche d'ITO ont été soustraites.

5.3. Etude de la jonction TiO₂ – WO₃

Afin d'étudier les empilements ITO/WO₃/TiO₂, il est nécessaire de caractériser dans un premier temps les propriétés de transport électronique de chaque couche : WO₃ et TiO₂.

5.3.1. Etude des empilements simples ITO/WO₃ et ITO/TiO₂

Nous avons donc étudié des empilements simples ITO/WO₃ et ITO/TiO₂ (Figure 5.15). Les couches de TiO₂ et de WO₃ ont été déposées par voie sol-gel, avec des épaisseurs respectives de 120 nm et 340 nm.

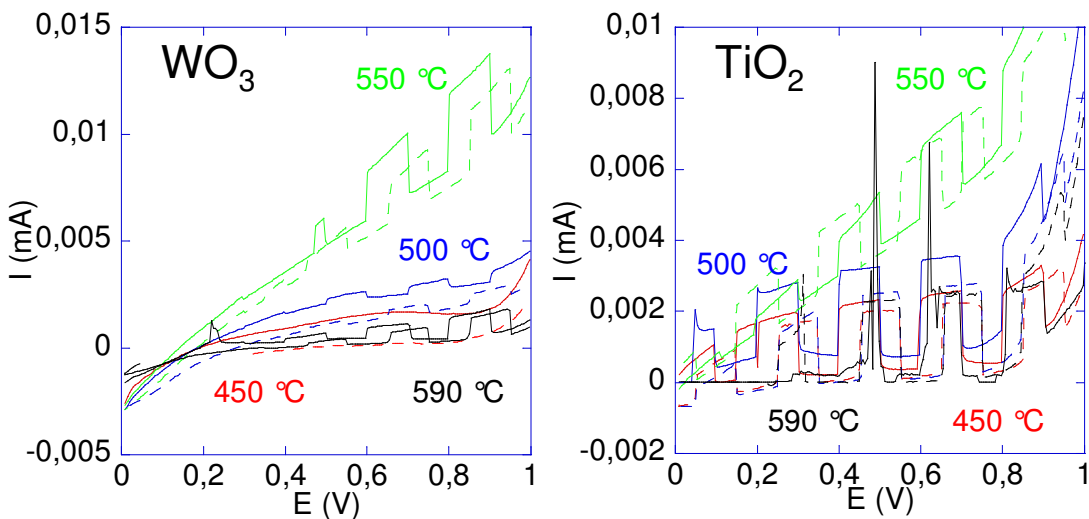


Figure 5.15 : Voltamogrammes obtenus sous irradiation à 312 nm au sein d'empilements ITO/WO₃ et ITO/TiO₂ recuits à 450 °C, 500 °C, 550 °C, 590 °C. Les traits représentent les courants mesurés pour des tensions croissantes, les pointillés pour des tensions décroissantes.

Les valeurs de courant photogénéré sous irradiation à 312 nm dans des couches de WO₃ et de TiO₂ sont reportées en Figure 5.16.A et B respectivement. Ces courbes mettent en évidence l'influence de la température de recuit. Elles montrent que le photocourant généré dans les couches de WO₃ recuites à 450 °C et 500 °C est très faible. Des recuits à plus haute température permettent d'augmenter fortement le photocourant, qui est alors proportionnel à la tension appliquée. Ceci s'explique par une meilleure séparation des charges photogénérées dans WO₃ : plus la tension est forte, plus les charges seront séparées facilement. L'augmentation du photocourant doit être reliée à la cristallisation de WO₃ qui intervient vers 500 °C, comme indiqué au paragraphe 5.2.2. Ainsi, une condition nécessaire pour que WO₃ puisse photogénérer un courant est qu'il soit cristallisé.

De plus, le courant photogénéré est plus important pour l'empilement recuit à 550 °C que pour celui recuit à 590 °C, ce qui est en accord avec la diminution de l'absorption à 312 nm observée au-delà de 550 °C (Figure 5.10). Comme discuté précédemment, celle-ci pourrait être liée à l'interdiffusion entre les couches de WO_3 et d'ITO. Toutefois, Xin *et al.* ont observé que si l'absorption de la phase monoclinique P21/n est plus faible que celle de la phase orthorhombique [32], l'activité photocatalytique d'un mélange de ces deux phases est moins importante que celle de WO_3 monoclinique, ce qui met en évidence un taux de recombinaison plus élevé dans la phase orthorhombique ou à l'interface entre les deux phases. Dans notre cas, il est probable que la couche recuite à 590 °C présente une proportion de phase orthorhombique plus importante que le film recuit à 550 °C, conduisant à une réduction du nombre de paires électron-trou photogénérées, et donc du courant mesuré. Pour éliminer la possibilité d'une influence déterminante de l'interdiffusion entre WO_3 et ITO, il sera nécessaire de reproduire l'expérience sur un substrat conducteur inerte vis-à-vis de la couche de WO_3 .

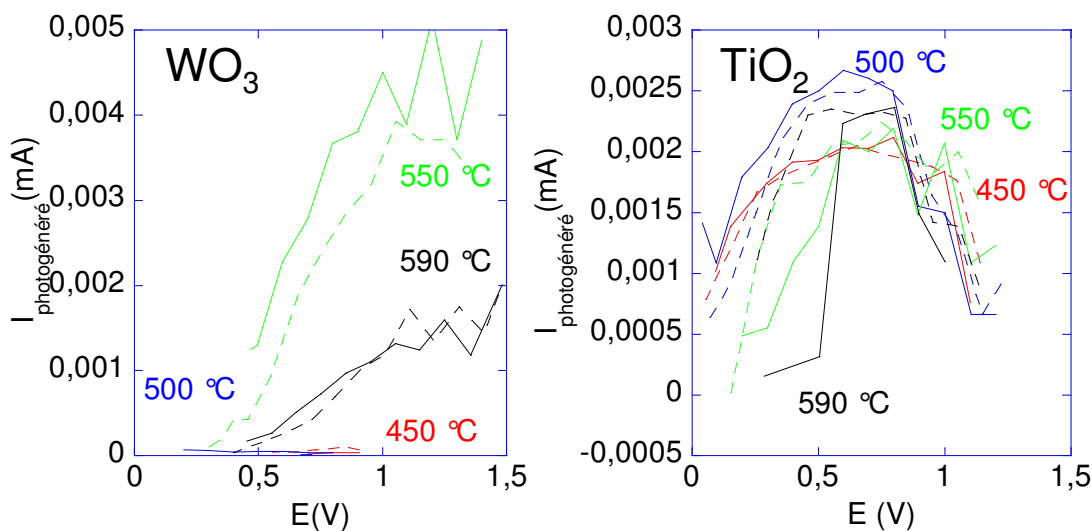


Figure 5.16 : Courants photogénérés par les empilements ITO/WO_3 et ITO/TiO_2 recuits à 450 °C, 500 °C, 550 °C, 590 °C, sous irradiation à 312 nm. Les traits représentent les photocourants mesurés pour des tensions croissantes, les pointillés pour des tensions décroissantes.

Dans le cas des couches de TiO_2 , les courants photogénérés sont similaires quelle que soit la température de recuit, ce qui rejoint les résultats des mesures d'absorption (Figure 5.10). L'augmentation de la longueur de cohérence entre 500 °C et 550 °C n'a quasiment aucune influence sur la valeur du photocourant, ce qui suggère que la concentration en centres de recombinaison est faible dès 500 °C.

Le même type de comportement est observé sous une irradiation à 390 nm (Figure 5.17), à la fois pour TiO₂ et WO₃. Pour ce dernier, le photocourant est de nouveau une fonction de la tension appliquée. Les valeurs de courant sont toutefois plus élevées, ce qui doit être relié à la différence de puissance entre les sources utilisées puisque l'absorption de WO₃ est plus faible à 390 nm.

Comme à 312 nm, nous observons que le courant généré dans WO₃ à 390 nm est plus faible après un recuit à 590 °C qu'à 550 °C. Ceci reflète une séparation de charge moins efficace, et donc un taux de recombinaison plus élevé du fait de la présence d'une plus grande quantité de phase orthorhombique et/ou à l'interdiffusion d'indium ou d'étain dans la couche. De ce fait, les empilements ITO/WO₃/TiO₂ devront être recuit à 550 °C de façon à se placer dans les conditions où le nombre de paires électron-trou généré sous irradiation est maximum.

