N° d'ordre : 2523

THESE

présentée

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : **Matériaux – Structure – Mécanique**

Spécialité : **Science et Génie des Matériaux**

par

Christos SARANTOPOULOS

PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO_2 PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX

Soutenue le 19 Octobre 2007 devant le jury composé de :

Gérard VIGNOLES	**Professeur, Université de Bordeaux 1**	**Président**
Jean-Marie HERRMANN	**Directeur de Recherche CNRS, LYON**	**Rapporteur**
Michel LANGLET	**Directeur de Recherche CNRS, Grenoble**	**Rapporteur**
Priscilla PETINGA	**Ingénieur CIAT, Culoz**	**Examinateur**
Francis MAURY	**Directeur de Recherche CNRS, Toulouse**	**Examinateur**
Alain GLEIZES	**Professeur, INP Toulouse**	**Directeur de thèse**

“Quand tu prendras le chemin d’Ithaque
souhaite que la route soit longue,
pleine d’aventures, pleine d’enseignements.
…
…Ithaque t’a offert ce beau voyage.
Sans elle, tu n’aurais pas pris la route.
Elle n’a rien de plus à t’apporter.

Et même si elle est pauvre, Ithaque ne t’as pas trompé.
Sage comme tu l’es, avec une expérience pareille,
Tu as sûrement déjà compris ce que les Ithaques signifient.”

Konstantinos Kavafis, ˝Ithaque˝, 1911

À mes parents, Dimitri et Spyridoula,

avec toute ma reconnaissance

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Alain GLEIZES, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Francis MAURY, Directeur de recherche au CNRS, pour son co-encadrement, sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé et de m'avoir formé au métier de chercheur.

Je remercie Monsieur Constantin VAHLAS, Directeur de recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe *Dépôt Chimique en phase Vapeur* (CVD) et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Gérard VIGNOLES, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Jean-Marie HERRMANN, Directeur de recherche au CNRS à Lyon, et à Monsieur Michel LANGLET, Directeur de recherche au CNRS à Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant à Madame Priscilla PETINGA, Ingénieur au CIAT, d'avoir apporté son point de vue d'industrielle en participant au jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à l'égard de Madame Chantal GUILLARD Directrice de recherche au CNRS à Lyon et Monsieur Eric PUZENAT, Chargé de recherche au CNRS à Lyon, pour leur accueil et leur encadrement lors de mon séjour au Laboratoire IRCELYON, leur disponibilité et leurs conseils dans le domaine de la photocatalyse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Brian SHELDON, Professeur à l'Université Brown, pour la disponibilité dont il a fait preuve lors de son court séjour au sein de l'équipe CVD et pour nos discussions enrichissantes.

Je tiens à remercier Mesdames Corinne DUFAURE, Claire TENDERO, Maîtres de conférences à l'ENSIACET, Nathalie PRUD'HOMME, post-doctorante au CNRS, et Diane SAMELOR, Ingénieur d'études au CNRS, pour la gentillesse, la disponibilité et le soutien dont elles ont fait preuve auprès de moi lors de la rédaction de cette thèse.

Que Monsieur François Senocq, Chargé de recherche au CNRS, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait profité de son savoir pluridisciplinaire, sensibilisé à la notion de la sécurité au laboratoire et aussi fait partager son goût pour la cuisine française.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Claude MIJOULE, Professeur de l'Ecole ENSIACET, pour sa disponibilité, sa gentillesse et nos discussions enrichissantes concernant la chimie des surfaces et plus particulièrement la chimie théorique et la simulation ab-initio.

Que Messieurs Claude ARMAND et Philipe PARCEVAL, responsables des services d'analyse par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires, et par Microsonde Electronique de l'INSA de Toulouse et de l'Observatoire de Midi-Pyrénées trouvent ici la marque de mes profonds remerciements pour leurs conseils et leur amabilité.

Je tiens à remercier Messieurs Djar OQUAB, Yannick THEBAULT, Cédric CHARVILLAT, Gérard CHATAINIER qui ont contribué à ma formation sur les techniques de caractérisation MEB, EDS, DRX et XPS.

Je souhaiterais remercier Gilles HUMBERT et Daniel SADOWSKI, Techniciens à l'ENSIACET, pour leur amabilité et leur capacité de proposer des solutions techniques performantes.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements aux doctorants et au personnel de l'équipe « Traitement de l'air et des effluents gazeux, chimie atmosphérique » du Laboratoire IRCELYON pour leur amabilité et l'enthousiasme avec lequel ils m'ont accueilli.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du laboratoire CIRIMAT et plus particulièrement Virginie SANTUCCI, Simona POPESCU, Maria Magdalena SOVAR, Aurélia DOUARD, Anouar BENALI, Jaïme PUIG PEY, Mathieu DELMAS, Sophie DULCLOS, Urmila PATIL, Christos CHRISTOGLOU, Florin-Daniel DUMINICA, Catherine GROSJEAN, Hélène AUTEFAGE, Solène TADIER, Dimitri TRUYEN pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant ces trois années de thèse très agréables.

Sommaire

Introduction générale…….. 1

Chapitre I – Etat de l'art……. 5

1.1. Définitions…… 5

1.2. La photocatalyse hétérogène : principes et généralités……... 5

1.3. Activité photocatalytique : choix et mode d'action du TiO_2……... 6

1.3.1. Choix du TiO_2……... 6

1.3.2. Mode d'action photocatalytique de TiO_2…….. 10

1.3.3. Effet de la phase allotropique de TiO_2 sur l'activité photocatalytique……. 11

1.3.4. Effet de la cristallinité de TiO_2……. 11

1.3.5. TiO_2 en suspension ou supporté…… 12

1.3.6. Influence du support de photocatalyseur…….. 13

1.3.7. Effet de la méthode de préparation des photocatalyseurs supportés…… 14

1.4. Les procédés CVD et CVI…….. 15

1.4.1. Le procédé CVD……... 15

1.4.2. La technique MOCVD……... 17

1.5. Principe du procédé CVI …….. 18

1.5.1. Matériaux élaborés par CVI ……. 18

1.6. Techniques CVI ……. 19

1.6.1. Type de réacteur CVI…… 20

1.6.2. CVI isotherme, isobare ……... 22

1.7. Notre objectif…….. 22

Chapitre II – Montage Expérimentale et techniques de caractérisation des films de TiO_2... 25

2.1. Choix du précurseur……... 25

2.1.1. Molécule…… 25

2.1.2. Propriétés physiques……. 26

2.2. Description du réacteur…….. 27

2.3. Caractéristiques des substrats de MOCVD et MOCVI en basse pression…… 29

2.3.1. Supports plans non poreux (plaquettes)…… 29

2.3.2. Supports plans poreux (microfibres de quartz et de tissu de verre)…….. 30

2.3.3. Dimensions des éprouvettes et des porte-échantillon…… 33

2.3.4. Caractéristiques des supports poreux de géométrie complexe (Microfibres enchevêtrés de silice fondue)……. 34

2.3.5. Configuration des échantillons dans le réacteur I-CVI…… 35

2.4. Techniques de caractérisation des films de TiO_2…… 36

2.4.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)…….... 36

2.4.2. Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDS)…….... 36

2.4.3. Interféromètre Optique…….. 37

2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)……... 37

2.4.5. Analyse spectroscopie des photoélectrons X (XPS)…… 38

2.4.6. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)…….. 38

2.4.7. Spectrophotometrie UV/Vis/NIR……. 39

2.4.8. B.E.T……. 39

2.5. Test d'oxydation photocatalytique en solution…… 39

2.5.1. Banc d'essai…….. 39

2.5.2. Polluants examinés en solution…… 41

2.5.3. Mode d'emploi (protocole expérimental)……. 42

2.6. Test d'oxydation photocatalytique du toluène en phase gazeuse……... 42

2.6.1. Réacteur photocatalytique……. 43

2.6.2. Chromatographe gaz …… 43

2.6.3. Alimentation en gaz ……. 44

2.6.4. Configuration lampe – système de refroidissement ……. 46

2.6.5. Pompe de recirculation de la phase gazeuse …… 46

2.6.6. Protocole d'analyse …… 47

2.6.7. Réactivation de la surface du photocatalyseur…….. 48

2.6.8. Paramètres opératoires du test photocatalytique en phase gazeuse ……. 48

Chapitre III – Caractéristiques microstructurales et optiques et dopage à l'azote des films de TiO_2…… 51

3.1. Introduction…… 51

3.2. Morphologie…… 51

3.2.1. Définitions morphologiques……. 51

3.2.2. Effet de la température de croissance sur la morphologie du dépôt…… 52

3.2.3. Effet de la durée d'élaboration du dépôt sur sa morphologie……... 54

3.2.4. Effet de la fraction molaire de précurseur, χ_{TTIP}……. 55

3.2.5. Effet de la pression totale……. 56

3.2.6. Rugosité moyenne R_a des films en fonction de l'épaisseur……. 57

3.2.7. Evolution de la porosité avec l'épaisseur et la fraction molaire……... 57

3.3. Structure…….. 58

3.3.1. Composition allotropique des dépôts de TiO_2…….. 59

3.3.2. Taille des cristaux…… 59

3.4. Texture…… 60

3.4.1. Effet de l'épaisseur du dépôt sur sa texture……... 61

3.4.2. Effet de la température de dépôt sur la texture……. 63

3.4.3. Effet de la pression de dépôt sur la texture……... 64

3.5. Propriétés optiques…… 65

3.5.1. Spectres de transmittance……. 65

3.5.2. Indice de réfraction…..…… 67

3.5.3. Porosité de la couche…… 69

3.5.4. Gap optique du TiO_2……. 69

3.5.5. Absorption du rayonnement UV……... 71

3.6. Conclusions sur les caractéristiques microstructurales…….. 74

3.7. Elaboration des films dopés à l'azote (N-TiO_2) sur des substrats plans…… 76

3.7.1. Introduction……. 76

3.7.2. Détails expérimentaux…….. 78

3.7.3. Coloration des films N-TiO_2…… 78

3.7.4. Structure cristalline……... 79

3.7.5. Morphologie……. 79

3.7.6. Cinétique de dépôt…… 83

3.7.7. Analyse des dépôts par spectroscopies XPS et SIMS…….. 84

3.7.8. Remarque sur le mécanisme de substitution de l'oxygène par l'azote……. 87

3.7.9. Profil de composition (SIMS)……... 87

3.7.10. Propriété optiques des films de N-TiO_2…… 87

3.7.11. Contrôle du dopage par XPS, SIMS et spectroscopie UV/Vis……. 90

3.7.12. Activité photocatalytique (UV, Vis) des films N-TiO_2……. 91

3.7.13. Conclusions sur le dopage à l'azote…….. 92

Annexe……... 94

Chapitre IV – Conformité, cinétique de dépôt et infiltration chimique en phase vapeur (CVI) des films de TiO_2…… 105

4.1. Introduction…… 105

4.2. Vers l'infiltration…… 105

4.3. Système chimique, mécanisme réactionnel……... 105

4.4. Croissance des films de TiO_2……... 107

4.4.1. Comparatif des méthodes…….. 107
4.4.2. Cinétique de dépôt…… 108
4.5. Ordre de réaction…… 111
4.6. Calcul de l'énergie d'activation et de la constante cinétique k……... 113
4.7. Uniformité et conformité de dépôt…… 113
4.8. Infiltration chimique en phase vapeur en conditions isotherme, isobare …… 117
4.8.1. Conditions opératoires…….. 117
4.8.2. Morphologie……. 118
4.8.3. Surface spécifique…….. 123
4.8.4. Structure des films de TiO_2 …… 123
4.8.5. Essais d'infiltration de TiO_2……... 124
4.8.6. Conclusions sur l'infiltration chimique en phase vapeur à partir de TTIP…… 128
Annexe……... 131
Chapitre V : Propriétés Photocatalytiques en solution et en phase gazeuse de films de TIO_2…… 139
5.1. Choix de molécules modèles de polluant…….. 139
5.2. Évaluation de l'efficacité : vitesse de décomposition v_0……... 139
5.3. Effet des paramètres physico-chimiques sur la vitesse de dégradation……. 140
5.3.1. Effet de la concentration initiale C_0…….. 140
5.3.2. Effet de l'intensité d'irradiation…… 141
5.3.3. Effet de la température…….. 142
5.3.4. Effet de la masse (épaisseur) du photo catalyseur TiO_2…… 142
5.4. Résultats des tests photocatalytiques en solution…… 143
5.4.1. Dépôts sur substrats de verre plans……... 143
5.4.2. Dépôts sur substrats poreux de microfibres…….. 147
5.4.3. Effet de l'uniformité de recouvrement (tissu de microfibres de verre)…… 150
5.5. Résultats des tests photocatalytiques en phase gazeuse…….. 150
5.5.1. Réacteur 2000 mL…….. 151
5.5.2. Configuration réacteur 300 ml et mode « recirculation »……. 155
5.5.3. Routes cinétiques de la décomposition photocatalytique du toluène…… 158
5.6. Evaluation du photocatalyseur obtenu par LPCVD - CVI par rapport aux produits commerciaux…… 161
5.6.1. Introduction……... 161
5.6.2. Partie expérimentale et caractéristiques des échantillons……. 162
5.6.3. Résultats…… 163

5.7. Conclusions du Chapitre 5..... 168

Conclusions générales..... 177

Perspectives 178

Annexe Finale 181

Introduction Générale

Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, rejets plastiques et informatiques, produits de consommation). L'accumulation de tout type de rejet gazeux ou liquide a comme résultat la surcharge de l'air atmosphérique et intérieur mais aussi les ressources d'eau y compris les lacs, les rivières et fleuves et la mer.

L'émission des produits nocifs dans l'atmosphère a déjà provoqué la détérioration partielle de la couche de protection d'ozone (chlorofluorocarbone ou CFC ; Figure 1a). Elles sont également responsables de l'effet de serre (hydrocarbures ; COV, CO, CO_2, méthane, NO_x, SO_x) qui provoque des effets néfastes sur la planète (augmentation de la température : sécheresse, fonte des glaces) et la santé humaine (pluies acides, allergies, problèmes respiratoires, asthme). Ce problème est beaucoup plus important en milieu urbain où l'intensification de l'activité du secteur industriel (raffinerie, sidérurgie, industries papetière et chimique) et la pollution par les automobiles provoque une surcharge des polluants de l'air (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Polluants répandus dans le milieu urbain et leurs sources

Les polluants (utilisés comme indicateurs)	**Leurs sources**
Dioxyde de soufre (SO_2)	Installations de combustion (soufre du combustible)
Oxydes d'azote (NO, NO_2)	Véhicules, Installations de combustion
Particules fines (PM2.5, PM10)	Véhicules diesel, Combustion et incinération des déchets
Composés organiques volatiles (COV dont benzène, toluène, trichloréthylène)	Chimie, Pétrochimie, Usage de solvants, Véhicules
Monoxyde de carbone (CO)	Combustions incomplètes des véhicules
Métaux (Pb, As, Ni, Hg, Cd,...)	Sidérurgie - Combustion et incinération des déchets
Ozone (O_3)	Réactions photochimiques dans l'air entre les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils

Besoin d'une qualité de l'air

La pollution atmosphérique ne se limite pas à l'extérieur : elle englobe également la pollution à l'intérieur des locaux, dans lesquels nous passons environ 90% de notre temps. Au travail, dans la voiture et les transports en commun, à l'école, à l'université, au restaurant, dans les centres commerciaux, le conditionnement et la propreté de l'air respiré constituent une priorité. La qualité de l'air influe sur la santé et le bien-être. En particulier, les écoles et les hôpitaux exigent un niveau de propreté élevé. Des études ont montré que la qualité de l'air est parfois aussi mauvaise à l'intérieur qu'à

l'extérieur. La pollution intérieure se caractérise par un ensemble de polluants physiques, chimiques ou biologiques d'origines diverses. Ce phénomène a été amplifié ces dernières années par l'utilisation croissante de matériaux synthétiques et de produits chimiques à usage domestique. Les polluants proviennent de différentes sources (Figure 1.1b), parmi lesquelles[1] :

- l'extérieur du bâtiment : le sol (radon) ou l'air extérieur (monoxyde de carbone, oxydes d'azote, particules et certains composés organiques volatils (COV)) ;
- les produits de construction, d'ameublement, de décoration, d'entretien et de bricolage : COV et particules ;
- les appareils à combustion (chauffage, production d'eau chaude) : CO, NO_x, particules, certains COV ;
- les plantes et les animaux : pollens, allergènes de chat, de chien et d'acariens ;
- la présence et l'activité humaine (tabagisme, activités de cuisine ou d'entretien, bureautique) : particules, monoxyde de carbone, COV et aldéhydes.

(a) (b)

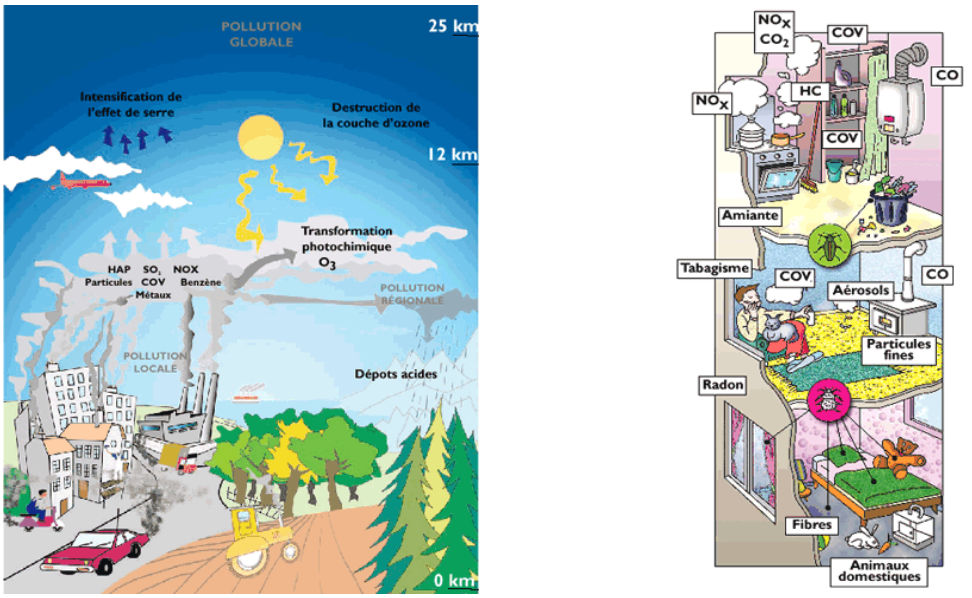


Figure 1.1[2] a) Mécanismes de pollution atmosphérique. b) Sources de pollution à l'intérieur des bâtiments

Solutions

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'air des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Plusieurs techniques sont déjà employées pour le traitement de l'air comme l'absorption avec ou sans réaction chimique, l'adsorption, la condensation, la dégradation biologique et la photocatalyse. Les techniques d'adsorption sur des matériaux très poreux (charbon activé) ont l'inconvénient de transférer les polluants vers une autre

[1] http://www.air-interieur.org
[2] http://www.ademe.fr/particuliers/Fiches/3735/AirSante02.html#Mecanismes/

phase sans les détruire. Leur destruction nécessite de traiter ultérieurement les filtres. La solution idéale, si elle existe, doit s'appliquer à tous les types de polluants, ne doit pas consommer d'énergie, et ne doit pas émettre de sous-produits nocifs à l'environnement. Le choix d'une technique spécifique ou de la combinaison de plusieurs techniques dépend de plusieurs paramètres, définis par un cahier des charges. La Figure 1.2 montre les domaines d'utilisation des différentes classes de technique en fonction du débit d'air à traiter (volume installation) et de la concentration en polluants.

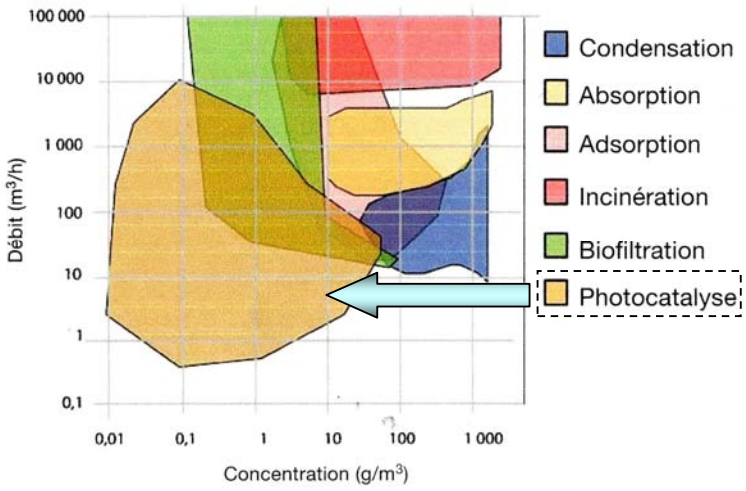


Figure 1.2. Regroupement des techniques de traitement des effluents gazeux en fonction du débit et leur concentration *(Source : Ecrin)*

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air. Ses avantages principaux sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles.

Au regard des critères exigés, la photocatalyse semble donc la technique la plus propre et la plus approprié au traitement de l'air dans des volumes réduits (faible charge et faible débit), comme l'intérieur des maisons, des véhicules personnels et des moyens de transport en commun.

Chapitre I – Etat de l’art

Chapitre I – Etat de l'art

1.1 Définitions

En catalyse hétérogène, un *catalyseur* est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

Le terme *activité photocatalytique* décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction.

La définition correcte de la *photocatalyse* inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur :

a) si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction *catalysée*.

b) si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction *sensibilisée*.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé *photocatalyse* et le matériau *photocatalyseur*.

1.2 La photocatalyse hétérogène : principes et généralités

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2, ZnO) ou chalcogénure (CdS, ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (Figure 1.3) *[1]*. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers

les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) :

$$h\nu + (SC) \rightarrow e^- + p^+ \qquad (1.1)$$

$$A\,(ads) + e^- \rightarrow A^-\,(ads) \qquad (1.2)$$

$$D\,(ads) + p^+ \rightarrow D^+\,(ads) \qquad (1.3).$$

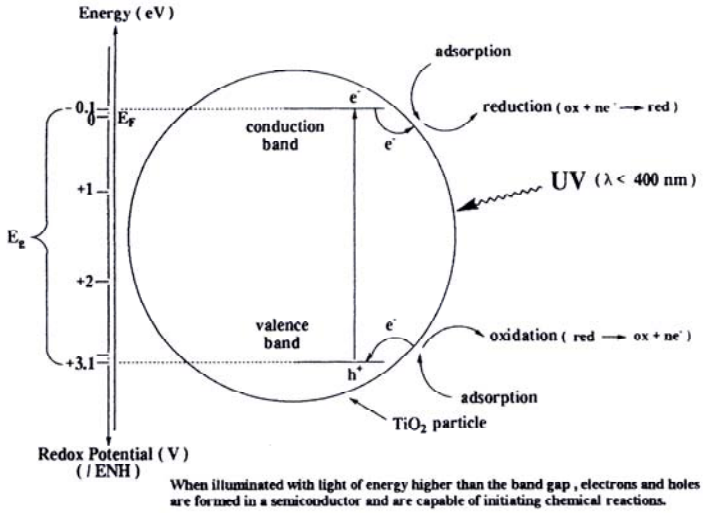


Figure 1.3. Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 *[1]*.

Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux. D'après les équations 1.1-1.3, l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace doit être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière, la *phase électromagnétique*. L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur solide non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène.

1.3 Activité photocatalytique : choix et mode d'action de TiO_2

1.3.1 Choix de TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé *[2]* :

a. il est stable, peu onéreux, non toxique[1];
b. c'est le photocatalyseur le plus efficace ;
c. il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante ;
d. l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

[1] Sous forme de nanoparticules il est classé comme matière CMR (catégorie 2B) susceptible à provoquer le cancer du poumon

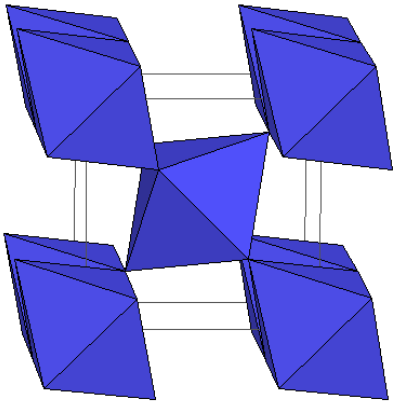
1.3.1.1 Caractéristiques de TiO_2

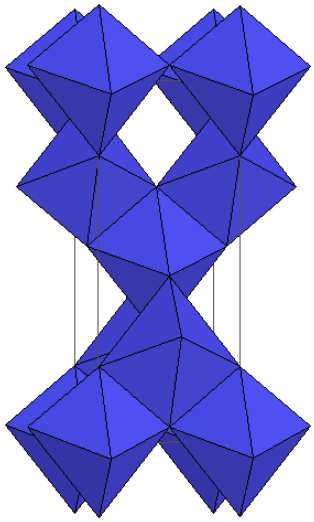
TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO_2-B) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau 1.2). De plus, TiO_2 existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2. Leurs structures sont présentées sur la Figure 1.4. Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile *[3]* et 1,93Å dans l'anatase *[4]*. La brookite (Br) *[5]* a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure 1.4c). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures (Tableau 1.2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

Tableau 1.2 Le dioxyde de Titane

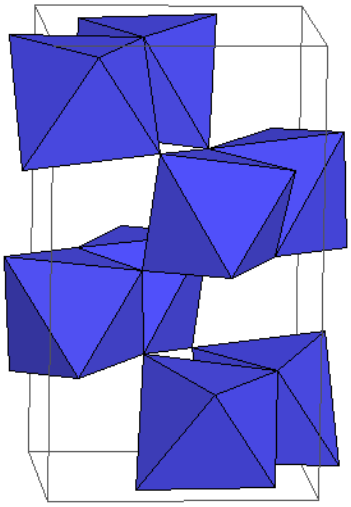
Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO_2		
Masse molaire $g.mol^{-1}$	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)	-	-	5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO_2 ($Å^3$)	31,0	34,1	32,2
Propriétés du TiO_2 massif	*[6]*		

(a)





(b)



(c)

Figure 1.4. Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 :

a) rutile,

b) anatase,

c) brookite.

Source : (http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)

1.3.1.2 Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang *et al. [7]* ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gribb *et al.*, *[8]* l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO_2 lorsque les cristaux sont de taille nanométrique. Une inversion du même type a été observée entre γ-Al_2O_3 et α-Al_2O_3 *[9]*.

1.3.1.2.1 Influence de la taille des cristallites

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés, la taille des grains, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse *[10]*, *[11]* , *[12]*. Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque coté de l'interface joue donc un rôle important. Kim *et al. [13]* ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase–rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb *et al. [8]* ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

Basée sur la différence d'énergie de surface entre anatase et rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des germes est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile. L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile.

1.3.1.2.2 Le rôle de la brookite

Lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés (112) *[14]*. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase *[15]*. Du rutile apparaît aux environs de 500°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente. Dès sa formation sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. Zhu *et al. [14]* ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites. L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm. La formation de brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile. Les auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain critique D_c déterminée par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation (1.4) :

$$D_c = \frac{192.55 D_a}{5.67 D_a + 165.01} \qquad (1.4),$$

où D_a désigne la taille des grains d'anatase. Quand la taille de grain de la brookite est égale à D_c, l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est supérieure à D_c, l'anatase se transforme en brookite qui ensuite se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est inférieure à D_c, la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile.

1.3.1.3 Récapitulatif des caractéristiques d'anatase et du rutile

Tableau 1.3 Caractéristiques des phases anatase - rutile

Anatase	Métastable thermodynamiquement*	**Rutile**	Stable thermodynamiquement*
	Faible énergie de surface (si nanocristallin)		Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
	Élaboré à basse température		Élaboré à haute température
	Grande vitesse de nucléation		Transformation de l'anatase facile à T > 600°C et si anatase nanostructuré
	Nano-structuré		Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
	Grande surface spécifique		Surface spécifique plus faible
	Porteurs de charge plus mobiles		Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
	Largeur de la bande interdite, E_g = 3,2 eV		E_g = 3,0 eV
	Photoconductivité élevée		Photoconductivité faible
	Plus actif en photocatalyse		Moins actif en photocatalyse

*conditions standard (1 bar, 0°C)

1.3.2 Mode d'action photocatalytique de TiO_2

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) *[16]* :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \qquad (1.5).$$

Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO_2, suivant les réactions (1.6) et (1.7) :

$$H_2O + h^+_{(\text{bande de valence})} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \qquad (1.6)$$

$$h^+_{(\text{bande de valence})} + \text{polluant} \rightarrow \text{polluant}^+ \qquad (1.7).$$

Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (1.7) participent également à la dégradation des polluants :

$${}^{\bullet}OH + \text{polluant} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1.8).$$

Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron trou dans le volume de la particule ou sur la surface :

$$h^+ + e^- \rightarrow \text{chaleur} \qquad (1.9).$$

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (Eq. 1.5) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La

vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux $^{\bullet}OH$ et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique *[17]*, la cristallinité *[18]*, la taille des cristallites *[19]*, et le taux de dopage ionique *[20]*. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

1.3.3 Effet de la phase allotropique de TiO_2 sur l'activité photocatalytique

La différence de largeur de bande interdite de l'anatase (3,2 eV) et du rutile (3,0 eV) permet de comprendre pourquoi H^+ est réductible sur l'anatase tandis que sur le rutile c'est thermodynamiquement impossible *[21]*, *[22]*, *[23]*. Du point de vue thermodynamique, l'anatase et le rutile sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique car la position de la bande de valence est similaire. Cependant, dans plusieurs travaux scientifiques *[24]*, *[18]*, l'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile *[17]*,*[24]*. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

Ku *et al. [24]* ont comparé l'efficacité de dégradation du 2-chlorophénol des poudres d'anatase et de rutile élaborés par la société CERAC Inc. En utilisant diverses masses de catalyseurs de structures différentes, les auteurs ont constaté que la vitesse globale de destruction du 2-chlorophénol par unité de poids de rutile est inférieure à celle mesurée en utilisant la poudre d'anatase. Toutefois, en prenant en compte la différence de surface spécifique des deux poudres (10 $m^2.g^{-1}$ pour l'anatase et seulement 3,3 $m^2.g^{-1}$ pour le rutile), la vitesse globale de destruction du 2-chlorophénol est identique pour les deux variétés.