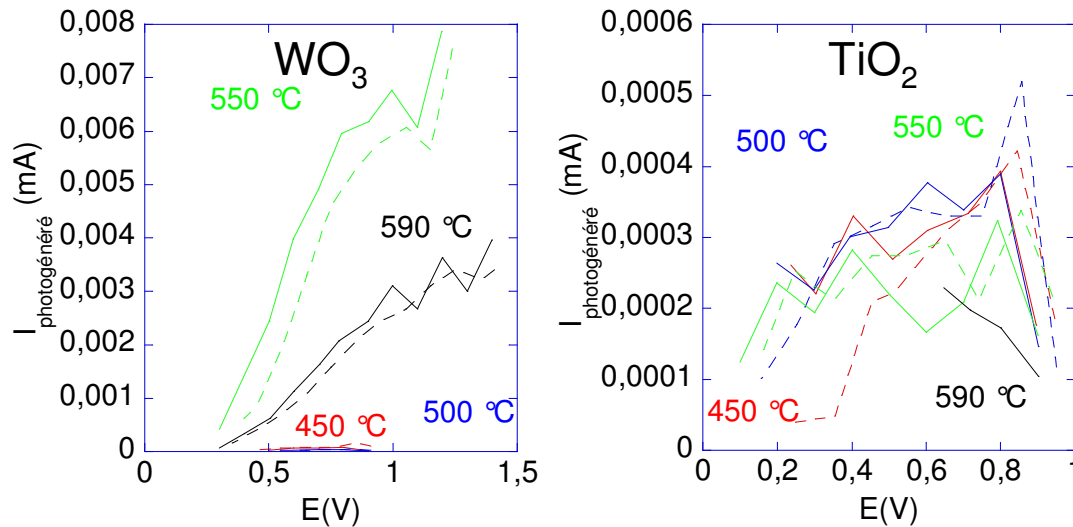


Figure 5.17 : Courants photogénérés dans les empilements ITO/WO₃ et ITO/TiO₂ recuits à 450 °C, 500 °C, 550 °C, 590 °C sous irradiation à 390 nm. Les traits représentent les courants photogénérés mesurés pour des tensions croissantes, les pointillés pour des tensions décroissantes. Les courbes ne sont pas normalisées en fonction du nombre de photons incidents. Elles ne permettent donc pas une comparaison directe avec le cas d'une irradiation à 312 nm.

Enfin, en comparant les courants photogénérés mesurés sur les figures 5.16 et 5.17, nous observons qu'à 312 nm, ils sont du même ordre de grandeur dans WO₃ et dans TiO₂, d'environ 2 μ A. Par contre, sous irradiation à 390 nm, WO₃ conduit à un photocourant environ dix fois plus important que celui généré dans TiO₂ alors que la couche n'est que trois fois plus épaisse. Par conséquent, les mesures de voltamétrie sur des empilements ITO/WO₃/TiO₂ vont permettre :

- à 312 nm : l'observation simultanée des transferts d'électrons depuis TiO_2 vers WO_3 et de trous depuis WO_3 vers TiO_2 .
- à 390 nm : l'observation du mécanisme dominant, c'est-à-dire le transfert de trous depuis WO_3 vers TiO_2 .

5.3.2. Etude des hétérojonctions $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

Des mesures de voltamétrie ont été réalisées sous irradiation à 312 nm et 390 nm sur des empilements ITO/WO_3 (sol-gel)/ TiO_2 recuits entre 450 °C et 590 °C (Figure 5.18). La détection de photocourants met en évidence l'existence de transferts électroniques entre les couches de TiO_2 et de WO_3 .

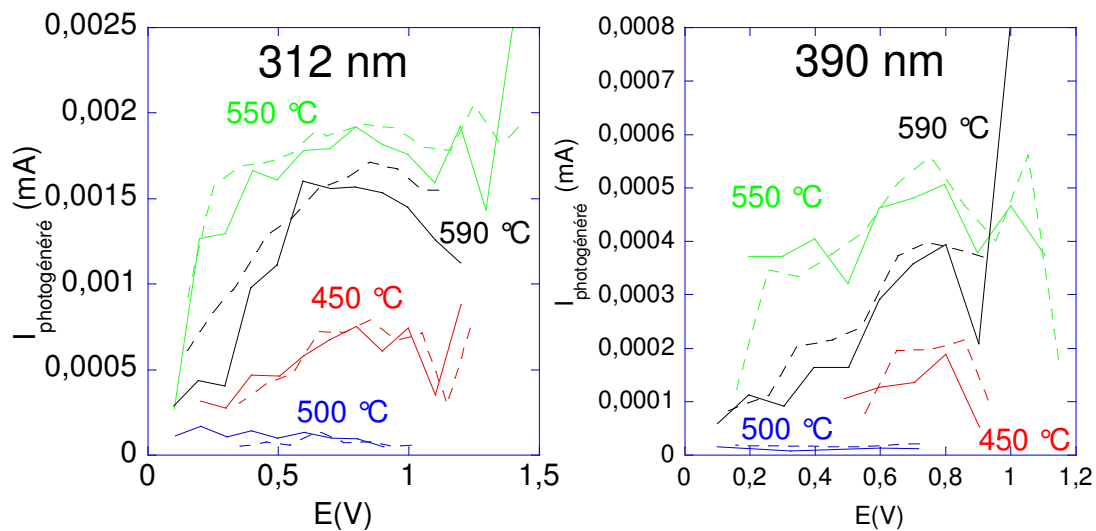


Figure 5.18 : Courants photogénérés au sein d'empilements $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ recuits à 450 °C, 500 °C, 550 °C, 590 °C sous irradiation à 312 nm et 390 nm. Les traits représentent les courants photogénérés pour des tensions croissantes, les pointillés pour des tensions décroissantes.

Nous observons bien qu'à 450 °C et 500 °C, les courants mesurés sont faibles, du fait que la cristallisation de la couche de WO_3 est peu avancée à ces températures. Dans ce cas, le courant existant n'est dû qu'à la seule contribution de TiO_2 . Il est toutefois difficile d'expliquer pourquoi le courant est plus fort après un recuit à 450 °C qu'à 500 °C.

Nous allons désormais nous focaliser sur les empilements traités à 550 °C et 590 °C, pour lesquels à la fois TiO_2 et WO_3 sont cristallisés. Pour de faibles tensions appliquées (typiquement, inférieure à 0,5 V), le courant photogénéré au travers d'empilements ITO/TiO_2 est environ 5 fois plus important que celui associé aux jonctions ITO/WO_3 . Par conséquent, il devrait constituer la contribution majoritaire dans les hétérostructures

ITO/WO₃/TiO₂. La faible différence entre les valeurs obtenues pour TiO₂ seul ou WO₃/TiO₂ semble confirmer cette hypothèse. Ceci montre également la capacité d'un transfert d'électrons photogénérés de TiO₂ vers WO₃.

De la même façon, à 390 nm, la comparaison des courbes de la Figure 5.17 montre que le courant photogénéré dans WO₃ est beaucoup plus important que celui induit dans TiO₂. Dans ce cas, comme le photocourant mesuré dans l'hétérostructure ITO/WO₃/TiO₂ est plus important que celui photogénéré dans TiO₂ seul, c'est cette fois **le transfert des trous photogénérés de WO₃ vers TiO₂ qui est mis en évidence**.

Toutefois, la valeur du courant mesuré à 390 nm dans un empilement ITO/WO₃/TiO₂ est près de 10 fois plus faible que le courant généré dans WO₃ seul (Figure 5.19). Ceci prouve que la couche de TiO₂ est homogène et qu'il n'y a pas de contact direct entre WO₃ et l'électrolyte, contrairement aux résultats rapportés par Georgieva [25]. Cependant, dans le cas d'une jonction idéale entre TiO₂ et WO₃, le courant photogénéré par l'empilement devrait être au moins égal à la somme des courants générés dans TiO₂ et dans WO₃. Il est donc nécessaire de prendre en compte un second paramètre, qui est la qualité de la jonction entre les semi-conducteurs.

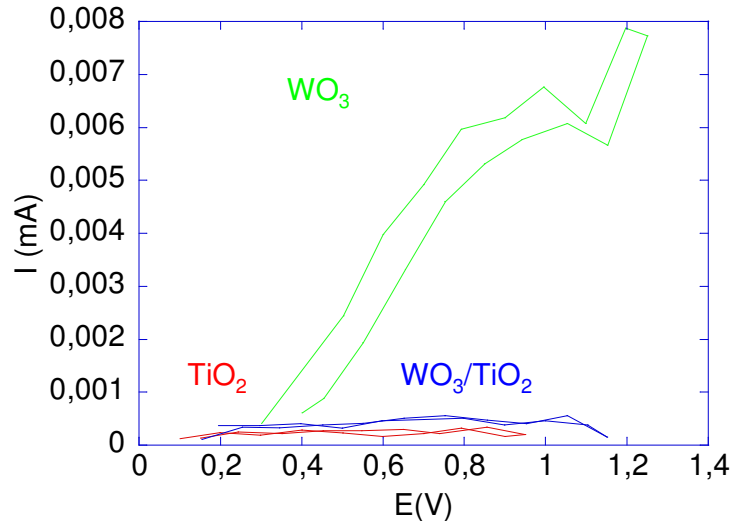


Figure 5.19 : Courants photogénérés dans des empilements ITO/TiO₂, ITO/WO₃/TiO₂ et ITO/WO₃ recuits à 550 °C sous irradiation à 390 nm.