1.3.4 Effet de la cristallinité de TiO_2

Le taux de la cristallinité joue aussi un rôle dans l'efficacité photocatalytique du TiO_2. Kurkin *et al. [25]* ont observé un maximum de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse en fonction de la température de calcination (recuit) du catalyseur élaboré par hydrolyse de $TiCl_4$ dans une solution aqueuse d'ammoniaque ou de soude. Ils ont constaté que la surface spécifique d'une poudre d'anatase diminue avec l'augmentation de la température du recuit. Ceci s'explique par l'augmentation de la taille des cristallites avec la température, de 11 à 17 nm entre 360°C et 500°C.

L'activité photocatalytique augmente avec la température de recuit et présente un maximum pour un recuit aux environs de 450°C. La réflexion diffuse (*diffuse reflectance*) des échantillons atteint aussi un maximum à 450°C. Cette augmentation serait due à l'amélioration de la cristallinité et donc due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface des cristallites.

1.3.4.1 Influence des impuretés dans le film de TiO_2

Les impuretés dans la couche de TiO_2 peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'effet de l'insertion d'impuretés dans la couche de TiO_2 a été étudié par Park *et al. [26]*. Les auteurs ont testé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO_2 élaborées par la technique sol-gel et dopées par des cations de valence faible, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2} et élevée, Mo^{+5}, Nb^{+5}, W^{+6}. L'activité photocatalytique du TiO_2 pour la conversion des vapeurs de trichloréthylène est significativement plus élevée lorsque le catalyseur est dopé avec Mo, Nb et W plutôt qu'avec Fe, Co et Ni. Cette différence peut provenir de la forte cristallinité des échantillons dopés avec les cations de valence élevée. De même, ces échantillons absorbent davantage la lumière à 360 nm que ceux de l'autre groupe. Enfin, les cations du groupe de valence élevée seraient présents sous différents états d'oxydation, ce qui favoriserait le transport et la séparation des paires électron-trou photo générées : les états d'oxydation Nb(II), Nb(IV), Nb(V) pour Nb-TiO_2, Mo(IV), Mo(V) et Mo(VI) pour Mo-TiO_2, W(IV), W(V) et W(VI) pour W-TiO_2 ont été confirmés par analyse XPS.

1.3.5 TiO_2 en suspension ou supporté

La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté.

Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension (type *slurry*) ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides *[27]*. La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant *[28]*, *[29]*, *[30]*. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur : une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation. L'utilisation de particules en suspension (lit fluidisé), dans les systèmes de purification de l'air, est assez risquée car une filtration inefficace des particules nanométriques (fines) peut entraîner des problèmes respiratoires graves.

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur (sous forme de filtre, par exemple), permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique, en voiture, en bus ou dans le train.

Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des problèmes spécifiques. Pendant l'étape du chauffage pour fixer la couche mince, une partie de la structure poreuse disparaît sous l'effet du frittage. De plus, seulement une partie du catalyseur est en contact avec le polluant. Dans le cas des suspensions de TiO_2, les particules ne pas sont illuminées de manière continue mais pendant de courts instants à cause de l'agitation, tandis que le catalyseur fixé sur un support est irradié en permanence sur toute sa surface jusqu'à une profondeur effective qui correspond à une épaisseur critique *[31]*. Il faut concevoir un dispositif qui permette l'irradiation efficace du catalyseur immobilisé et une configuration de support qui optimise la charge du catalyseur.

1.3.6 Influence du support de photocatalyseur

L'effet de la nature du support sur l'activité photocatalytique de l'anatase est largement décrit dans la littérature. Il est possible de distinguer cet effet dû à i) la nature chimique, ii) la géométrie du support.

1.3.6.1 Influence de la nature chimique du support

Il faut noter tout d'abord la diversité des supports testés : nano tubes de carbone *[32]*, charbon actif *[33]*, alumine, acier inoxydable *[34]*, ITO *[35]*, *[36]*, verre *[37]*, E-glass *[38]*, silice *[39]*, P.E.T *[40]*. Il existe donc un panel large de solutions technologiques suivant les applications visées.

Z. Ding *et al. [33]* ont comparé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO_2 élaborées par CVD sur des particules de charbon actif, d'alumine-γ et de silice, en mesurant la vitesse de décomposition du phénol en solution. Les échantillons supportés sur alumine et sur charbon actif ont une activité photocatalytique faible car le phénol est absorbé par la porosité des supports. L'échantillon de TiO_2 déposé sur SiO_2 est plus efficace grâce à la transparence du support, à sa grande surface spécifique et au large volume de ses pores qui permet la dispersion uniforme du photocatalyseur.

Yin Ma *et al. [35]* ont étudié l'effet du substrat sur les caractéristiques microstructurales du TiO_2 déposé par sol-gel sur des supports de verre, d'ITO déposé sur verre, et de silicium p-Si(111). L'activité photocatalytique a été évaluée en suivant la photo dégradation de la rhodamine B en milieu aqueux. La masse du catalyseur était la même pour les trois échantillons (0,58 mg). L'échantillon TiO_2/ITO est constitué d'un mélange anatase-rutile tandis que les échantillons TiO_2/p-Si et TiO_2/verre sont constitués uniquement d'anatase. La vitesse de décomposition de la rhodamine B diminue (constante de vitesse *k*) lorsque l'on passe de TiO_2/ITO à TiO_2/p-Si ; elle est très faible avec le système TiO_2/verre. Ces différences peuvent provenir de la taille des particules de TiO_2 qui varie avec le support utilisé. La supériorité du système TiO_2/ITO pourrait être due au fait qu'il contient un mélange des phases anatase et rutile. Toutefois, en s'appuyant sur les résultats d'analyses SPS[2] et positive EFISPS[3], les auteurs suggèrent que la supériorité des échantillons TiO_2/ITO et TiO_2/p-Si vient d'une bonne séparation des charges favorisée par le couplage des semi-conducteurs qui constituent ces systèmes.

Fernandez *et al. [39]* ont étudié l'effet de l'utilisation de matériaux de natures chimiques différentes comme le verre, l'acier inoxydable et la silice pure (quartz) comme support du

[2] Surface Photovoltage Spectrometer
[3] Electric Field Induced SPS

photocatalyseur TiO_2. Les films de TiO_2 ont été élaborés par *dip coating* sur verre et sur quartz, et par électrophorèse de P25 (Degussa) sur acier. L'épaisseur de TiO_2 sur les supports de verre et quartz était faible (100 et 200 nm). Les dépôts sur acier étaient très épais (de 13 à 27 µm). Des essais de décomposition de l'acide malique les amènent à conclure que l'activité photocatalytique est liée à la pureté du support. Le dépôt sur silice est beaucoup plus actif que celui sur acier ou sur verre. Les impuretés cationiques Si^{+4}, Na^{+}, Cr^{+3}, Fe^{+3} provenant du support du verre et de l'acier diffusent dans la couche de TiO_2, et créent des sites de recombinaison des porteurs de charge. Les auteurs remarquent également que la présence des ions est responsable de la mauvaise cristallisation des films. La différence d'activité photocatalytique pourrait être due à la différence de cristallisation entre le quartz et verre. La faible activité du dépôt sur acier est principalement due à la présence du rutile, formé après un traitement à 973 K ; elle est également liée à la diffusion des ions Cr^{+3} et Fe^{+3} (mis en évidence par analyse EDX) dans le film au cours du traitement thermique.

Sanchez *et al*. *[40]* ont proposé l'utilisation de supports en polymère P.E.T recouvert de silice afin d'en empêcher la photo-oxydation et d'en préserver la transparence. Ce système permet de décomposer efficacement des vapeurs de trichloréthylène sous irradiation UVA, mais le rayonnement UV détériore progressivement les supports de P.E.T.

1.3.6.2 Influence de la géométrie du support

Dans plusieurs travaux, des supports de formes variées ont été utilisés afin d'obtenir une grande surface recouverte par TiO_2. L'augmentation de la surface du contact polluant-TiO_2 améliore l'efficacité photocatalytique. Pour cette raison des supports type nid d'abeille, des tubes cylindriques (réacteurs annulaires) *[41]*, des fibres (optiques *[42]*, micro fibres de verre, fibres de carbone *[43]*), des billes de verre poreuses *[44]*, *[45]* ou encore des membranes ont été utilisés. Une vue d'ensemble exhaustive des réacteurs et des configurations de photocatalyseurs supportés et en suspension est présentée par Dijkstra *et al. [46]*. Les avantages d'utilisation de supports de fort rapport surface/volume sont i) une faible perte de charge et ii) une haute efficacité photocatalytique *[2]*. Ces caractéristiques permettent leur industrialisation car le volume de gaz à traiter est grand et la réaction doit être rapide, avec des temps de contact de l'ordre de la seconde.

D'un autre coté, l'accessibilité des photons suffisamment énergétiques pour initier la réaction photocatalytique sur le TiO_2 dépend de la complexité de la forme géométrique du support. Un compromis entre l'optimisation de la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV doit être proposé. Ce compromis pourrait être l'utilisation de supports poreux de géométrie complexe, transparents à la lumière UV. C'est le cas des billes de verre poreuses, de la laine de fibres de verre, du quartz ou des fibres optiques, transparents au rayonnement UVA.

1.3.7 Effet de la méthode de préparation des photocatalyseurs supportés

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élaboration de films de TiO_2 : méthode sol-gel *[47]*, dépôt en phase liquide[4] *[43]*, *spray pyrolysis [48]* , pyrosol *[49]*, APCVD *[50]*, ou PECVD *[44]* . Chaque méthode présente des avantages (coût, facilité de mise en œuvre, bon contrôle du procédé,

[4] *Liquid Phase Deposition*

utilisation, prise en compte de contraintes imposées par le support) mais il n'y a pas de solution universelle.

Une démarche de comparaison de l'activité photocatalytique de films de TiO_2 supportés sur des plaques de verre et élaborées par des méthodes LPCVD, PVD et DLI-CVD, menée dans le cadre d'une ACI[5], semble montrer que les méthodes LPCVD et PVD sont les plus efficaces pour différents domaines d'épaisseur de film (Figure 1.5).

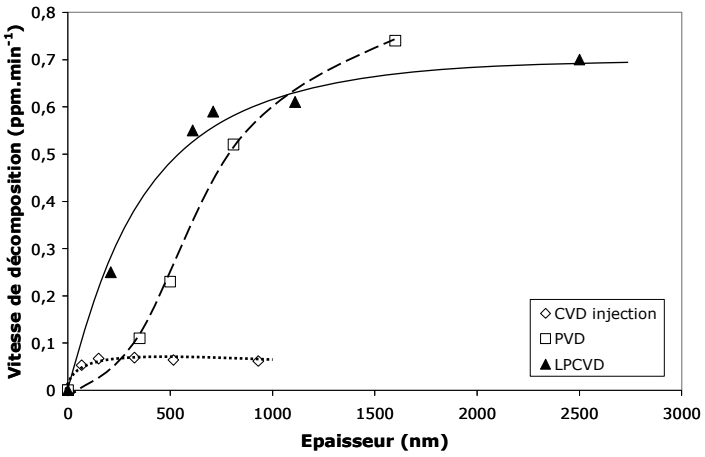


Figure 1.5. Vitesses initiales d'oxydation de l'acide malique en fonction de l'épaisseur des films de TiO_2.
Comparaison entre les procédés DLI-CVD (injection) - (CEA-Grenoble), PVD (LSGS) et LPCVD (CIRIMAT).
Tests photocatalytiques : IRCELYON

1.4 Les procédés CVD et CVI

1.4.1 Le procédé CVD

Le procédé CVD (*Chemical Vapour Deposition*) est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable .

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

[5] Projet OPTIMIST.RTB (2003-2005) – ACI Nanosciences ($T_{dépôt}$ = 400°C ; précurseur: TTIP ; support: verre borosilicaté ; polluant modèle : acide malique)

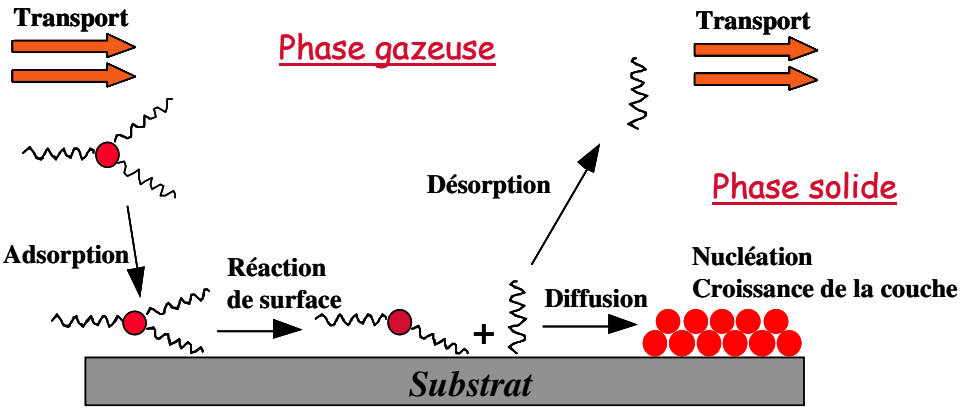


Figure 1.6 Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les étapes individuelles du procédé CVD sont indiquées sur la Figure 1.6 et résumées dans la séquence de dépôt suivante :

1. transport des réactifs à proximité du substrat ;
2. diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
3. adsorption des réactifs sur la surface ;
4. réaction chimique sur la surface ;
5. migration sur la surface pour former des germes stables ;
6. désorption des produits de réaction ;
7. diffusion des produits volatils loin de la surface ;
8. transport des produits volatils hors de la zone de dépôt ;
9. réactions en phase gazeuse (sous certaines conditions).

Chacune des étapes apparaît consécutivement. La plus lente sera l'étape limitante du mécanisme de dépôt. Trois régimes principaux de fonctionnement d'un procédé CVD sont ainsi mis en évidence :

- mécanisme contrôlé par le transport : l'étape d'alimentation en réactifs ou d'élimination des produits de réaction est l'étape la plus lente ;
- mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche limite : l'étape lente correspond à l'étape 2 ou 7 ;
- mécanisme contrôlé par la cinétique chimique: l'étape limitante est un processus de surface (étape 3, 4, 5 ou 6).

Le régime de contrôle cinétique est le plus propice à l'obtention de dépôts uniformes. Les paramètres principaux sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont : i) la géométrie du four, ii) la nature chimique du précurseur gazeux, v) le débit des gaz (réactifs et dilution), vi) la pression totale, vii) la température des parois du four et du substrat. Le régime de contrôle chimique est généralement à basse température et à basse pression pour des débits de gaz importants.

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle techniquement est facile à mettre en œuvre (Tableau 1.4). Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme

polycristalline ou monocristalline (croissance épitaxique). Ces familles de matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface comme la résistance à l'usure, au frottement ou la corrosion. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés à des nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

Tableau 1.4 La technique *Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD)*

Avantages	Inconvénients
Technique relativement facile à mettre en œuvre	Le substrat doit être chauffé
Grande vitesse de dépôt	Toxicité et agressivité des précurseurs
Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts	Contamination en carbone (MOCVD)
Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses (*conformal step covering*)	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante
Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction	La CVD est une technique de dépôt onéreuse

1.4.2 La technique MOCVD

L'utilisation de précurseurs métal-organiques (MOCVD), mise en œuvre dans ce travail, permet également d'abaisser considérablement la température de dépôt. Les précurseurs utilisés en MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) sont des composés qui comportent, dans leur structure, les éléments caractéristiques des matériaux à déposer. La différence entre les composées métal-organiques et les composées organométalliques (Figure 1.7) est basée sur la structure de la molécule. Quand l'atome du métal n'est pas lié directement à un atome de carbone, il s'agit des métal-organiques. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à température relativement basse**,** donc d'utiliser des substrats thermiquement sensibles.

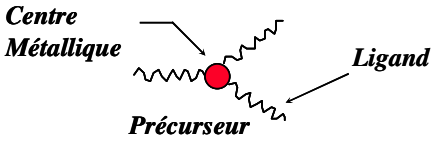


Figure 1.7. Représentation schématique d'un précurseur organométallique.

L'autre intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles *[51]*. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix des précurseurs ainsi que de leur toxicité dans un bon nombre de cas.

1.5 Principe du procédé CVI

Les procédés CVD et CVI se distinguent par la nature du support à revêtir. Le procédé CVD concerne les surfaces planes. L'infiltration chimique en phase vapeur (*Chemical Vapour Infiltration, CVI*) désigne la méthode dans laquelle les réactifs chimiques pénètrent un substrat poreux où une réaction en phase vapeur se produit pour former un film sur la surface interne du substrat *[52]*.

Le transport des gaz à l'intérieur du réacteur de CVI relève des mêmes processus physico-chimiques que le procédé CVD. L'emploi d'un substrat fibreux plutôt que massif entraîne des contraintes supplémentaires liées au transport des espèces gazeuses au sein du milieu poreux. Lorsque le mélange gazeux arrive au substrat poreux, il se produit un phénomène supplémentaire : le processus d'infiltration. Le gaz pénètre par diffusion ou par convection dans les pores jusqu'au coeur de la préforme, et vient y déposer par réaction chimique hétérogène un dépôt solide. Progressivement, la porosité se remplit de dépôt. Pour que la réaction de dépôt se produise jusqu'au cœur du substrat, la vitesse de diffusion doit rester nettement supérieure à la vitesse de dépôt afin d'éviter une densification inhomogène et le bouchage éventuel des pores en surface.

En raison de la faible taille des pores, le flux convectif est en général négligeable : le transport des espèces au sein du système de pores se fait par diffusion. Généralement, ce mode de transport ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur des pores, ce qui peut entraîner un appauvrissement local en précurseur du dépôt et un enrichissement en sous-produit(s) de réaction. Ces phénomènes peuvent être à l'origine de la formation d'un dépôt non homogène en termes d'épaisseur et de nature dans un réseau poreux.

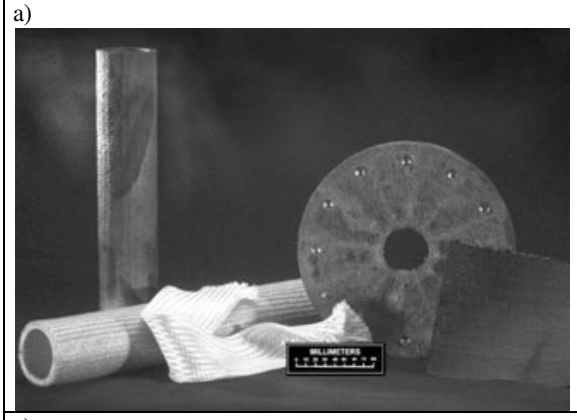
Les paramètres qui interviennent lors un procédé de CVI sont : i) la nature du précurseur, sa diffusivité et son mécanisme de dépôt, ii) le temps de séjour de la phase gazeuse dans la zone chaude, iii) la géométrie du réacteur et du substrat [rapport de la surface accessible au dépôt sur le volume de la zone réactionnelle ou facteur S / V, forme des pores (*tortuosity*)] *[53]*.

Ces paramètres influencent des processus physico-chimiques complexes tels que le transport de matière et d'énergie, et des réactions chimiques en phase homogène et en phase hétérogène. Le contrôle de ces paramètres permet d'optimiser le temps d'infiltration, l'uniformité de densification et la stœchiométrie du dépôt *[54]*,*[55]*.

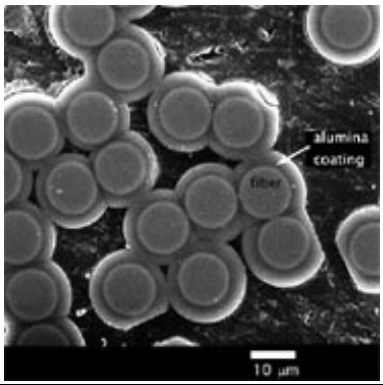
1.5.1 Matériaux élaborés par CVI

Jusqu'à aujourd'hui l'infiltration (CVI) est appliquée à la densification de préformes fibreuses (renfort), de porosité importante (60% à 80%), par des matériaux céramiques réfractaires (matrice) pour l'amélioration de leur ténacité et de leur résistance aux chocs mécaniques et thermiques (Figure 1.8). Selon la nature de leurs constituants, ces composites, dits thermostructuraux, sont adaptés à des températures d'utilisation comprises entre 400°C et 3000°C *[53]*. Les matrices céramiques peuvent être des carbures (SiC, TiC, B_4C), des nitrures (Si_3N_4, BN), des oxydes (ZrO_2, Al_2O_3), ou du carbone. Elles sont associées à différents types de fibres (SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, carbone) et de nombreuses combinaisons sont possibles.

a)



b)



c)

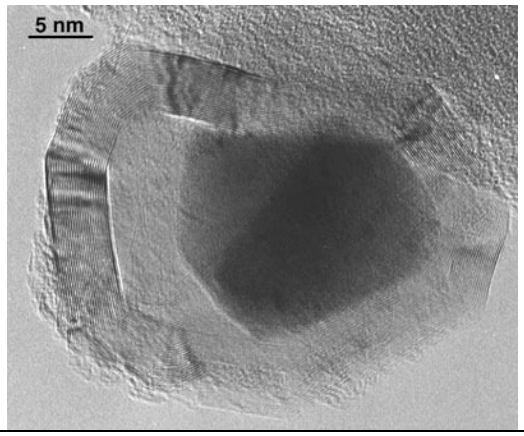


Figure 1.8 Matériaux élaborés par CVI

a) Tissu Nextel ™ 312, préforme pré-imprégnée, tube densifié et matrice SiC[6]
b) Films d'alumine par CVI métal-organique[7]
c) CVI sur aerogel (anneau de carbon autour d'une particule de Nickel)[8]

1.6 Techniques CVI

Les différentes techniques d'élaboration par CVI présentées dans le Tableau 1.5 *[52]*, peuvent être divisées en plusieurs catégories, selon :

- le mode de chauffage, radiatif ou inductif ;
- la température, uniforme (isotherme) ou non (gradient thermique) ;
- le type du réacteur, mur froid ou mur chaud ;
- le mode d'élimination de la chaleur de la préforme (rayonnement, convection, conduction) ;
- la pression totale ;
- l'uniformité de la pression, pression uniforme (isobare) ou gradient de pression imposé à travers la préforme (écoulement forcé, pression pulsée) ;
- l'utilisation ou non d'un plasma.

[6] Surface Processing & Mechanics Group, Metals & Ceramics Division, T. Besmann, Oak Ridge National Laboratory
[7] Applied Thin Films Inc.
[8] Microstructured Materials Group, Berkley Lab (http://eetd.lbl.gov/ECS/aerogels/sa-nano.html)

1.6.1 Type de réacteur CVI

Un critère classique pour distinguer les différentes techniques de CVI repose sur les méthodes de chauffage, présentant des avantages différents :

1) Les réacteurs à paroi chaude : l'ensemble (réacteur + préforme) est chauffé. Cette configuration a le désavantage de favoriser la réaction de décomposition en phase homogène du précurseur gazeux avant qu'il atteigne la préforme. Les réacteurs isothermes font partie de cette catégorie.

2) Les réacteurs à paroi froide : le substrat est chauffé en interne par conduction (par des dispositifs inductifs ou résistifs), tandis que les parois restent froides. Le mélange gazeux arrive au voisinage du substrat sans chauffage préalable, donc sans avoir subi de réaction en phase homogène. Cette configuration est bien adaptée à des études cinétiques de dépôt à partir d'un système chimique donné, car il ne forme pas de dépôt parasite sur les parois du réacteur. Cependant, les gradients thermiques importants, qui s'établissent entre le substrat et les parois, engendrent des recirculations du mélange gazeux par convexion naturelle et par diffusion thermique. Ces circulations du mélange gazeux peuvent nuire à la reproductibilité des dépôts.

Tableau 1.5. Différentes méthodes CVI employées pour la densification des matières composites

Les procédés CVI	Température		Mode de chauffage		Pression				Plasma		Réacteur	
	Unif.	Grad.	Radiatif	Inductif	Unif.	Grad.	Atm.	Basse	N	Y	HW	CW
Isotherme, isobare (C-C, SiC-SiC)	❖		❖		❖		❖	❖	❖		❖	
Activé par plasma, pression très faible(C-C, C-diamant)	❖	❖	❖		❖	❖		❖		❖	❖	❖
Gradient thermique, chauffage radiatif, isobare (C-C)		❖	❖		❖		❖	❖	❖			❖
Gradient thermique, chauffage inductif, isobare (C-C)		❖		❖	❖		❖	❖	❖			❖
Immersion en liquide, gradient thermique, chauffage inductif, isobare, pression atmosphérique		❖		❖	❖		❖		❖			❖
Isotherme, écoulement forcé	❖		❖			❖	❖	❖	❖		❖	
Isotherme, pression pulsée	❖		❖			❖	❖	❖	❖		❖	
Gradient thermique, écoulement forcé (C-C, C-BN,SiC-SiC,C-SiC, SiC-Si_3N_4)		❖	❖			❖	❖		❖			❖
Chauffage micro-onde, écoulement forcé ou isobare (SiC-SiC, SiC-Si_3N_4, Al_2O_3-Al_2O_3)	❖	❖	❖	❖ et/ou capacitive	❖	❖	❖	❖	❖		❖	
Catalyseur activé, isotherme, isobare	❖		❖		❖		❖		❖		❖	

1.6.2 CVI isotherme, isobare

La méthode la plus ancienne la plus simple et la plus répandue dans l'industrie est la CVI isotherme et isobare. Le problème majeur réside dans des vitesses de formation du dépôt très lentes qui entraînent des durées d'élaboration très importantes et donc des coûts industriels élevés. Toutefois, elle permet de contrôler la morphologie de la matrice déposée et d'obtenir des matériaux relativement denses avec des taux de porosité résiduelle assez faibles. Avec cette technique, des réacteurs de grande taille peuvent être employés et la densification simultanée d'un grand nombre de pièces, même de géométrie complexe, est possible.

En ce qui concerne les réactions chimiques (homogènes et hétérogènes), les mécanismes mis en jeu sont *a priori* identiques en CVD ou en CVI. Pour des conditions similaires de température, de pression et de débit de gaz, les mécanismes peuvent nettement différer entre la périphérie (CVD) et l'intérieur d'une préforme fibreuse (CVI), à cause des phénomènes de transport.

La vitesse relative des phénomènes de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques, constitue un paramètre cinétique important du procédé isotherme (I-CVI) :

1. si la vitesse des réactions chimiques est trop élevée par rapport à la vitesse de diffusion, le dépôt se fera principalement à l'entrée des pores. Des porosités fermées risquent alors de se créer par des phénomènes de bouchage, générant un matériau insuffisamment dense.

2. si la vitesse de diffusion est nettement plus élevée que la vitesse des réactions chimiques, un dépôt d'épaisseur homogène pourra être créé dans les pores. L'utilisation d'une pression réduite, la dilution des gaz précurseurs par un gaz neutre (argon, azote, hélium etc.) ou l'emploi d'une température faible favorisent la vitesse de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques. Les vitesses de dépôt sont lentes, ce qui induit des durées de fabrication des matériaux très longues.

La difficulté du procédé de I-CVI réside donc dans le choix des paramètres opératoires dans une gamme réduite, qui permette d'obtenir un dépôt le plus homogène possible tout en conservant des durées de densification raisonnables. La nécessité de favoriser la diffusion au sein du milieu poreux pour obtenir des dépôts les plus homogènes possibles implique de travailler sous pression réduite. Ce choix des paramètres entraîne des vitesses de dépôt très faibles, donc des durées (plusieurs centaines d'heures) et des coûts de fabrication très élevés.

1.7 Notre objectif

Notre objectif est d'appliquer la technique CVI au dépôt de TiO_2, dans un réacteur isotherme – isobare pour la fonctionnalisation – mais pas la densification – de supports de grande porosité (60-90%), de grande surface spécifique et de géométrie complexe pour des applications en catalyse. Plus précisément, nous allons utiliser des supports faits de micro fibres et tenter d'optimiser la dispersion du photocatalyseur pour obtenir une activité photocatalytique efficace pour la purification de l'air. A cause du nombre élevé de paramètres qui la gouverne, la technique CVI est délicate à mettre en œuvre. Mais en choisissant les paramètres opératoires on peut obtenir des microstructures de dépôts variées et étudier laquelle donne la meilleure activité photocatalytique. La combinaison de la technique CVI et d'un support adapté à la purification d'une phase gazeuse pourrait conduire à proposer un procédé d'élaboration d'un matériau compétitif pour le marché de la photocatalyse.

Références

[1] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 1999, *53*, 115.

[2] J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment* 2003, *38*, 645.

[3] S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature (London)* 1966, *211*, 581.

[4] D.T Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, *77*, 4708.

[5] E.P Meagher, G. A. Lager, *Can. Miner.* 1979, *17*, 77.

[6] U. Diebold, *Surface Science Reports* 2003, *48*, 53.

[7] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mat. Chem.* 1998, *8*, 2073.

[8] J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral.* 1997, *82*, 717.

[9] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 1997, *277*, 788.

[10] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 3481.

[11] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, *84*, 1591.

[12] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.* 2000, *15*, 437.

[13] 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, *Materials Science and Engineering: C* 2007, *27*, 1343.

[14] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin, *Materials Science and Engineering: A* 2005, *403*, 87.