5.3.3. Analyse de la jonction entre TiO₂ et WO₃

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le nombre de paires électron-trou dépend:

- du flux lumineux à la longueur d'onde λ : $\Phi(\lambda)$;

- du coefficient d'absorption à cette même longueur d'onde : $\alpha(\lambda)$;
- du rendement η , qui est le rapport entre le nombre de paires électron-trou générées et le nombre de photons absorbés.

Dans le cas des hétérostructures, deux autres paramètres doivent être introduits : des fonctions dépendant de l'interface entre la couche étudiée et l'électrolyte ou l'électrode de travail $f(C_{couche \rightarrow electrolyte}^{h+})$ ou $f(C_{couche \rightarrow ITO}^{e-})$. Ces fonctions valent 1 si les porteurs traversent tous la jonction, et 0 s'ils restent bloqués.

Par conséquent, pour une couche, le photocourant peut s'exprimer suivant l'équation :

$$I(\lambda) = \Phi(\lambda) \alpha(\lambda) \eta \cdot f(C_{couche \rightarrow electrolyte}^{h+}) f(C_{couche \rightarrow ITO}^{e-})$$

Par extension, pour un empilement $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, l'expression du courant devient :

$$I_{\text{WO}_3/\text{TiO}_2}(\lambda) = \Phi(\lambda) \left(\begin{aligned} &\alpha_{\text{WO}_3}(\lambda) \eta_{\text{WO}_3} f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{ITO}}^{e-}) f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2}^{h+}) \cdot f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow electrolyte}^{h+}) \\ &+ \alpha_{\text{TiO}_2}(\lambda) \eta_{\text{TiO}_2} f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e-}) f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{ITO}}^{e-}) \cdot f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow electrolyte}^{h+}) \end{aligned} \right)$$

En faisant l'approximation que :

$$f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{ITO}}^{e-}) = f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{ITO}}^{e-})$$

$$\text{et } f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow electrolyte}^{h+}) = f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow electrolyte}^{h+})$$

Ceci revient à dire que les transferts à l'interface avec le métal ou l'électrolyte ne dépendent pas de la nature de la couche. Il s'en suit que $\alpha_{\text{WO}_3}(\lambda) \eta_{\text{WO}_3} f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{ITO}}^{e-}) f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow electrolyte}^{h+})$ peut être assimilé à $I_{\text{TiO}_2}(\lambda)$, le courant photogénéré au sein d'une couche simple de TiO_2 . De la même manière, $\alpha_{\text{TiO}_2}(\lambda) \eta_{\text{TiO}_2} f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{ITO}}^{e-}) f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow electrolyte}^{h+})$ peut être assimilé à $I_{\text{WO}_3}(\lambda)$. Le courant total devient alors :

$$I_{\text{WO}_3/\text{TiO}_2}(\lambda) = I_{\text{WO}_3}(\lambda) \cdot f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2}^{h+}) + I_{\text{TiO}_2}(\lambda) \cdot f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e-})$$

Ainsi, le courant photogénéré au sein de l'empilement WO_3/TiO_2 est exprimé en fonction des courants photogénérés dans les couches de TiO_2 et de WO_3 , ainsi que de deux fonctions représentant respectivement la capacité des trous et des électrons à traverser la jonction. Or, nous connaissons tous les courants, à deux longueurs d'onde : 312 nm et 390 nm. Ainsi, nous sommes en présence d'un système de deux équations à deux

inconnues. Par conséquent, nous pouvons tracer les fonctions $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ et $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ en fonction du potentiel imposé à l'empilement, et étudier de la sorte la qualité de la jonction en fonction des paramètres de dépôt ou de recuit.

5.3.3.1. Influence de la température de recuit

Les fonctions $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ et $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ obtenues pour les empilements étudiés dans les paragraphes précédents sont présentées en Figure 5.20. Ces courbes sont globalement constantes. Toutefois, nous observons une large dispersion des données due à l'incertitude de la mesure des courants photogénérés. Ces courbes montrent bien que le processus limitant est le transfert de trous de WO₃ vers TiO₂.

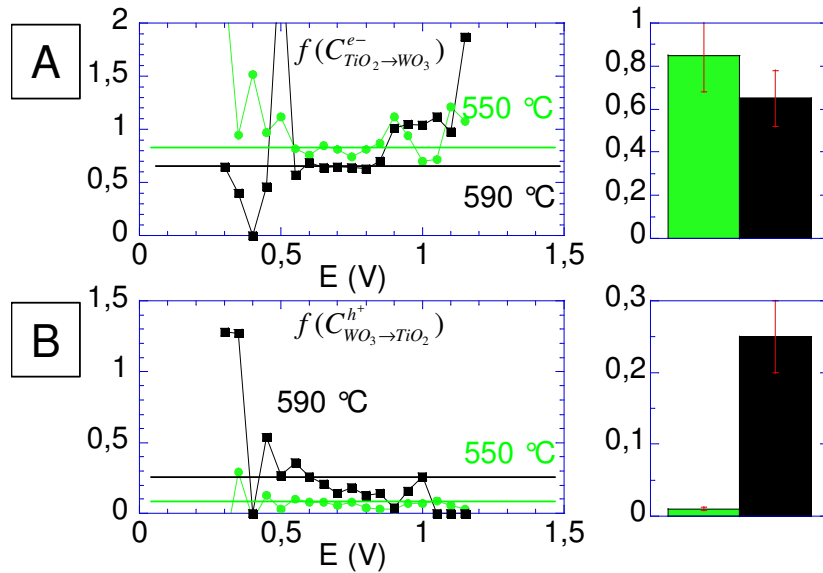


Figure 5.20 : Fonctions de transfert des électrons $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ (A) et des trous $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ (B) de la jonction WO₃/TiO₂ pour des empilements recuits à 550 °C et 590 °C.

Si l'augmentation de la température fait diminuer $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$, elle permet au contraire d'augmenter fortement $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$. La diminution de $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ pourrait être liée à la transition monoclinique $\rightarrow$ orthorhombique de la couche de WO₃, ou à la diffusion d'indium et/ou d'étain dans cette même couche. Inversement, l'augmentation de $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ peut être due à l'augmentation de la cristallinité de la couche de TiO₂ ou à une interface WO₃/TiO₂ de meilleure qualité. Par conséquent, l'activité photocatalytique

de l'empilement recuit à 550 °C devrait être la plus importante sous UV, et le système recuit à 590 °C devrait être le plus actif à 390 nm.

5.3.3.2. Influence de la qualité de la couche de WO_3

Nous venons de voir que la cristallinité de la couche de TiO_2 pouvait avoir une influence sur $f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2}^{h+})$. De la même façon, il est possible que la qualité de la couche de WO_3 soit un paramètre important. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les fonctions $f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2}^{h+})$ et $f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e-})$ sur des empilements $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ pour lesquels la couche de WO_3 a été déposée soit par voie sol-gel, soit par magnétron (par D. Nicolas, du Service Couches Minces de Saint-Gobain Recherche). Cette dernière couche de WO_3 , *a priori* plus dense que la couche déposée par voie sol-gel, a une épaisseur de 400 nm, contre 340 nm pour les couches sol-gel. Cette différence entre les épaisseurs n'est pas importante ici puisque les fonctions de transfert calculées sont indépendantes de l'absorption.

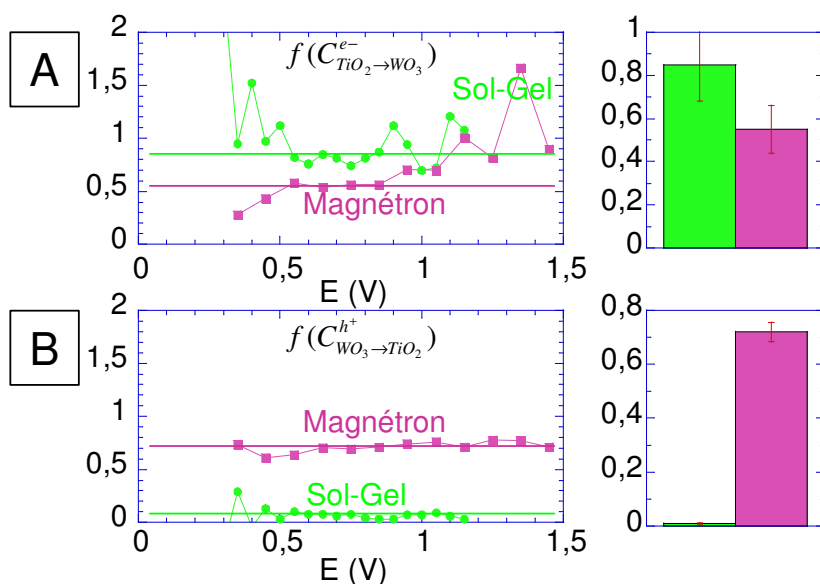


Figure 5.21 : Fonctions de transferts des électrons $f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e-})$ (A) et des trous $f(C_{\text{WO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2}^{h+})$ (B) de la jonction WO_3/TiO_2 pour des recuits de 2 h à 550 °C, lorsque la couche de WO_3 est déposée par voie sol-gel ou magnétron.

Comme précédemment, les fonctions de transfert ne présentent pas de dépendance forte vis-à-vis de la tension appliquée (Figure 5.22). Si $f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e-})$ ne présente pas de variation significative selon le mode de dépôt, la différence pour les fonctions

$f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h^+})$ est très importante. Ceci confirme que dans ce type d'hétérostructure, l'interface limitante est bien WO₃/TiO₂ vis-à-vis du transfert de trous.

Tous les résultats présentés dans la suite de ce chapitre ont été obtenus sur des empilements WO₃ (magnétron)/TiO₂.

5.3.3.3. Influence de la durée du traitement thermique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la durée du recuit, en nous limitant aux couches pour lesquelles il n'y a pas d'interdiffusion avec le substrat.

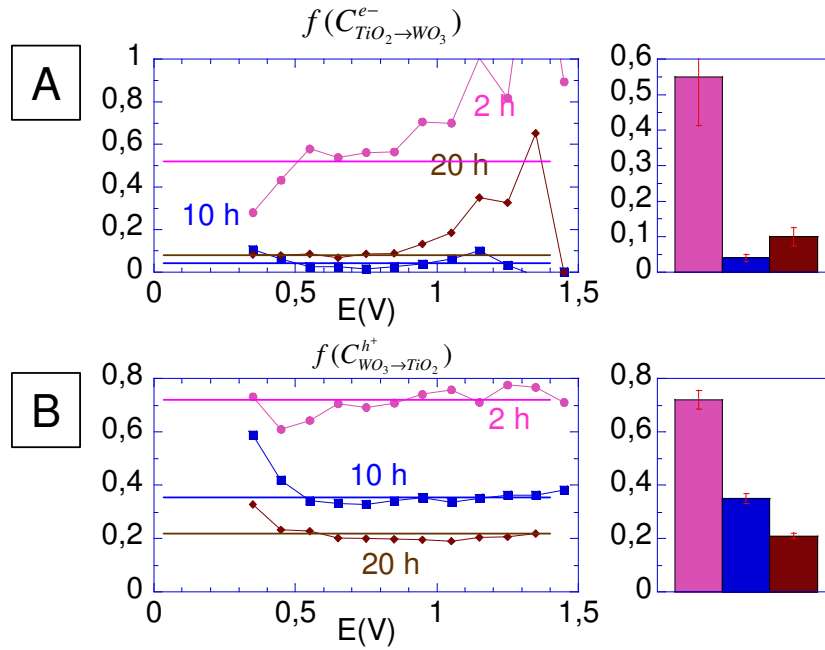


Figure 5.22 : Fonctions de transfert des électrons $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ (A) et des trous $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ (B) d'une jonction WO₃/TiO₂ pour des empilements recuits à 550 °C pendant 2 h, 10 h et 20 h.

Une nouvelle fois, nous observons que les fonctions de transfert semblent indépendantes de la tension imposée (Figure 5.22). Les données montrent également qu'un traitement thermique long n'est pas favorable aux transferts de porteurs de charge. En effet, $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h+})$ diminue d'un facteur 3 et $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$ d'un facteur 10. Au-delà de 10 h de recuit, ces valeurs ne changent quasiment plus.

Ces variations mettent en avant une dégradation de l'interface, pouvant être associée à une migration de défauts présents dans les deux couches vers la jonction. Par ailleurs, la

diminution de $f(C_{\text{TiO}_2 \rightarrow \text{WO}_3}^{e^-})$ peut quant à elle être de la même origine que la diminution observée avec la température de recuit. Elle serait dans ce cas due à un changement de la structure électronique de WO_3 , provoqué par un changement de phase cristalline ou à l'insertion de l'étain et/ou de l'indium issus de la couche d'ITO.

L'optimisation des empilements WO_3/TiO_2 doit donc être basée sur un compromis : les traitements thermiques améliorent la cristallinité de TiO_2 , mais réalisés à trop haute température ou sur une durée trop longue, ils conduisent à une concentration des défauts dans la jonction et à un changement structural de la couche de WO_3 qui vont provoquer une diminution des fonctions de transfert à la fois pour les électrons et les trous.

5.3.3.4. Utilité d'un recuit intermédiaire

Si un recuit de courte durée est favorable aux transferts de charges, il limite la cristallisation de WO_3 . Par conséquent, un recuit intermédiaire peut s'avérer intéressant :

- un premier recuit, après dépôt de WO_3 permettrait de cristalliser cette première couche, et de limiter le nombre de défauts en surface ;
- le second recuit, après le dépôt de TiO_2 , servirait à cristalliser TiO_2 et améliorer la qualité de la jonction entre les deux semi-conducteurs.

Pour tester la pertinence de cette stratégie, des couches de WO_3 magnétron ont subi un recuit de 2 h à 550 °C avant le dépôt de TiO_2 . L'évolution des fonctions de transfert est globalement favorable aux transferts des porteurs de charge (Figure 5.23). Ainsi, l'hypothèse avancée précédemment est confirmée : le recuit intermédiaire limite le nombre de défauts à l'interface WO_3/TiO_2 , ce qui facilite les transferts de charge. De plus, les valeurs caractéristiques de la jonction sont dans le cas des recuits intermédiaires beaucoup moins dépendantes de la durée des traitements thermiques. Ceci montre que le recuit des défauts dans TiO_2 a un effet limité sur les fonctions de transfert. Deux raisons peuvent expliquer cela : soit les défauts migrent préférentiellement vers la surface libre, soit l'amélioration de la cristallinité se fait lors des deux premières heures de recuit. Ainsi, les défauts qui s'accumulent à la jonction et nuisent aux transferts de porteurs de charge viennent majoritairement de la couche de WO_3 .

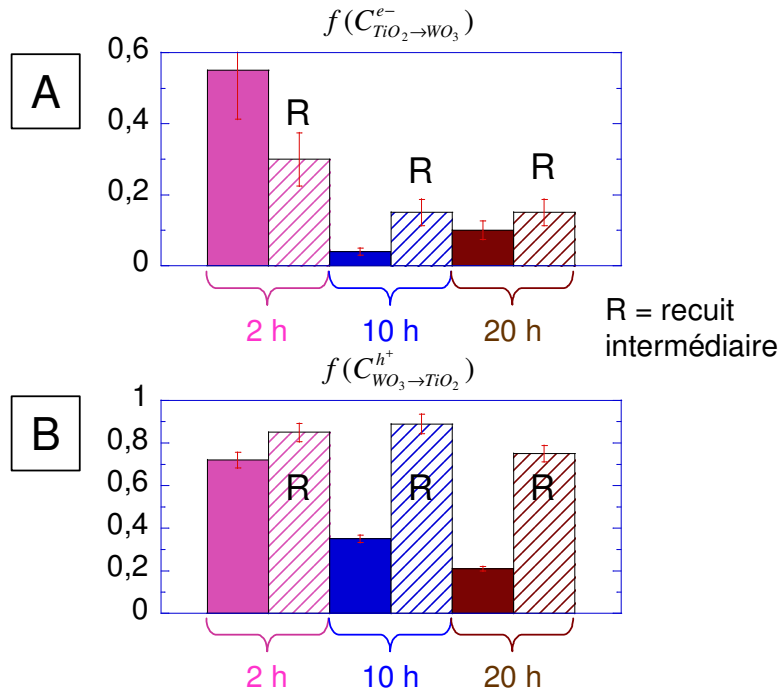


Figure 5.23 : Valeur des fonctions de transferts des électrons (A) et des trous (B) à travers la jonction WO₃/TiO₂ ; les barres rayées correspondent aux échantillons ayant subi un traitement thermique intermédiaire de 2 h à 550 °C, en plus du recuit final à 550 °C d'une durée comprise entre 2 h et 20 h.