[15] X. Z. Ding, X. H. Liu, *J. Mater. Res.* 1998, *13*, 2556.

[16] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, *75*, 2042.

[17] K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 1990, *94*, 8222.

[18] M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology* 2007, *201*, 9309.

[19] C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis* 2002, *212*, 145.

[20] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 13669.

[21] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, *100*, 2239.

[22] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, *100*, 5985.

[23] M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker, J. DuBow, *J. Phys. Chem.* 1980, *84*, 1987.

[24] Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee, *Wat. Res.* 1996, *30*, 2569.

[25] A. V. Vorontsov, A. A. Altynnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, *144*, 193.

[26] S. E. S. E. Park, H. Joo, J. W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2004, *83*, 39.

[27] A. D. Modestov, O. Lev, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, *112*, 261.

[28] M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, M. Langlet, *Journal of Materials Science* 2006, *41*, 2915.

[29] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* 1998, *102*, 10871.

[30] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, *Journal of Catalysis* 2000, *192*, 185.

[31] M. L. Hitchman, F. Tian, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002, *538-539*, 165.

[32] X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *Carbon* 2007, *45*, 717.

[33] Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *Catalysis Today* 2001, *68*, 173.

[34] F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, *Surface and Coatings Technology* 2007, *201*, 9304.

[35] Y. Ma, J.-b. Qiu, Y.-a. Cao, Z.-s. Guan, J.-n. Yao, *Chemosphere* 2001, *44*, 1087.

[36] B. R. Sankapal, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Applied Surface Science*, 2005*, 239,* 165.

[37] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, *151*, 171.

[38] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes, F. Maury, *Surface and Coatings Technology* 2007, *201*, 9354.

[39] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental* 1995, *7*, 49.

[40] B. Sanchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, *66*, 295.

[41] G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *Chemical Engineering Science* 2007, *62*, 793.

[42] W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, *31*, 209.

[43] B. Herbig, P. Lobmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004, *163*, 359.

[44] M. Karches, M. Morstein, P. Rudolf von Rohr, R. L. Pozzo, J. L. Giombi, M. A. Baltanas, *Catalysis Today* 2002, *72*, 267.

[45] S.-C. Jung, B.-H. Kim, S.-J. Kim, N. Imaishi, Y.-I. Cho, *Chemical Vapor Deposition* 2005, *11*, 137.

[46] M. F. J. Dijkstra, E. C. B. Koerts, A. A. C. M. Beenackers, J. A. Wesselingh, *AIChE Journal* 2003, *49*, 734.

[47] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J. V. Weber, *Catalysis Today* 1999, *54*, 291.

[48] A. I. Martinez, D. R. Acosta, A. A. Lopez, *J. Phys.:Condens. Matter* 2004, *16*, S2335.

[49] F.-D. Duminica, F. Maury, S. Abisset, *Thin Solid Films* 2007, *515*, 7732.

[50] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, L. Rizzo, *Chem. Vap. Deposition* 1999, *5*, 73.

[51] T. T. K. Mark J. Hampden-Smith, *Chemical Vapor Deposition* 1995, *1*, 8.

[52] I. Golecki, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 1997, *20*, 37.

[53] N. Reuge, G. L. Vignoles, *Journal of Materials Processing Technology* 2005, *166*, 15.

[54] S. V. S. John Y. Ofori, *AIChE Journal* 1996, *42*, 2828.

[55] Stratis V. Sotirchos, *AIChE Journal* 1991, *37*, 1365.

Chapitre II – Montage expérimental et techniques de caractérisation des films de TiO_2

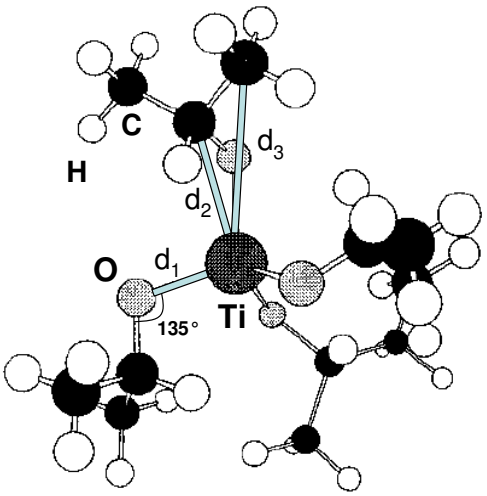
Chapitre II – Montage expérimental et techniques de caractérisation des films de TiO_2.

2.1. Choix du précurseur

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le tétra-*iso*-propoxyde de titane (TTIP). Ce précurseur a été retenu car il est stable et peu onéreux (application industrielle). Il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane et ses sous-produits de décomposition ne sont pas nocifs.

2.1.1. Molécule

Afin d'effectuer le calcul sur la diffusivité des espèces gazeuses introduites dans le réacteur pour former les dépôts de TiO_2, il était nécessaire de déterminer le diamètre moyen de la molécule de TTIP. Les études XANES et EXAFS ont montré que Ti $(O^iPr)_4$ est un monomère dans lequel le titane est en coordinence tétraédrique *[1]*.



$Ti(OC_3H_7)_4$ (TTIP)

Figure 2.1 Molécule de tétra-*iso*-propoxyde de titane, Ti $(O^iPr)_4$ (TTIP), d'après Taylor *et al. [2]*

Le diamètre de la molécule de TTIP est de l'ordre de 10 Å environ. Pour le calculer, nous avons considéré la molécule de TTIP comme une sphère dont le centre se situe sur l'atome de Ti. Son rayon donc tient compte de la distance entre l'atome de Ti le carbone d'un groupe méthyle non lié à l'atome d'oxygène et du rayon de van der Waals de ce groupe méthyle (1,7 Å). Donc $r_{TTIP} = 3,3 + 1,7 = 5,0$ Å ; $d_{TTIP} = 10,0$ Å

Tableau 2.1. Distances inter-atomiques pour la molécule tétra-*iso*-propoxyde de titane *[1]*

Liaison	**d_1**	**d_2**	**d_3** [a]	**Ti – O – C**
Distance (Å) / EXAFS	1,76	2,95	3,3	
Angle (deg)	-	-	-	135

[a] : groupes méthyles

2.1.2. Propriétés physiques

Dans les conditions normales, cet alkoxyde de titane est un liquide incolore. Sensible à l'hydrolyse, il a une forte tendance à réagir avec l'humidité de l'air et doit donc être manipulé sous atmosphère contrôlée et inerte. Il est soluble dans l'éthanol anhydre, l'éther, le benzène et le chloroforme. Le Tableau 2.2 résume les propriétés physiques du précurseur.

Tableau 2.2. Propriétés physiques du précurseur TTIP

Masse molaire	284,2
Température de fusion (°C)	20
Température d'ébullition (°C)	91,3 / 5mmHg ; 50 / 1mmHg
Densité à 25°C	0,995
Viscosité à 15°C (cp)	2,11 – 2,29
$\Delta H°_f$ (s→ℓ) (Kcal.mol^{-1})	-377 ± 1,6
$\Delta H°_f$ (ℓ→v) (Kcal.mol^{-1})	14,7
Entropie S (15°C) cal.°C^{-1}.mol^{-1}	40,5

2.1.2.1. Vaporisation

La tension de vapeur saturante de $Ti(O^iPr)_4$, en fonction de la température a été déterminée par la méthode d'entraînement par Duminica *et al. [3]*. Elle obéit à l'équation de Clausius – Clapeyron suivante :

$$\log P(Torr) = 9,465 - \frac{3222}{T(K)} \quad (2.1)\ [3]$$

Cette équation a été établie à partir de mesures effectuées entre 40 et 227°C. Sur la Figure 2.2 elle est comparée avec d'équation de Clausius – Clapeyron proposée par Siefering *et al. [4]*. Nous constatons que les deux droites ont la même pente, mais des ordonnées à l'origine différentes. Ce décalage est principalement dû à la différence de configuration du bulleur (saturateur) utilisé

(géométrie, temps de contact gaz-liquide) et à la charge du bulleur en précurseur *[5]*. À partir de l'équation 2.1 il est possible de calculer l'enthalpie de vaporisation (voir annexe). La similarité des pentes conduit à des valeurs d'enthalpie de vaporisation de l'ordre de 61,14 et 61,68 kJ.mol^{-1} pour les travaux de Duminica *et al. [3]* et Siefering *et al. [4]*.

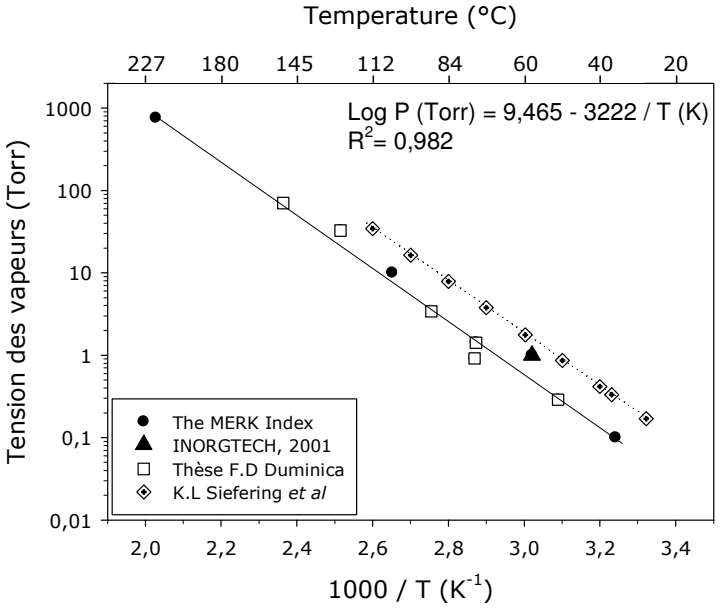


Figure 2.2. Variation de la pression de vapeur en fonction de 1/T (abscisse inférieure) et du point d'ébullition (abscisse supérieure). Ces mesures ont été effectuées à 1 atm de pression totale. La droite en pointillés est déduite de K.L Siefering *et al. [4]*.

2.1.2.2. Pyrolyse TTIP

TTIP se pyrolyse facilement à partir de 220°C *[6]* et il ne nécessite pas une source supplémentaire d'oxygène pour former du TiO_2 stœchiométrique. L'utilisation des précurseurs métal-organiques peut provoquer une contamination importante des dépôts en carbone. Cette contamination peut être réduite en utilisant une source d'oxygène et en travaillant à haute température (> 600°C). La partie cinétique de dépôt à partir du TTIP est décrite au Chapitre 4.

2.2. Description du réacteur

Les expériences de dépôt de TiO_2 sur substrat plan et d'infiltration sur substrat poreux ont été réalisées dans un dispositif CVD construit au laboratoire. Le réacteur CVD (Figure 2.3) est divisé en trois parties :

1. La première assure l'alimentation du réacteur en gaz de précurseur et en gaz réactif. Le précurseur utilisé (TTIP) est introduit dans le saturateur sous argon en boîte à gants. Le saturateur est thermostaté par un bain d'eau dont la température, maintenue constante, fixe la tension de vapeur du TTIP. Les vapeurs du précurseur sont entraînées vers le réacteur par barbotage d'un courant d'azote sec dans le saturateur. La dilution de la phase vapeur est assurée par un apport supplémentaire d'azote à l'entrée du four. Deux gaz réactifs ont

été utilisés : de l'oxygène pour le désensimage des fibres, de l'ammoniac pour le dopage du dépôt à l'azote. Les débits du gaz vecteur, du gaz de dilution et du gaz réactif sont régulés par des débitmètres massiques. Les conduits d'amenée des gaz vers le réacteur sont chauffés par des cordons chauffants à des températures supérieures d'environ 20°C à celle de la vaporisation du précurseur afin d'éviter toute recondensation des vapeurs sur les parois.

2. Le réacteur, composé d'un tube de quartz de diamètre externe 30 ou 50 mm (Ø25 ou Ø45 mm respectivement) et de longueur 70 mm (35 mm dans la zone de chauffage), est placé dans un four à résistance cylindrique et horizontal. Le contrôle de la température de dépôt se fait à l'aide d'un thermocouple de type K en contact simple avec le porte échantillon. Le schéma du réacteur est présenté à la Figure 2.3. Le profil thermique selon l'axe du réacteur a été mesuré pour des températures de consigne entre 300 et 500°C, pour des pressions de travail comprises entre 1 et 20 Torr et des débits gazeux entre 0 (vide) et 595 sccm, afin de déterminer le domaine isotherme du four (voir annexe final).
3. Le système de contrôle de la pression et d'évacuation des gaz. La pression est régulée par une vanne papillon asservie. Les gaz sont évacués de l'enceinte réactionnelle à l'aide d'une pompe primaire (à palettes) munie de deux filtres à particules.

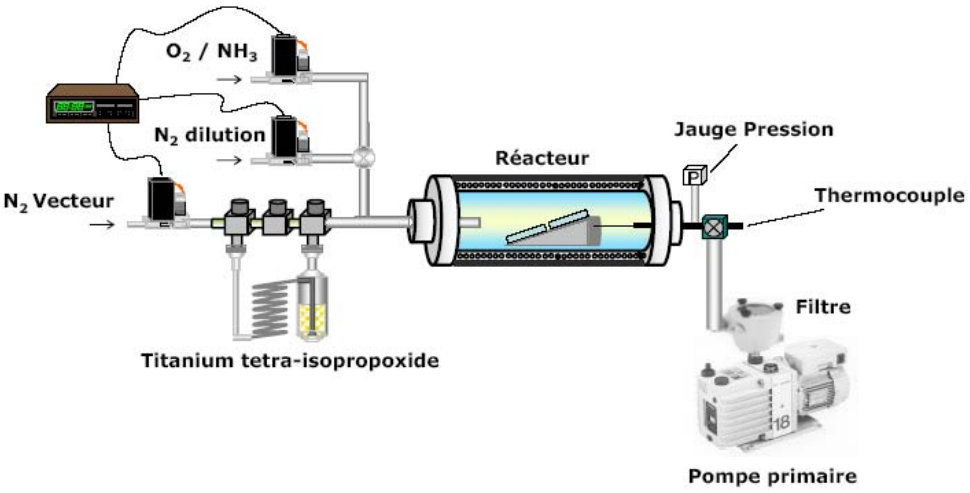


Figure 2.3 : Schéma de l'appareillage LPCVD utilisé

Le Tableau 2.3 présente les conditions typiques utilisées pour l'élaboration des films de TiO_2 lors des expériences en LPCVD.