Le recuit intermédiaire permet à une grande partie des défauts de la couche de WO₃ de migrer en surface et d'y être éliminés. Cependant, nous avons vu précédemment que la durée du traitement thermique pourrait également avoir une influence sur la fraction des phases monoclinique et orthorhombique, et/ou sur l'interdiffusion avec la couche d'ITO, ce qui va provoquer une diminution globale de $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e-})$.

5.3.3.5. Conclusion

Les expériences de voltamétrie menées sur les empilements ITO/WO₃, ITO/TiO₂ et ITO/WO₃/TiO₂ ont permis d'une part de vérifier **l'existence d'un transfert de trous de WO₃ vers TiO₂ et d'électrons de TiO₂ vers WO₃, sous une irradiation entre 300 nm et 400 nm**. D'autre part, nous avons pu préciser des conditions de recuit des couches simples et des empilements permettant d'augmenter l'efficacité de ces transferts. Ainsi, nous avons mis en évidence qu'un traitement thermique après le dépôt de WO₃ permet de limiter les défauts à l'interface WO₃/TiO₂, ce qui favorise ensuite le transfert des porteurs. Cependant, ce recuit est également à l'origine d'une modification structurale ou de composition de la couche qui va limiter le transfert des électrons.

5.4. Activité photocatalytique des empilements WO₃/TiO₂

Les mesures de voltamétrie nous ont permis d'analyser les transferts électroniques à travers la jonction WO₃ – TiO₂. Nous allons maintenant chercher à corrélérer les valeurs des photocourants aux activités photocatalytiques des empilements. Pour cela, les couches ont subi des tests photocatalytiques sous irradiation :

- UV, avec un pic d'émission à 365 nm. En effet, nous avons vu à la fin du paragraphe 5.3.1 que l'irradiation d'un empilement WO₃/TiO₂ à cette longueur d'onde conduit à une génération de paires électron-trou à la fois dans WO₃ et dans TiO₂. Des mesures de voltamétrie sur des empilements simples ITO/WO₃ et ITO/TiO₂ ont mis en évidence qu'à 365 nm, le courant généré au sein de la couche de TiO₂ était environ 5 fois plus important que celui induit dans la couche de WO₃, alors que la couche est trois fois plus faible.
- à 390 nm.

Les cinétiques de dégradation de la rhodamine 6G ont permis de déterminer des constantes cinétiques d'ordre zéro.

5.4.1. Influence de la température de recuit

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les empilements ITO/WO₃ (avec WO₃ déposé par sol-gel ou magnétron) ont une activité photocatalytique négligeable sous UV comme à 390 nm. Nous avons alors comparé les activités photocatalytiques d'empilements ITO/WO₃/TiO₂ et ITO/TiO₂ recuit à 550 °C et 590 °C sur lesquels des mesures de voltamétrie avaient été réalisées. Ainsi, nous observons qu'aussi bien sous irradiation ultraviolette que centrée à 390 nm, l'activité est plus importante pour les couches de TiO₂ sans sous-couche de WO₃ (Figure 5.24) : malgré l'apport de trous supplémentaires photogénérés dans WO₃, une hétérojonction est défavorable à ces longueurs d'onde, avec une diminution d'un facteur 10 à 365 nm et 4 à 390 nm de la constante cinétique k_0 . Cette baisse reste conséquente si l'on considère que dans le cas de la couche simple, l'association avec l'ITO permet une meilleure séparation de charges photogénérées, ce qui permet de gagner environ un facteur 2 (comme nous l'avons observé au chapitre 2). Une autre possibilité est que sans polarisation de l'empilement, les transferts sont plus difficiles. Ceci suggère que sans polarisation de l'empilement, les

valeurs des fonctions de transferts $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^{e^-})$ et $f(C_{WO_3 \rightarrow TiO_2}^{h^+})$ sont plus faibles que celles reportées à la Figure 5.20.

Nous remarquons également que la couche de TiO₂ est légèrement plus active lorsqu'elle est recuit à 550 °C. Une explication est qu'un traitement thermique à 590 °C diminue la concentration en espèces TiOH à la surface de la couche. Par contre, pour les empilements WO₃/TiO₂, l'activité photocatalytique est la plus forte lorsque le recuit est effectué à 590 °C, malgré la présence de la phase due à l'interdiffusion de WO₃ et de l'ITO. Or, les mesures de voltamétrie avaient permis de prédire ce résultat, puisque le transfert des électrons n'était pas modifié par un recuit à 590 °C alors que le transfert des trous était beaucoup plus important.

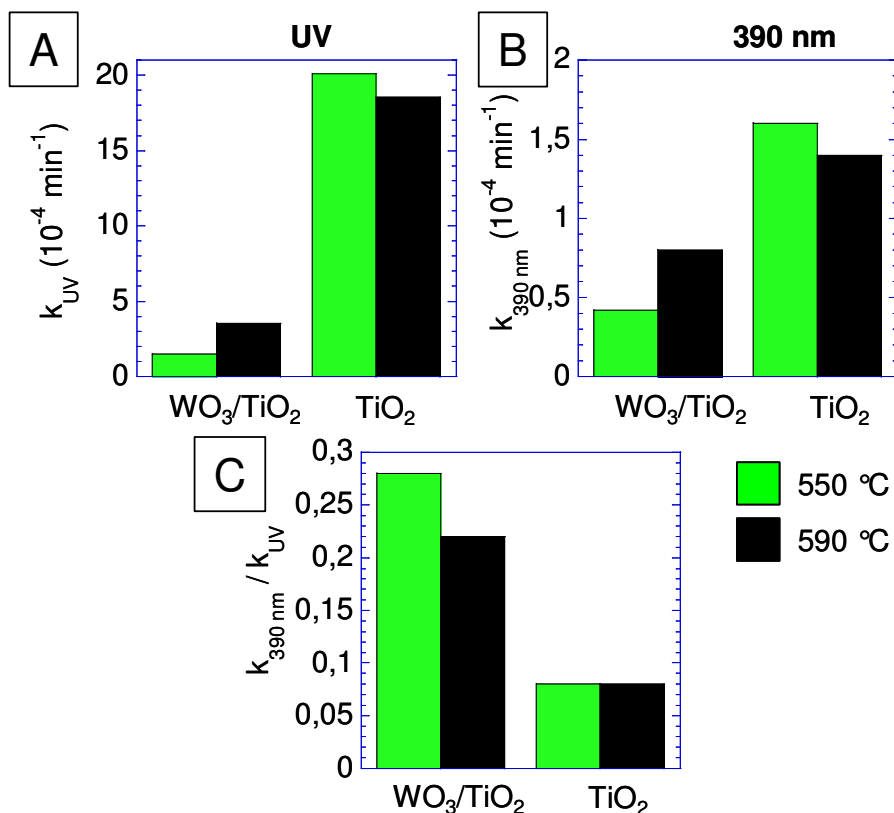


Figure 5.24 : Constantes cinétiques des empilements ITO/WO₃ (sol-gel)/TiO₂ et ITO/TiO₂ recuit à 550 °C (en vert) et 590 °C (en noir) sous UV (A) et à 390 nm (B). Rapports des constantes cinétiques à 390 nm et sous UV (C).

Le rapport entre les constantes cinétiques à 390 nm et sous UV permet de comparer le comportement de deux empilements lorsque l'irradiation est déplacée vers les longueurs d'onde du visible. Ainsi, dans ce cas, cela nous montre que ce décalage est favorable aux empilements WO₃/TiO₂. Cependant, cet effet n'est que faiblement visible, à cause de la

faible proportion de trous photogénérés dans WO₃ qui sont transférés dans TiO₂ (Figure 5.20). Toutefois, l'utilisation de ce rapport nécessite que les flux lumineux imposés soient : suffisamment faibles pour que les activités soient proportionnelles au flux de photons ou alors suffisamment forts pour qu'elles varient comme la racine carré de cette valeur.

5.4.2. Influence du recuit intermédiaire

Les mesures de voltamétrie sur les empilements WO₃ magnétron / TiO₂ avaient donné les valeurs de photocourant les plus importantes pour les jonctions recuites à 550°C. C'est donc sur ces couches qu'a été étudié l'influence d'un recuit intermédiaire (Figure 5.25).

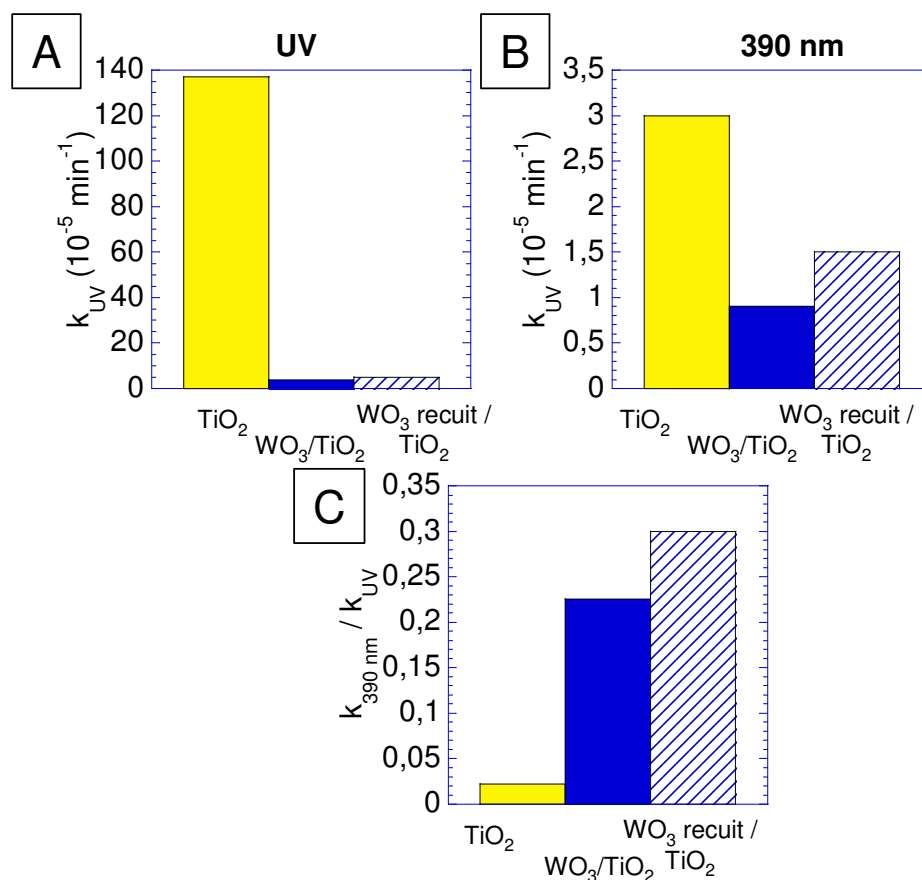


Figure 5.25 : Constantes cinétiques des empilements ITO/TiO₂, ITO/WO₃/TiO₂ et ITO/WO₃ recuit/TiO₂ traités thermiquement à 550 °C sous UV (A) et à 390 nm (B). Rapports des constantes cinétiques à 390 nm et sous UV (C).

Les constantes photocatalytiques ainsi obtenues montrent là encore que les empilements ITO/TiO₂ seuls sont les plus actifs sous UV comme à 390 nm. De même, les rapports entre les constantes cinétiques sous irradiation à 390 nm et sous UV indiquent que le

décalage de l'irradiation vers les grandes longueurs d'onde est favorable aux systèmes contenant WO₃.

Sous UV, les activités photocatalytiques ne sont quasiment pas modifiées par le recuit intermédiaire alors qu'à 390 nm, l'activité des empilements ayant subi ce recuit est plus importante. Ces observations peuvent être expliquées sur la base des mesures de voltamétrie précédentes :

- sous irradiation UV, TiO₂ génère de nombreux porteurs de charges. Par conséquent, la couche sans recuit intermédiaire devrait être la plus active, puisque c'est celle qui présente la fonction $f(C_{TiO_2 \rightarrow WO_3}^-)$ la plus importante (Figure 5.23). Toutefois, les empilements avec recuit intermédiaire ayant une jonction plus favorable au passage des trous, les porteurs photogénérés dans WO₃ conduisent à des activités comparables à celles des empilements sans recuit.
- à 390 nm, par contre, le transfert des trous de WO₃ vers TiO₂ va devenir la plus importante source de porteurs. Par conséquent, l'empilement ayant subi un recuit intermédiaire étant plus favorable aux transferts de charges, il sera plus actif.

Ainsi, les résultats des tests photocatalytiques sont en accord avec les mesures de photovoltamétrie. De plus, nous venons de montrer qu'un recuit intermédiaire de la couche de WO₃ permet d'améliorer l'activité photocatalytique du système.

5.5. Conclusions

Après avoir cherché dans la littérature quels semi-conducteurs peuvent à la fois absorber dans le visible et transférer le trou photogénéré sur TiO₂, nous avons isolé l'oxyde de tungstène WO₃, seul composé référencé remplissant ces conditions. Des hétérostructures WO₃/TiO₂, de type bicouches, ont été déposées afin de vérifier si une synergie est possible entre les deux semi-conducteurs. Pour cela, **nous avons dans un premier temps mis en place un outil permettant d'étudier les échanges électroniques entre les deux matériaux**, par le biais de la mesure du nombre de paires électron-trou de longue durée de vie photogénérées dans l'empilement. Ceci nous a permis d'étudier la qualité de la jonction entre les deux matériaux vis-à-vis du transfert des porteurs de charge, et de définir les conditions de dépôt et de recuit permettant de mener aux hétérostructures les plus efficaces.

Nous avons d'autre part montré que les résultats des tests photocatalytiques peuvent être prédits par les mesures précédentes : sous une irradiation dans le visible, le système privilégiant le transfert des trous de WO_3 vers TiO_2 est le plus actif. Ainsi, **nous avons non seulement pu développer des films ayant une activité dans le visible, mais nous avons de plus optimisé cette activité par le biais des conditions d'élaboration des empilements.** Nous avons montré qu'un recuit de la couche de WO_3 avant le dépôt de TiO_2 facilite le transfert des porteurs à l'interface entre les matériaux, en réduisant le nombre de défauts à la jonction. Cependant, des recuits trop longs ou réalisés à trop haute température peuvent nuire aux transferts des porteurs, du fait d'une transition structurale monoclinique $\rightarrow$ orthorhombique de la couche de WO_3 et/ou l'interdiffusion d'indium ou d'étain dans cette couche. Pour tester l'influence de cette interdiffusion, il faudrait reproduire les mesures d'activité photocatalytique sur des empilements verre/ WO_3 / TiO_2 . Si la dégradation de l'activité n'est due qu'à la présence de la phase orthorhombique, une solution pour cela pourrait être de chercher à recuire WO_3 à plus haute température, 750 °C, ce qui provoquerait toutefois le fluage du substrat. En effet, WO_3 cristalliserait alors dans une structure monoclinique P21/c, favorable à la photocatalyse, et donc à la génération de paires électron-trou à longue durée de vie [32].

Le choix de WO_3 n'est peut-être pas le meilleur, puisque la bibliographie relative aux niveau électroniques dans les semi-conducteurs suivant leur composition et leur structure cristalline est loin d'être exhaustive. D'autres matériaux pourraient s'avérer intéressant, comme par exemple Bi_2O_3 .

Bibliographie

1. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740
2. A. Orlov, D.A. Jefferson, N. Macleod and R. M. Lambert, *Catal. Lett.*, **2004**, 92, 41-47
3. V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, G. Tyuliev, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 263, 32-38
4. A. Sclafani, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1998**, 113, 181-188
5. M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.*, **2003**, 216, 505-516
6. D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 148, 223-231
7. J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal., A*, **2006**, 306, 120-127

8. H. Reiche, W.W. Dunn, and A.A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2248-2251
9. E. Allain, *Films composites nanoparticules d'oxyde de titane / silice mésoporeuse pour la photocatalyse*. Thèse de l'Ecole Polytechnique – Saint-Gobain Recherche, **2005**
10. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, 32, 33-177
11. T. He, Y. Ma, Y. Cao, X. Hu, H. Liu, G. Zhang, W. Yang, J. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12670-12676
12. S.R. Bathe, P.S. Patil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 1097-1101
13. H. Irie, H. Mori, K. Hashimoto, *Vacuum*, **2004**, 74, 625-629
14. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater*, **2002**, 14, 4714-4720
15. J.H. Pan, W.I. Lee, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 847-853
16. C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, *Powder Technol.*, **2005**, 160, 198-202
17. T. He, Y. Ma, Y. Cao, X. Hu, H. Liu, G. Zhang, W. Yang, J. Yao, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12670-12676
18. S.Y. Chai, Y.J. Kim, W.I. Lee, *J. Electroceram.*, **2006**, 17, 909-912
19. X.L. Yang, W.L. Dai, C. Guo, H. Chen, Y. Cao, H. Li, H. He, K. Fan, *J. Catal.*, **2005**, 234, 433-450
20. W. Smith, Y.-P. Zhao, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1117-1121
21. J. A. Chopoorian, G. H. Dorion, F. S. Model, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 83-88
22. T. He and J. Yao, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4547-4557
23. S. Higashimoto, N. Kitahata, K. Mori, M. Azuma, *Catal. Lett.*, **2005**, 101, 49-51
24. Y.C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10, 1777-1780
25. J. Georgieva, S. Arnyanov, E. Valova, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 365-370
26. M. T. Nenadovic, T. Rajh, O. I. Micic, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5827-5830
27. I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11064-11070
28. D. Beydoun, R. Amal, G.K.C. Low, S. McEvoy, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 4387-4396
29. I. Bedja, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9182-9188
30. W. Smith, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19635-19641
31. J.H. Pan and W.I. Lee, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 847-853
32. G. Xin, W. Guo, T. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 256, 165, 169