Table 2.3. Conditions opératoires typiques de LPCVD

Pression Totale (Torr)	1 - 20				
Débit gaz vecteur (N_2, sccm)	15 - 75				
Débit total (sccm)	600				
Température de dépôt (°C)	300	350	400	500	600
Température de vaporisation (°C)	25 – 44	25 – 44	25 – 60	25 -60	25
TTIP fraction molaire (10^{-6})	76 – 5000	76 – 5000	76 – 5000	76 - 1035	76 - 1035
Durée de dépôt (min)	180 – 700	180 – 300	5 – 300	180 – 300	180 – 300
Substrat	Verre borosilicaté, Si(100), tissu de verre, coton de quartz				

2.3. Caractéristiques des substrats de MOCVD et MOCVI en basse pression

2.3.1. Supports plans non poreux (plaquettes)

Les supports plans utilisés sont des plaques de verre borosilicaté et des wafers (plaquettes) de Si(100). Pendant les expériences de dépôt ils ont été placées sur un porte échantillon en acier inoxydable, incliné de 10°, et aligné avec l'axe longitudinal de symétrie du réacteur (z) (Figure 2.3). Avec cette inclinaison, l'espace (cross section) de la chambre du réacteur diminue, en favorisant l'augmentation de la vitesse du flux dans la longueur du porte échantillon. Avec cet effet, les phénomènes de déplétion de la concentration et de la couche limite sont compensés.

Les supports de verre borosilicaté contiennent une faible teneur en sodium. Ils sont polis sur les deux faces et montrent une haute transmission (93%) dans le domaine visible et UVA. Leurs dimensions sont 15×32 mm^2 et 32×32 mm^3 et leur épaisseur est de 1,5 mm.

Les échantillons de Si(100), polies d'une coté seulement, ont été découpés à partir des wafers, en plaquettes de dimensions 1 x 1 cm^2.

2.3.1.1. Préparation des substrats avant dépôt

Les substrats de verre ont été nettoyés à l'aide de tensioactifs sous ultrasons et rincés à l'eau dé-ionisée. Ensuite ils ont été séchés sous courant d'argon sec.

Les plaquettes de Si(100) ont été dégraissés par immersion dans du trichloréthylène bouillant pendant 5 minutes, puis dans de l'acétone bouillant pendant 10 minutes et finalement dans de l'eau pure bouillante pendant 10 minutes, avant d'être rincés à l'eau dé-ionisée et séchés dans un courant d'argon sec.

2.3.2. Supports plans poreux (microfibres de quartz et de tissu de verre)

Les substrats poreux ont été choisis pour satisfaire les exigences suivantes :

- être transparent au rayonnement UVA ;
- offrir une surface spécifique plus large par rapport aux surfaces planes ou d'autres géométries déjà utilisées pour des applications photocatalytiques comme les substrats de billes de verre (géométrie complexe), ou nid d'abeille (géométrie efficace) ;
- pouvoir résister thermiquement au moins jusqu'à 400°C ;
- être souples, de faible densité et facile à manipuler ;
- être peu onéreux.

Les substrats qui répondent à ces exigences sont des microfibres de verre tissées et du coton de silice fondue.

2.3.2.1. Tissu de verre

Analyse chimique et caractéristiques géométriques

Le tissu de verre est fait de fibres de type « E-glass », un verre borosilicaté à faible teneur en cations alcalins. Il a été obtenu auprès de C.Y.S Composites. Il pèse 30 $g.m^{-2}$ et il est caractérisé par un pourcentage de vide de 90% (voir annexe). Il présente une dispersion aléatoire de fibres tissées, de diamètre moyen 12 µm (Figure 2.4), et il est transparent dans le domaine UVA. Sa température de fusion est 800°C et sa composition chimique est présentée au Tableau 2.4.

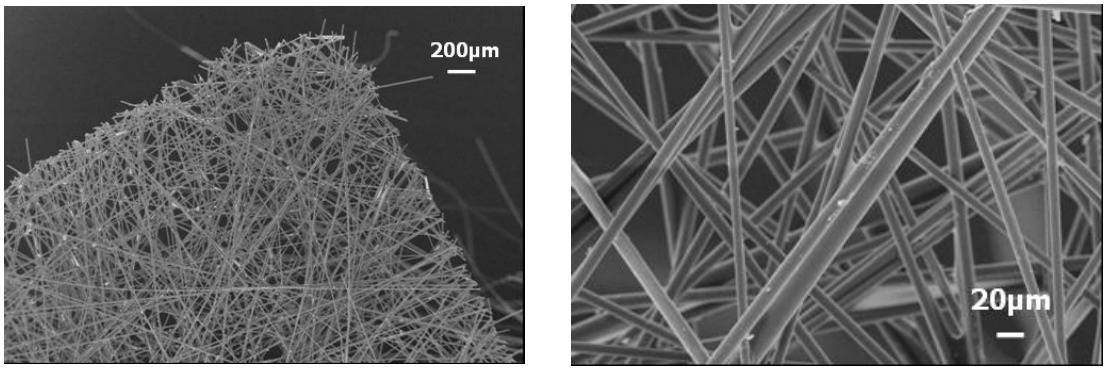


Figure 2.4. Cliché MEB du tissu de verre avant traitement thermique

Initialement, les fibres de verre sont soutenues par un film organique (ensimage) qui correspond à environ de 7 – 8 % de la masse totale. Avant la réalisation du dépôt, ce film d'ensimage est enlevé par un traitement thermique à 500°C, sous atmosphère oxydante (20% O_2 et 80% N_2 de pureté 99,99992 %). En négligeant l'aire des sections aux extrémités des fibres (approximation d'une fibre continue de densité 2,5) la surface spécifique du tissu peut être évaluée à S_{sp} = 0,133 $m^2.g^{-1}$ (voir annexe final). L'observation au MEB, montre une distribution irrégulière des pores. Pour une feuille de tissu, la distribution de la taille des pores est estimée entre 50 et 100 µm.

(a)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	B_2O_3
54%	15%	<0.5%	17%	5%	<0.8%	8%

(b)

Poids (g/m^2)	Liant (%)	D_f (µm)	Humidité (%)	Temps de pénétration (2 feuilles)
30	7	12±2	0,5	<10 s

Tableau 2.4. a) Analyse chimique du tissu de verre et b) ses caractéristiques (données fournisseur)

Analyse Thermogravimétrie (ATG)[1]

Le substrat de tissu de verre a été caractérisé par une analyse ATG sous différentes conditions afin de déterminer la température à partir de laquelle la perte de masse, due à l'élimination de l'ensimage, se stabilise. Les échantillons testés sont de même masse et subissent un chauffage à 600°C, à la vitesse de 3°C.min^{-1} (norme ASTM), sous atmosphère inerte ou sous atmosphère oxydante.

La Figure 2.5 montre que sous balayage d'air, l'humidité (env. ~5%) disparaît entre la température ambiante et 200°C. A partir de 250°C il y a une perte de masse importante jusqu'à 400°C. Dans ce domaine de température le pourcentage de perte de masse atteint 7,5 % et correspond à l'oxydation de la couche organique dénommé «liant» ou ensimage (Tableau 2.5). Au-delà de cette température la masse reste constante. On considère que la couche organique a totalement disparu à 450°C.

Concernant le traitement sous atmosphère inerte (N_2) l'enlèvement du film organique est décalé de 100°C et ne commence qu'à partir de 350°C. A 450°C la perte de masse n'est que 7,5%. La diminution de la masse au-delà peut signifier que la destruction de la couche organique n'est pas complète.

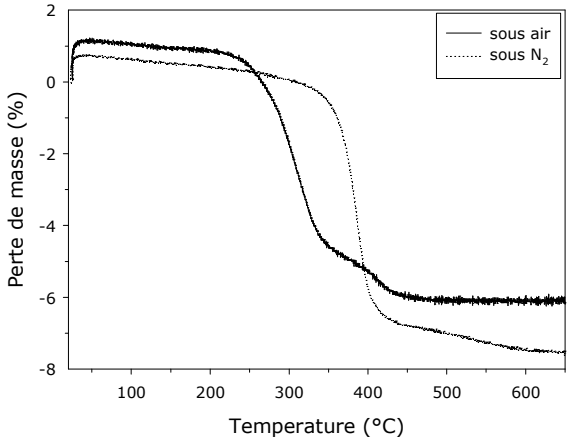


Figure 2.5. Analyse thermogravimétrie (ATG) du tissu de verre sous atmosphère inerte (N_2 – 99,99992 % pur) et oxydante (air sec: mélange N_2 – O_2 pureté 99,99990 %). Balayage dynamique. (LCC)

[1] LCC Toulouse

Tableau 2.5. Comparatif des analyses thermogravimétriques (ATG) en fonction des conditions opératoires

	Perte de masse (%)				
Traitement thermique	atmosphère	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	Appareil
	vide	8,1	-	9,9	Cirimat
	air statique	-	8,2	-	Cirimat
	air dynamique	-	8,5	-	Cirimat
	ATG – air	7,7	-	-	Ensiacet
	ATG – N_2	6,5	7,8	8,2	LCC
	ATG – air	6,5	7,5	7,5	LCC
	Couche organique		7		Fournisseur Chengdu Chang Yuan Shun Co., Ltd.
	Humidité		0,5		

Analyse Infra Rouge

Des analyses par spectrométrie IR ont été effectuées afin de vérifier si le composé d'ensimage a bien disparu ou s'il a été transformé au cours du traitement thermique. Les spectres d'absorption sont présentés sur la Figure 6. On peut identifier les bandes de vibration suivantes :

a) partie organique: 1000 - 1500 cm^{-1} C – O (supposé avec Si – O), 1725 cm^{-1} C = O,
2860 - 2950 cm^{-1} : C – H

b) partie inorganique: les bandes à 500, 780, et 1050 cm^{-1} correspondent au verre (analyse chimique au Tableau 2.4). A 3400 cm^{-1}, la présence d'OH est observée.

Après un traitement thermique soit à 500°C sous balayage d'air sec soit à 400°C sous balayage d'azote, aucune trace de la matière organique n'a été identifiée.

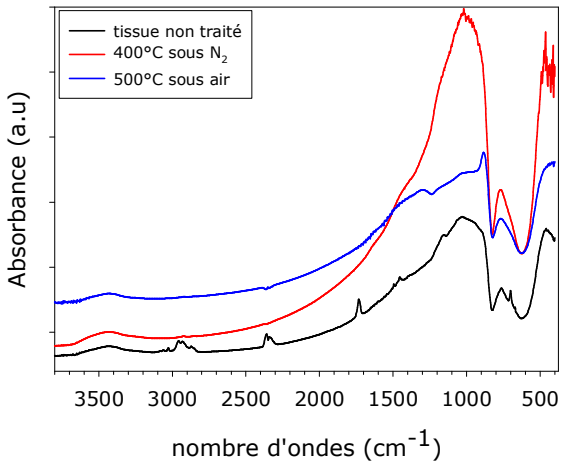


Figure 2.6. Spectres IR du tissu de verre avant et après traitement thermique (400 et 500°C) sous ambiance inerte (N_2) et oxydante (O_2)

Analyse ESCA

Pour identifier la nature chimique des espèces organiques enrobant les fibres nous avons analysé par ESCA la surface du tissu traité et non traité thermiquement. La Figure 2.7 montre que la couche organique qui contient le carbone et l'oxygène est assez épaisse pour masquer le verre des fibres. On observe une petite diminution du pic de carbone quand le traitement thermique à 500°C a lieu sous air. Parallèlement, les pics de sodium, calcium et d'aluminium augmentent, ce qui signifie que la couche organique a disparu. Le traitement à 400°C sous N_2 affecte assez peu les fibres ensimées alors que, clairement, à 600°C, l'ensimage est partiellement détruit comme en témoigne l'accroissement des pics des éléments du verre. Ce traitement est toutefois moins efficace que sous air à 500°C.

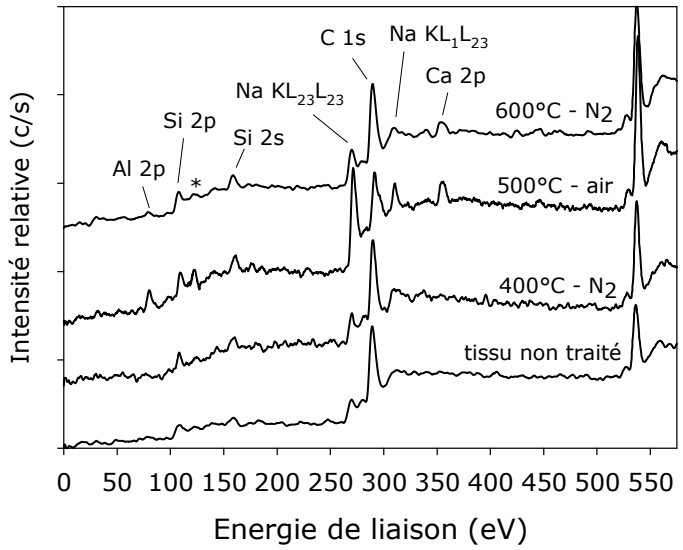


Figure 2.7. Spectres ESCA sur tissu de verre avant et après traitement thermique sans décapage ionique. * : pic satellite de Si

2.3.3. Dimensions des éprouvettes et des porte-échantillons

Le support de tissu de verre a été choisi grâce à sa géométrie fixe et bidimensionnelle, afin de faciliter la caractérisation des revêtements de TiO_2. C'est un support idéal pour évaluer l'étendue et l'homogénéité de dépôt le long de l'axe du réacteur. A cette fin, un porte échantillon a été conçu pour les expériences de CVD - CVI. Le tissu a été découpé en éprouvettes aux dimensions suivantes : longueur, 32 ou 100 mm ; largeur, 20 mm ; épaisseur, 0,6 mm. La configuration du porte-échantillon varie selon la longueur des éprouvettes. Les études de photocatalyse ont été conduites sur des échantillons de longueur 32 mm. Le porte-échantillon utilisé pour les revêtir de TiO_2, est un demi-tube de quartz (Ø 20, longueur 100 mm), coupé par la longueur (Figure 2.8a).

Pour les études CVI, des échantillons de longueur 100 mm ont été placés entre deux cadres en aluminium de dimensions $110 \times 25 \times 2$ mm (Figure 2.8 b,c).

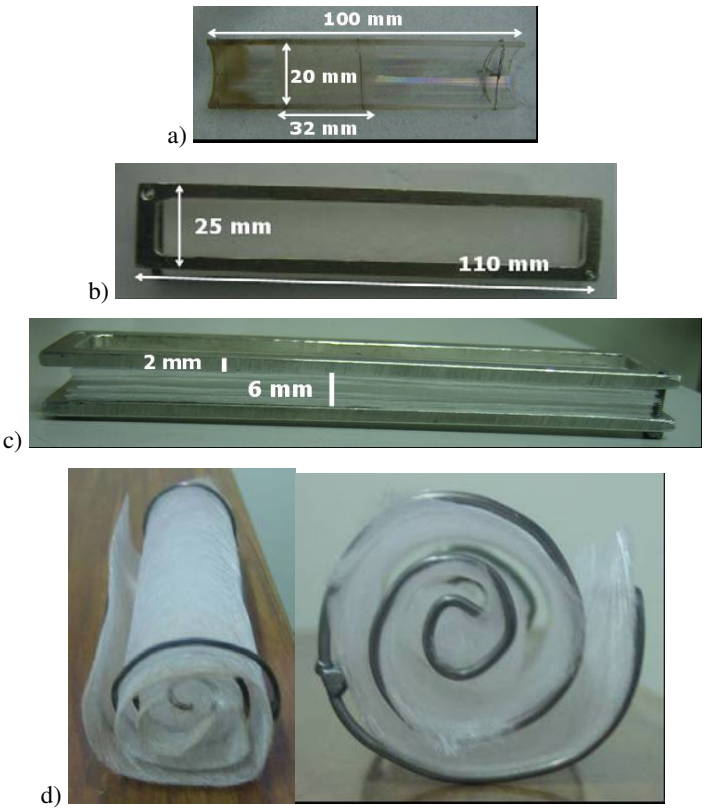


Figure 2.8. Configuration des échantillons de tissu de verre dans le réacteur horizontal LPCVD.

a) Support en quartz

b) Cadre d'aluminium (vue surface)

c) Cadre aluminium (vue coupe),

d) Tissu de verre enroulé sur une spire en aluminium.