-
33. D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. De, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 447-450
34. C.S. Fu, C. Lei, G. Shen, C.G. Yu, *Powder Technol.*, **2005**, 160, 198-202

Conclusion générale

La principale limitation à l'utilisation de couches minces photocatalytiques à base de TiO_2 est leur dépendance au rayonnement ultraviolet. En effet, les systèmes actuels nécessitent une irradiation lumineuse autour de 350 nm pour avoir une activité significative. Par conséquent, les applications sont pour l'instant limitées à des utilisations en extérieur, ou en présence de sources UV artificielles. Pour s'en affranchir, des couches de silice mésoporeuse contenant des nanoparticules d'oxyde de titane –cristallisées en anatase– ont été développées par E. Allain au laboratoire. Ces films, 15 fois plus actifs que les couches denses de TiO_2 commercialisées, permettent d'obtenir une activité importante sous un rayonnement plus faible, grâce à la diffusion des radicaux hydroxyles dans la matrice. Cependant, cela n'est pas suffisant pour une utilisation à l'intérieur d'un bâtiment, où les UV sont peu présents.

La structure de ces couches ayant déjà été optimisée, nous nous sommes intéressés au composé photocatalytique lui-même, afin d'obtenir des systèmes actifs en intérieur. Pour cela, plusieurs approches sont possibles :

- utiliser un composé autre que TiO_2 , ayant une absorption dans le visible et capable de dégrader la matière organique ;
- modifier le spectre d'absorption de TiO_2 par dopage, afin de lui conférer une absorption dans le visible ;
- associer TiO_2 à un composé qui d'une part absorbe dans le visible, et d'autre part est capable de transmettre son excitation à TiO_2 .

L'étude de ces différents axes a nécessité dans un premier temps la mise au point de tests photocatalytiques, sur couches minces et en phase liquide. Le premier, qui consiste à étudier *in situ* la dégradation de la Rhodamine 6G en suivant l'évolution de son pic

d'absorption, permet d'obtenir une constante cinétique k_0 caractéristique de l'activité des films à la longueur d'onde choisie et de comparer les systèmes entre eux. Le second test, réalisé sur des solutions colloïdales en phase liquide, permet quant à lui de détecter des activités sur des matériaux ayant une très faible section efficace d'absorption.

Une difficulté majeure de l'étude de composés photocatalytiques autres que TiO_2 est qu'ils sont en général synthétisés sous forme de poudres microcristallines par traitements thermiques à haute température. Par conséquent, il est difficile de les disperser de façon homogène dans des couches de silice mésoporeuse. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons développé un protocole original de broyage permettant d'obtenir à partir de telles poudres des solutions colloïdales contenant des particules d'environ 120 nm de diamètre, ce qui s'est avéré suffisamment petit pour les utiliser dans des films qui restent transparents. Cette étude nous a conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de la photocatalyse dans les couches de silice mésoporeuse, nous a permis de tester un certain nombre de composés, qui ne se sont pas révélés intéressants. Seul un matériau formé à partir du cobroyage d'une poudre de TiO_2 et d'une poudre de WO_3 a montré une activité significative à 390 nm.

Dans un second temps, le spectre d'absorption de TiO_2 a été modifié par nitruration à haute température (jusqu'à 900 °C). Toutefois, afin d'éviter la transition de phase anatase → rutile, nous avons mis au point un protocole consistant à disperser les nanoparticules dans une matrice de silice mésoporeuse. Après traitement thermique en présence d'un précurseur d'azote (dans notre cas, l'urée) puis dissolution de la matrice, une solution de nanoparticules de N- TiO_2 anatase est obtenue, dont le diamètre initial est conservé, et qui présente une coloration jaune. La dispersion de ces colloïdes dans une couche de silice mésoporeuse conduit à des systèmes actifs à 390 nm, jusqu'à vingt fois plus efficace que les systèmes de référence à cette longueur d'onde. Un autre protocole de nitruration a été mis en place afin de nitrurer directement des couches de référence. Ceci nous a également permis d'obtenir des couches actives à 390 nm.

Enfin, nous avons réalisé des hétérostructures à base de TiO_2 et de WO_3 . Ce dernier composé est non seulement un semi-conducteur absorbant dans le visible, mais en plus a une bande de valence dont l'énergie est plus basse que celle de TiO_2 . Pour vérifier si une synergie est possible entre ces deux matériaux, nous avons étudié les transferts de trous et d'électrons au sein d'empilements ITO/ WO_3 / TiO_2 . Pour cela, nous avons développé une méthodologie d'analyse de données de photovoltamétrie qui non seulement permet de

quantifier ces transferts, mais également de prédire les activités photocatalytiques des empilements étudiés, et d'optimiser les paramètres d'élaboration et de recuit des hétérostructures.

Ces travaux ont permis de mettre en place des systèmes photocatalytiques actifs sous irradiation visible. Toutefois leurs performances pourraient être améliorées de diverses manières :

- l'étude des hétérostructures doit être étendue à d'autres formes cristallines de WO_3 et à d'autres semi-conducteurs. Par exemple, l'expérience de broyage a montré des résultats intéressants pour le composite $\text{TiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Pour le meilleur couple, il sera intéressant à terme de chercher à augmenter la surface de la jonction, afin d'augmenter les transferts.
- pour ce qui est de la nitruration de TiO_2 , il s'agira d'optimiser la structure cœur – coquille $\text{N-TiO}_2@\text{TiO}_2$ en terme d'épaisseur de la coquille et de taux de dopage du coeur. En effet, les films directement nitrurés ou réalisés à partir de particules pré-nitrurées prouvent, après calcination, que cette structure est la plus intéressante.
- l'utilisation du protocole de broyage pour tester des matériaux photocatalytiques simples ou en association peut permettre de détecter rapidement et simplement de nouveaux composés photoactifs.

Annexes

1. Synthèse de films mixtes silice mésoporeuse – nanoparticules de TiO_2 (films de référence)

Dans un premier temps, porter à 60 °C pendant 1 h un mélange de 25 mL de TEOS (tétraéthoxysilane, 98 %, Fluka), 25 mL de EtOH (éthanol absolu, 99,7 %, Carlo Erba), 10,2 mL de HCl à pH 1,25. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.

Puis, mélanger 8,09 g de PE 6800 (BASF) et 110 mL de EtOH en chauffant légèrement pour faciliter la dissolution. Ajouter ensuite 55 mL du premier sol.

Enfin, ajouter à 16 mL de ce mélange 2,96 mL de TiO_2 S5-300A (Millennium).

Déposer sans tarder le sol final sur les substrats propres (lavage au RBS 25 puis rinçage à l'eau distillée) : 2 000 tr/min pendant 60 s.

Enfin, les films déposés sont calcinés suivant une rampe de 30 min pour monter à 450 °C, puis un palier de 1h30. Le refroidissement se fait selon l'inertie thermique du four.

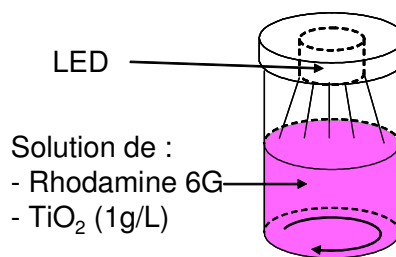
Les films synthétisés ont des k_0 de $0,031 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$. Cependant, des variations peuvent apparaître entre des films réalisés avec des sols différents. Pour des films déposés avec le même sol, la différence entre les constantes cinétiques est d'environ 7 %.

2. Test photocatalytique sur couche mince

Nous mesurons sur un spectrophotomètre UV-Visible Cary 50 (société Varian) l'absorption du film à 520 nm et 700 nm, avant de déposer une solution de Rhodamine 6G (1,5 mmol/L dans de l'éthanol) par centrifugation (2 000 tr/min pendant 60 s). Ensuite, nous mesurons toutes les 12 s l'absorption du système à 520 nm et 700 nm, alors qu'il est éclairé (lampe UV ou diode). Les mesures à 700 nm permettent de vérifier qu'il n'y a pas de dérive du signal.

3. *Test photocatalytique en phase liquide*

20 mL d'une solution aqueuse de TiO_2 (0,5 g/L) et de Rhodamine 6G (5 $\mu\text{mol/L}$) est placée dans un flacon fermé (afin d'éviter l'évaporation de la solution). A l'intérieur de celui-ci se trouve une diode. Dans le cas d'une irradiation sous UV, le couvercle est ôté pour placer la lampe au dessus du flacon : l'expérience étant



de courte durée, la solution ne s'échauffera pas assez pour provoquer une évaporation. La solution est agitée pendant 30 min avant le début de l'expérience, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du matériau.