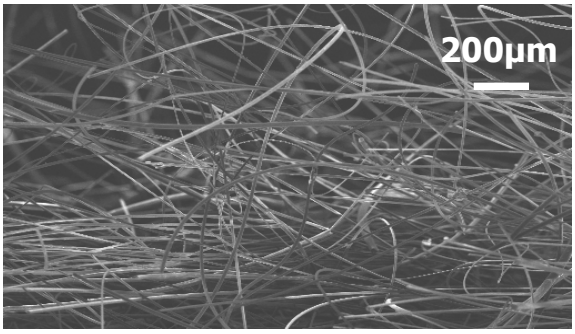
Dimensions tissu: 200 × 120 × 0,6 mm^3 ; Dimensions du porte-échantillon : diamètre spire externe 40 mm, longueur, 100 mm.

Certains dépôts ont été réalisés sur des supports de grande taille : le tissu de verre a été alors enroulé autour d'un porte échantillon permettant d'obtenir un enroulement spiral (Figure 2.8d). Le diamètre de la spire externe est 40 mm, et sa longueur est 100 mm. Les dimensions du tissu utilisé sont 200 × 120 × 0,6 mm^3. L'utilisation de ce porte échantillon a permis d'augmenter la surface totale des fibres disponibles pour un volume géométrique donné, et par conséquent la masse du TiO_2 déposé. Il a été essentiellement utilisé pour des échantillons de TiO_2 destinés à la mesure de la surface spécifique par B.E.T et pour la photocatalyse.

2.3.4. Caractéristiques des supports poreux de géométrie complexe (Microfibres enchevêtrées de silice fondue)

Les microfibres de silice fondue (pureté 99,9%) ont été utilisées pour la réalisation des dépôts de TiO_2 par CVI. Contrairement aux fibres de tissu, elles sont constituées de silice pure. L'absence du sodium donc peut assurer qu'il n'y aura pas de phénomènes d'empoisonnement du catalyseur, provoqué souvent par la diffusion des cations dans la couche du TiO_2 *[7]*. Ces fibres sont enchevêtrées et ont un diamètre de 13 – 17 microns environ (Tableau 2.6). Leur masse volumique de 2,2 $g.cm^{-3}$. Le taux du vide est calculé à 95% environ et la surface spécifique de 0,12 $m^2.g^{-1}$ (calcul en annexe). Les fibres sont transparentes sur un large domaine de lumière UV / Vis / NIR (Figure 2.9). Elles présentent une résistance chimique élevée, une résistance aux chocs thermiques et un faible coefficient de dilatation. L'observation MEB a révélé la présence d'un revêtement organique de quelques nanomètres (peut-être de l'alcool polyvinylique, utilisé par Saint-Gobain). D'après les analyses ATG/ATD, cette couche organique correspond à 0,33% de la masse totale.

a)



b)

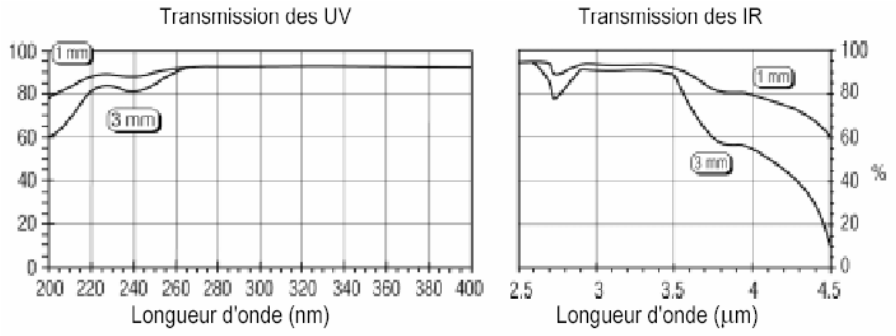


Figure 2.9. a) Configuration du coton de microfibres de la silice fondue

b) Propriétés optiques du coton de microfibres de silice fondue (données fournisseur St-Gobain)

SiO_2 *(pureté, %)*	**99.9 *(Al 16 ppm ; OH 30 ppm)***
Diamètre des fibres *(µm)*	**13-17**
Propriétés	**Résistance chimique élevée Résistance aux chocs thermiques Résistance à la courbure (flexible)**
T_{max} d'utilisation *(°C)*	**1075**
D *(g/cm^3)*	**2.20**
$\alpha_{20\text{-}300°C}$ *(K^{-1})*	**$5.5\ 10^{-7}$**

Tableau 2.6. Caractéristiques du coton de microfibres de silice fondue (Saint-Gobain)

2.3.5. Configuration des échantillons dans le réacteur I-CVI

Pour les expériences de CVI sur support de coton de microfibres de silice fondue, le porte échantillon est un tube de quartz (Ø20), coupé par moitié dans sa longueur (100 mm) (Figure 2.10).

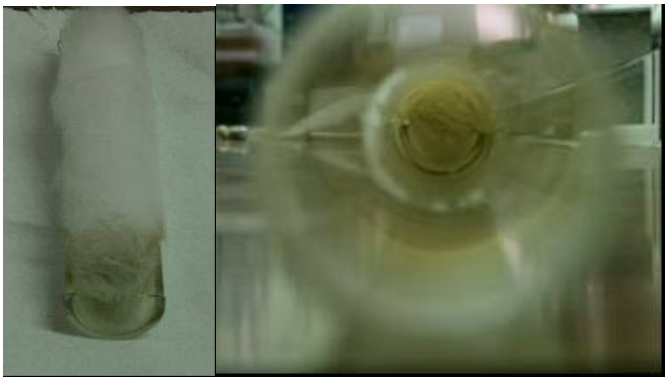


Figure 2.10. Configuration des échantillons de coton de quartz (silice fondue) dans le réacteur horizontal LPMOCVD. Porte-échantillon de coton de quartz sur un mi-tube en quartz (3D)

2.4. Techniques de caractérisation des films de TiO_2

Les techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques, cristallines, chimiques, optiques, thermiques des couches minces du TiO_2 et de leurs supports.

2.4.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de TiO_2 a été réalisée par microscopie électronique en balayage, à l'aide d'un appareil LEO-435VP. Les paramètres de travail sont présentés au Tableau 2.7. L'épaisseur et la largeur de grain des films de TiO_2 ont été mesurées sur des échantillons préparés en section transversale. L'estimation de la taille (diamètre) des grains a été réalisée par observation de la surface des films.

Tableau 2.7 Paramètres de travail du microscope électronique en balayage (MEB) - LEO-435VP

Tension d'accélération (kV)	5 – 15
Courant de sonde (pA)	99 - 160
Distance de travail (mm)	11 - 19
Type d'échantillon analysé	Si, verre borosilicaté, tissu de verre, quartz
Métallisation	Ag
Résolution	4.0 nm (Mode High Vacuum)
Agrandissement	× 15 to × 300 000
Filament	Tungstène hairpin filament

2.4.2. Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDS)

Le microscope électronique en balayage est équipé d'un analyseur IMIX-PC EDS (PGT) à diode de germanium. L'analyse EDS a été utilisée d'une part pour l'analyse élémentaire qualitative des couches minces, d'autre part pour quantifier la variation d'épaisseur des films sur les substrats fibreux en fonction de la position le long de l'axe du réacteur. Le rapport des intensités de la raie Kα du titane (film) et de la raie Kα du silicium (substrat) a été mesuré en plusieurs points dans la direction parallèle au flux gazeux sur les éprouvettes de tissu (20 x 100 x 1 mm^3). Les éprouvettes ont été au préalable découpées en trois morceaux de 33 mm de longueur de manière à pouvoir être placés sur le porte-échantillon circulaire du MEB (∅ 40) – (Figure 2.11) ; les mesures ont été effectuées à la suite les unes des autres pour des conditions d'analyse maintenues constantes. Les conditions d'utilisation ont été 15 kV comme tension d'accélération, pour 1,5 nA de courant de sonde, avec une distance de travail fixée à 19 mm. La distance de la platine, qui pilote les mouvements du porte échantillon dans l'axe z, est constante à 21.2 mm, le tilt est zéro, le grandissement × 15, la fenêtre (points) d'analyse à 4 × 4 mm^2.

Dans ces conditions, l'intensité du pic Ti Kα dépend de l'épaisseur des films de TiO_2 supporté sur des fibres de verre *[8]*. L'intensité du pic Ti Kα a été normalisée en divisant par l'intensité du pic Si Kα. Ceci pour éviter des problèmes de variation du signal à cause de la distribution inhomogène des fibres dans les points d'analyse.

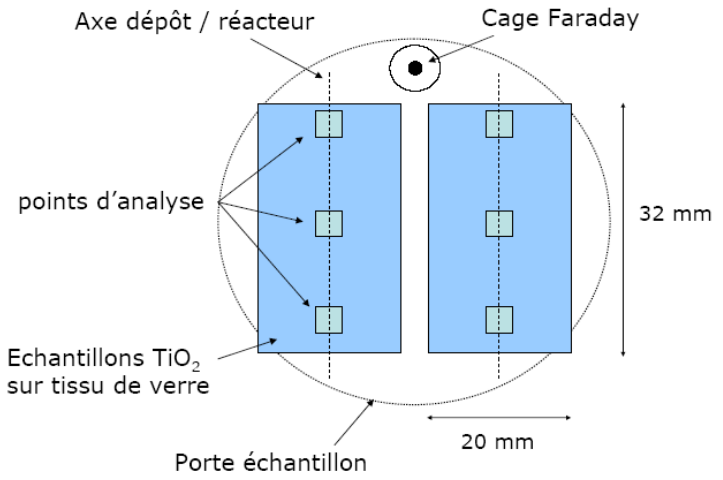


Figure 2.11. Configuration du porte échantillon dédié aux analyses EDS des échantillons de TiO_2 supportés sur tissu verre

2.4.3. Interféromètre optique

La rugosité de la surface des échantillons de TiO_2 et de N-TiO_2 a été mesurée à l'aide d'un interféromètre optique MetroProTM, Zygo New View 100 (CIRIMAT). La méthode est non destructive, rapide et permet d'accéder à la rugosité arithmétique R_a, quadratique R_q (RMS), et totale (distance entre le point le plus haut et le plus bas).

2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre vertical Seiffert XRD 3000TT Bragg - Brentano, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est donné par la raie Kα du cuivre (λ = 1,54098 Å). La divergence du faisceau est d'environ 0,4°. L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les échantillons ont été analysés soit sous incidence rasante soit en mode θ - θ.

i) Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe et frappe l'échantillon maintenu horizontal sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est 2°. Le domaine de balayage du détecteur est de 10 à 45° (angle Bragg). Cette configuration permet l'analyse de couches très minces car la profondeur d'analyse est moins importante que dans la configuration θ - θ et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.

ii) En configuration θ - θ, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles, d'analyser quantitativement un mélange de phases, et d'effectuer des mesures de taille de grain.

Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel ANALYZE et les phases cristallines indexées ont été identifiées à l'aide du logiciel CMPR. À partir des mesures en θ - θ la taille des cristallites des couches minces a été déterminée dans une direction cristallographique donnée, en appliquant la formule de Scherrer *[9]*:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (2.2)$$

L : taille moyenne des cristallites en Å
λ : Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,5418 Å)
θ : Angle de Bragg correspondant à la position de la raie
$\Delta(2\theta)$: largeur à mi-hauteur de la raie considérée

2.4.5. Analyse spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un appareil VG ESCALB MK LL muni d'une anticathode de Mg $K_{\alpha 1,2}$ (1253,6 eV). Préalablement à toute analyse, la surface de l'échantillon est décapée par bombardement ionique (Ar^+). Les conditions de décapage (tension d'accélération : 2 – 4 KV ; densité du courant : 150 µA ; durée : 2 à 5 min) sont douces et conduisent à une érosion faible qui ne modifie pas la surface à analyser. Les spectres généraux enregistrés entre 0 et 600 eV (en énergie de liaison) traduisent la présence de carbone (1s), d'oxygène (1s) et de titane ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$). Sur des échantillons de TiO_2 dopés à l'azote l'élément d'azote a pu être identifié pour des rapports atomiques supérieurs à 1%. L'environnement chimique d'azote incorporé, la stœchiométrie et la composition chimique de la couche ont été déterminés. Les analyses XPS des échantillons à faible teneur en azote (<1% at.) ont été effectuées au laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR 8181) par Martine Frère en utilisant un appareillage VG ESCALAB 220XL [source X double (Al-Mg) standard et monochromateur (Al)[2]].

2.4.6. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Les analyses SIMS ont été réalisées avec un spectromètre CAMECA IMS 4F6 (Service analyseur ionique, INSA). L'impact des ions primaires (Cs^+ ou Cs^-), d'environ 10 KeV d'énergie, provoque la pulvérisation de la surface et les atomes arrachés sont en partie ionisés au cours de ce processus d'éjection. Ces ions - dits secondaires - sont caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon et sont analysés par spectrométrie de masse.

Deux modes de fonctionnement sont alors possibles :
- le mode spectre de masse

[2] http://uccs.univ-lille1.fr/

- le mode profil, l'érosion permanente de la surface par le faisceau d'ions primaires permettant de suivre la répartition en profondeur des espèces ioniques identifiées précédemment.

La tension d'accélération des ions primaires est 10 kV et les ions secondaires avec une tension positive ou négative de 4,5 kV. Les valeurs caractéristiques des paramètres d'analyse sont données dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8. Valeurs des paramètres utilisées lors des analyses SIMS

Espèces Analysées	Intensité du courant (nA)	Résolution	Zone décapée (μm^2)	Zone analysée (μm^2)
Ions positifs	50	300	150×150	8×8
Ions négatifs	50	300	150×150	8×8

2.4.7. Spectrophotométrie UV/Vis/NIR

La spectrophotométrie UV/Vis/NIR (Perkin Elmer Lambda 19) a été utilisée pour mesurer la transmittance et la réflectance (T, R %) des couches minces et en déduire l'indice de réfraction *n*, le coefficient d'absorption *k*, la largeur de la bande interdite, la porosité totale et l'épaisseur de la couche en utilisant la méthode de « double enveloppe » (voir chapitre 3). Le spectrophotomètre a également été utilisé comme un colorimètre pour le suivi des réactions de photocatalyse en solution (orange G, voir annexe). Son domaine d'analyse comprend des longueurs d'onde $\lambda = 200 – 2500$ nm.