A intervalles réguliers : 0,8 mL de solution sont prélevés, auxquels nous ajoutons 0,8 mL d'éthanol (afin de désorber la Rhodamine 6G). L'échantillon est alors centrifugé. Le spectre d'absorption du surnageant est enregistré par un spectrophotomètre UV-Visible Cary 50 (société Varian). Nous mesurons la hauteur du pic d'absorption à 530 nm. Cette mesure est précise à 1% près.

4. *Protocole de broyage pour abaisser la taille des particules*

Le broyage est réalisé dans un broyeur planétaire Pulverisette 6, commercialisé par Fritsch. Dans un creuset en zircone d'un volume de 80 mL contenant 10 billes de zircone de 15 mm de diamètre, nous ajoutons :

- 10 g de ZnO amorphe (oxyde de zinc, 99 %, Fluka)
- 1 g de composé à broyer
- 25 mL de DEG (diéthylèneglycol, 99 %, Sigma-Aldrich)

Le broyage consiste en 10 cycles de 15 min à 500 rotations par minute, espacés de 6 minutes de pause. A cette vitesse de rotation, les billes de zircone broient et homogénéisent le mélange.

La solution est récupérée et lavée en alternant lavages (par une solution d'acide acétique) et centrifugation (accélération de 10 000 g) jusqu'à obtenir une solution à pH 2. Les colloïdes sont finalement dispersés dans une solution de HCl à pH 1,25. La concentration finale est de 150 g/L.

5. Synthèse de poudre mésoporeuse $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Dans un premier temps, porter à 60 °C pendant 1 h un mélange de 25 mL de TEOS (tétraéthoxysilane, 98 %, Fluka), 25 mL de EtOH (éthanol absolu, 99,7 %, Carlo Erba), 10,2 mL de HCl à pH 1,25. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.

Puis, mélanger 8,09 g de PE 6800 (commercialisé par BASF) et 110 mL de EtOH en chauffant légèrement pour faciliter la dissolution. Ajouter ensuite 55 mL du premier sol.

Enfin, ajouter à 150 mL de ce mélange 13,88 mL de TiO_2 S5-300A (Millennium).

La concentration en TiO_2 est divisée par deux par rapport au sol préparé pour déposer des couches minces. Ce sol est passé à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer l'éthanol et l'eau, puis séché à l'étuve (100 °C) afin d'éliminer les traces d'eau. Le solide obtenu est broyé dans un mortier en agate puis calciné à 450 °C pendant 30 h, afin de brûler totalement la matière organique. La poudre est finalement broyée dans un mortier en agate.

6. Dissolution de la matrice de silice par HF

Dans des pots en Teflon sont mélangés 0,8 g de $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$, 30 mL d'eau distillée et 20 mL de HF à 5 % (acide fluorhydrique, 50%, Carlo Erba). La solution est maintenue sous une forte agitation pendant 2 h (durée permettant une dissolution totale de la silice).

La solution subit ensuite des cycles de centrifugation et de rinçage avec une solution de HCl à pH 1,25. Les nanoparticules sont finalement récupérées dans ce solvant.

7. Nitruration des nanoparticules en matrice de silice

Dans deux creusets en alumine sont respectivement pesés :

- 3 g d'urée (99,5 %, Sigma-Aldrich)
- 1 g de poudre $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ mésoporeux

Les creusets sont placés au centre d'un four tubulaire, le creuset d'urée étant vers l'entrée du four. Le four est balayé par un léger flux d'argon pendant le traitement thermique. Celui-ci consiste en une purge de 2 h à température ambiante, afin d'éliminer l'oxygène du four, puis d'une montée à 10 °C/min jusqu'à la température du pallier.

8. Mesures UV-Visible de réflectance diffuse

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec C. Andraud (INSP, Université Paris 6) sur un spectrophotomètre Cary 5 à double faisceau (Varian). Cette caractérisation consiste

à mesurer la réflexion diffuse d'un faisceau sur une poudre, à l'aide d'une sphère d'intégration.

En pratique, la poudre est comprimée en une pastille suffisamment épaisse pour ne pas transmettre la lumière. La géométrie de la sphère d'intégration permet au détecteur de ne pas recevoir le faisceau réfléchi spéculairement par l'échantillon.

La référence est mesurée sur un échantillon de BaSO₄ parfaitement diffusant.

9. Dépôt des couches de WO₃ par voie sol-gel

1 g de WCl₆ (chlorure de tungstène, 99,9 %, Sigma-Aldrich) est prélevé en boîte à gants puis placé dans un récipient sous atmosphère inerte (balayage de N₂). 10 mL d'éthanol absolu sont ajoutés. L'éthylation du précurseur de tungstène est exothermique, et conduit à un dégagement de HCl gazeux. 10 mL d'acétate d'éthyle (99,6 %, SDS) sont alors additionnés au mélange.

La solution obtenue est déposée par spin-coating : 60 s à 2 000 tr/min. Les couches sont dans un premier temps bleues, puis deviennent incolores lorsqu'elles sèchent (après quelques minutes).

10. Dépôt des couches de TiO₂ par voie sol-gel

Dans un ballon, 9 mL de Ti(OBu)₄ (tetrabutoxyde de titane, 97 %, Sigma-Aldrich) ont été additionnés à 2,9 mL de BuOH (butanol, 99 %, Sigma-Aldrich). Après 10 min d'agitation, le sol obtenu est stocké à 4 °C.

Dans un second ballon, 6,5 g du sol précédent sont mélangés à 6,8 mL d'acide acétique sous forte agitation. L'agitation est d'abord maintenue 30 min à 50 °C, puis 1 h à 0 °C.

Enfin, 2,22 mL d'eau MilliQ et 9,4 mL d'éthanol absolu sont ajoutés goutte à goutte dans le sol précédent.

Le mélange est alors déposé par spin-coating : 60 s à 2 000 tr/min.

Résumé

L'utilisation de couches minces photocatalytiques à base de TiO_2 est restreinte aux applications en extérieur ou sous lumière artificielle. En effet, ces systèmes nécessitent des UV pour être actifs. Pour s'affranchir de ce point, plusieurs axes de travail ont été étudiés. Le premier consiste à utiliser un matériau différent de TiO_2 , absorbant dans le visible et ayant une activité significative. Nous avons pour cela développé un procédé de broyage original permettant d'étudier des poudres synthétisées sous forme micronique, dans des conditions semblables aux systèmes de référence. Une autre voie est de doper TiO_2 avec de l'azote, de façon à modifier son spectre d'absorption dans le visible. Pour cela, nous avons mis au point un protocole permettant d'une part de nitrurer des nanoparticules à haute température (jusqu'à $900\text{ }^\circ\text{C}$) en conservant leur taille, ou d'autre part de nitrurer directement les couches à base de TiO_2 . Nous avons étudié les espèces apparues lors de la nitruration et leur impact sur l'activité des systèmes photocatalytiques à 390 nm . Nous avons alors pu mettre au point des couches 20 fois plus actives que les films de référence à cette longueur d'onde. Le dernier axe abordé consiste à associer TiO_2 à un matériau absorbant dans le visible, et capable de transférer son excitation dans $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3$. Ceci a nécessité l'étude des transferts électroniques entre les deux matériaux par le biais d'une technique originale de voltamétrie. Nous avons alors pu utiliser ces mesures pour prédire les activités photocatalytiques. Cette méthode pourra être utilisée pour étudier d'autres hétérostructures pouvant se montrer beaucoup plus actives.

TiO_2 based photocatalytic layers are currently restricted to outdoor applications due to their UV light needs. Several strategies have been studied to activate them in indoor conditions. First, we studied materials other than TiO_2 , which are visible light absorbing and photoactive. In this way, we have developed a ball milling process allowing obtaining colloids from micrometric powders, and testing these particles in conditions similar to reference systems. Another way was to dope TiO_2 with nitrogen in order to create a visible light absorption. A high temperature process was achieved to nitride TiO_2 colloids, until $900\text{ }^\circ\text{C}$, keeping size particles. We studied the appeared species and their influence on the absorption spectrum of TiO_2 and on its photocatalytic activity. We succeed in preparing layer twenty times more active than the reference under a 390 nm irradiation. The last point was associating TiO_2 with a visible light absorbing compound which is able to transfer his excitation on $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3$. This needed to study precisely the charge carriers between the two materials, thanks to a voltametric process. Furthermore, we succeed in predicting the photocatalytic activities of the obtained heterostructures. These experiments could be used to study other mixed systems, which could be more active.