2.4.8. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T

La surface spécifique des couches minces de TiO_2 a été déterminée au CIRIMAT à partir de la mesure d'isothermes d'absorption (B.E.T) sur un appareillage MICROMERITICS ASAP 2010. Après un dégazage à 200°C sous vide pendant 12 h, les échantillons ont été refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption. La masse de l'échantillon a été mesurée avant et après l'analyse. Aucune différence n'a été détectée. En règle générale, les valeurs attendues de la surface spécifique des couches minces élaborées par CVD sont assez faibles. Pour éviter la séparation des gaz, à cause des problèmes de diffusion thermique, on utilise un tube très étroit. Pour réaliser cette configuration, le tube cylindrique a été rempli avec des cylindres massifs de verre de diamètre légèrement inférieur au diamètre de tube (2-3 mm). Avec cette configuration, des surfaces de l'ordre de 0,8 et 17 $m^2.g^{-1}$ ont pu être mesurées. Pour des échantillons de faible surface nous avons utilisé le gaz de Krypton comme adsorbant à la place de l'azote.

2.5. Test d'oxydation photocatalytique en solution

2.5.1. Banc d'essai

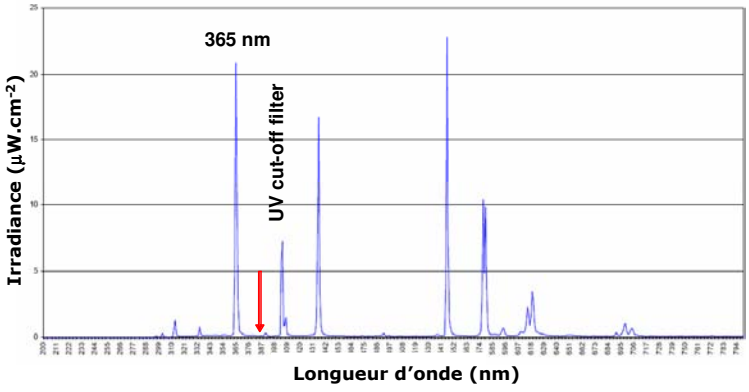
Un banc de test de la photocatalyse en solution a été construit au CIRIMAT. Il comprend :

1. une lampe UV (Philips HPN) de 125 W, dont le spectre d'émission est donné à la Figure 2.12a. Sa radiation principale dans le domaine ultra-violet est à 365 nm, ce qui correspond à une

énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de l'anatase (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron – trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance. La puissance a été fixée à 1,05 $mW.cm^{-2}$ afin de simuler l'intensité des UVA du spectre solaire sur terre *[10]*.

2. Une lampe émettrice dans le domaine visible (Lumilux Cool White de Philips - 52 W, 4000K, Figure 2.12b) pour tester les échantillons dopés à l'azote.
3. Le réacteur, une cuve rectangulaire en quartz de volume 28,8 mL (40 × 20 × 36 mm^3), transparent aux longueurs d'ondes supérieures à 290 nm, qui contient la solution (25 mL) à décomposer / décolorer (Figure 2.13). Un couvercle en Téflon évite l'évaporation de la solution au cours des analyses. L'échantillon est orienté de telle façon que la face sur laquelle se trouve le dépôt de TiO_2 soit dirigée vers la lampe.
4. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.
5. L'ensemble du réacteur / agitateur / lampe se trouve dans une étuve à température constante (25°C) qui sert à maintenir l'échantillon aux conditions expérimentales imposées, à refroidir l'espace d'analyse chauffé par la lampe UV et à protéger l'expérimentateur du rayonnement UV. Un thermocouple permet le suivi de la température du test.
6. Le suivi de la réaction photocatalytique se fait par photocolorimétrie en prélevant 2-3 mL de la solution et en l'analysant à l'aide d'un spectrophotomètre UV / Vis / NIR (voir annexe).

(a)



(b)

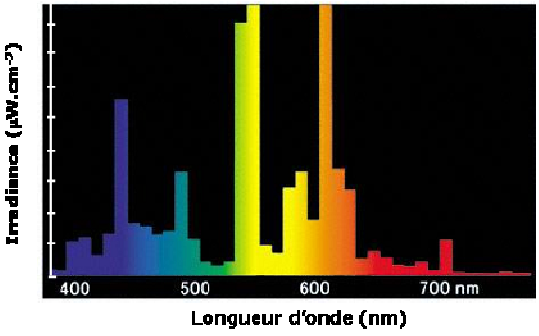


Figure 2.12. Spectre d'émission de la lampe UV (a) et Visible (b) en fonction de la longueur d'onde.

2.5.2. Polluants examinés en solution

L'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 a été évaluée par suivi de la concentration du polluant en solution aqueuse (orange G, acide malique, imazapyr) en fonction du temps d'irradiation (UV, Visible) dans un réacteur batch (Figure 2.13). Les analyses effectuées au CIRIMAT concernent le colorant orange G. Les tests sur l'acide malique et l'imazapyr ont été effectués au laboratoire IRCELYON.

(a) (b)



Figure 2.13. a) Enceinte du test photocatalytique ; b) échantillon sous irradiation UV plongé dans la solution d'orange G dans la cuve en quartz.

Des échantillons de verre (20×20 mm^2 ou 32×32 mm^2), tissu de verre (20×30 mm^2 et 20×100 mm^2) ou des microfibres de silice recouverts de TiO_2 ont été immergés dans la solution du polluant. Les conditions expérimentales sont présentées au Tableau 2.9. La configuration du réacteur utilisé pour les expériences à IRCELYON est aussi de type batch et ses caractéristiques sont décrites dans la littérature *[11]*,*[12]*.

Tableau 2.9. Conditions expérimentales et efficacité photocatalytique des couches minces du TiO_2 sur des substrats de verre borosilicaté en utilisant divers polluants

Polluant	Orange G ([a])	Acide Malique ([b])	Imazapyr ([b])
Concentration initiale mol.l^{-1} / (ppm)	10^{-5}	3.73×10^{-4} (50 ppm)	8×10^{-6} (20 ppm)
Masse molaire (g.mol^{-1})	452,38	134,09	261,28
Formule Moléculaire	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	$C_4H_6O_5$ – poudre blanche	$C_{13}H_{15}N_3O_3$ – poudre blanche
Utilisation	Colorant industrie textile	Intermédiaire d'oxydation	Herbicide
Irradiance (mW.cm^{-2})	1,05	14,1	14,1
Température (°C)	25 – 35	22	22
Taille échantillon	20×20 mm^2	32×32 mm^2	32×32 mm^2

(a) CIRIMAT ; (b) IRCELYON

2.5.3. Mode d'emploi (protocole expérimental)

Le catalyseur supporté et 25 mL de la solution du colorant ont été placés dans une cuve en quartz à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une heure afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de s'établir. Après 30 minutes la lampe atteint son intensité maximale et l'ensemble catalyseur polluant est irradié sous un flux constant de photons déterminé par la distance entre la lampe et l'échantillon : typiquement 12 cm sous UV et 2 cm en lumière visible (Fig. 2.14). La concentration a été déterminée en mesurant de l'absorbance (densité optique) de la solution d'orange G à 480 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer – Lambert.

Les courbes de cinétique ont été tracées en mesurant la concentration sur des prélèvements de 2,5 à 3 mL de solution, effectués à des temps précis (15, 30, 60, 90, 120, 180 minutes), à l'aide d'une seringue. Le prélèvement est introduit dans la cellule de mesure. Pendant la durée de l'analyse, la cuve en quartz est placée à l'abri de la lumière. Une fois l'analyse effectuée, la solution prélevée est réinjectée dans la cuve afin de continuer le test.

Une norme concernant la détermination de l'activité photocatalytique d'un échantillon en solution est en train d'être établie par AFNOR. La molécule modèle proposée est le bleu de méthylène, mais le mode d'emploi présente beaucoup de similarités avec notre mode d'évaluation.

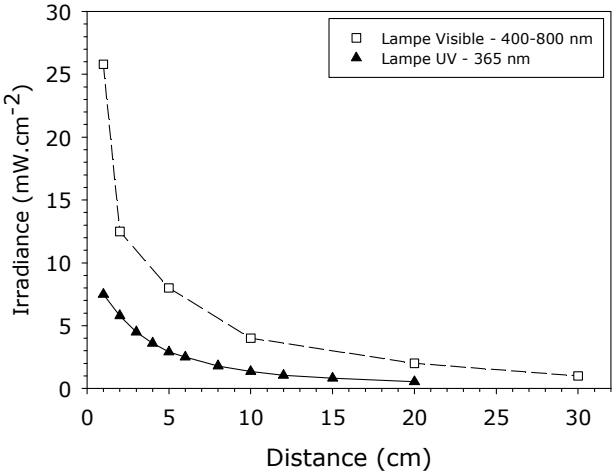


Figure 2.14. Evolution de l'irradiance de la lampe (UV, Visible) en fonction de la distance. (Mesure CIRIMAT)

2.6. Test d'oxydation photocatalytique du toluène en phase gazeuse

Les essais photocatalytiques en phase gazeuse ont été réalisés dans un réacteur de type « batch » avec recirculation du polluant à l'aide d'une pompe péristaltique dans un circuit fermé (Figure 2.15). La configuration du catalyseur est en « lit fixe ». Des expériences en mode dynamique (balayage du polluant à travers le réacteur sans recirculation) ont été réalisées et comparées avec le mode recirculation.

Le « circuit d'installation » est défini comme la partie du réacteur qui comprend les canalisations, le mélangeur (volume tampon), la pompe et le chromatographe gaz. C'est essentiellement l'installation expérimentale sans la partie alimentation en polluant et la partie piège.

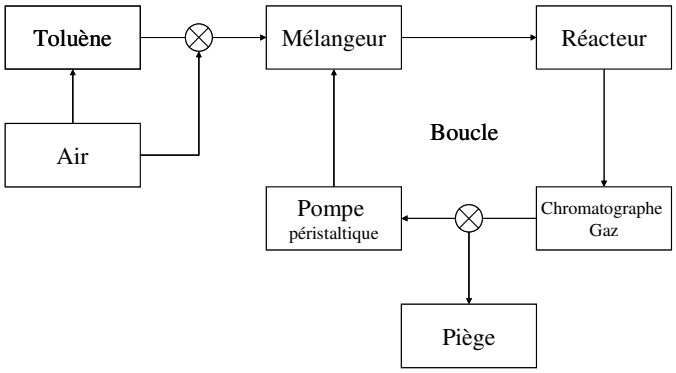


Figure 2.15. Schéma de l'installation du test photo catalytique en phase gazeuse

2.6.1. Réacteur photocatalytique

Le réacteur est un cylindre en acier (D_{int} = 30 mm) vertical, fermé aux deux extrémités de manière étanche à l'aide de joints toriques. La partie haute est fermée par une pièce de verre pyrex d'épaisseur de 3 mm, transparente en visible et en UV, qui permet l'irradiation du catalyseur. Le réacteur est divisé en deux compartiments à l'aide d'un filtre Whatmann™ horizontal. Ce filtre supporte le catalyseur qui se trouve ainsi perpendiculaire au flux des photons. La partie située au-dessus du filtre est alimentée en vapeurs de polluant qui s'adsorbent sur la surface du catalyseur, se décomposent, se désorbent, traversent le support et sortent à la partie basse de l'appareil. Le volume total de la cellule du réacteur est estimé à 50 mL. Deux configurations de réacteur ont été utilisées dans cette série de tests de photocatalyse en phase gazeuse, en fonction du volume de mélangeur utilisé. La première comprend un mélangeur de 1850 mL environ, tandis que le volume de la seconde est de 150 mL.

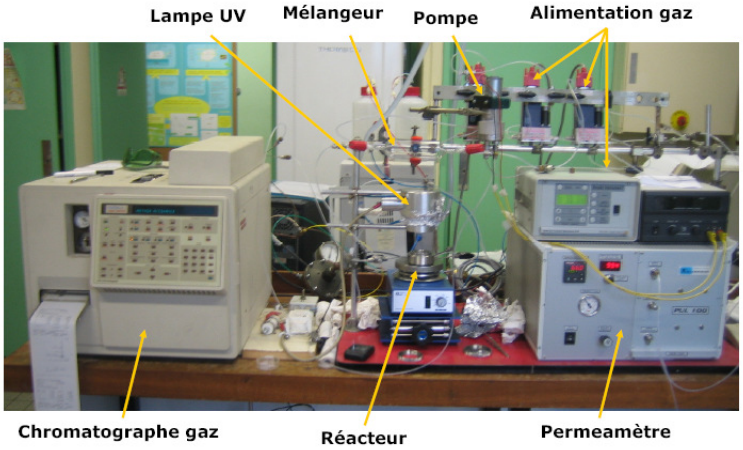


Figure 2.16. Photographie de l'installation expérimentale du test photo catalytique en phase gazeuse (IRCELYON)

2.6.2. Chromatographe gaz

Des informations sur le principe et les spécifications techniques du chromatographe gaz ainsi que sur le détecteur, la colonne, l'injecteur sont données en annexe.

2.6.3. Alimentation en gaz

2.6.3.1. Air

De l'air pur (< 3 ppm d' H_2O) a été utilisé comme gaz vecteur du polluant à travers du perméamétre (système de livraison des vapeurs de toluène – voir annexe) et aussi comme gaz de nettoyage des lignes du circuit et de la surface du catalyseur (avec la synergie des UV – voir annexe).

2.6.3.2. Toluène

Tableau 2.10. Propriétés physiques du toluène

Aspect	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Caractéristique aromatique
Température de fusion :	-95°C
Température d'ébullition :	111°C
Température d'auto-inflammation :	535°C
Point d'éclair :	6°C
Limites d'explosivité dans l'air :	Inférieur : 1,2 vol% ; Supérieurs : 7 vols%
Masse molaire :	92,14 $g.mol^{-1}$
Masse volumique (20°C):	0,87 $g.cm^{-3}$
Viscosité dynamique (20°C) :	0,58 mPa.s
Tension de vapeur (20°C):	3 kPa
Solubilité dans l'eau (20°C) :	0,5 $g.l^{-1}$

2.6.3.3. Concentration de toluène

Le tube à perméation diffuse le composé qu'il contient en continu à un taux fixe pour une température donnée. Le produit diffusé est mélangé à de l'air pur dont le débit est fixé. Ceci permet d'obtenir une concentration donnée, que nous pouvons exprimée en mg de toluène, donnée par la formule suivante:

$$\mathbf{C = P / F} \qquad (2.3)$$

C : concentration en mg ;

F : Débit du gaz porteur en sccm ;

P : taux de perméation en $ng.min^{-1}$ à la température requise.

2.6.3.4. Gaz porteur : courbe d'étalonnage

De l'air pur a été utilisé comme gaz porteur des vapeurs de toluène. Toutefois, l'étalonnage du débitmètre a été réalisé en utilisant de l'azote. Ensuite la courbe a été corrigée avec le facteur qui correspond à l'air pur, donné par le fournisseur.

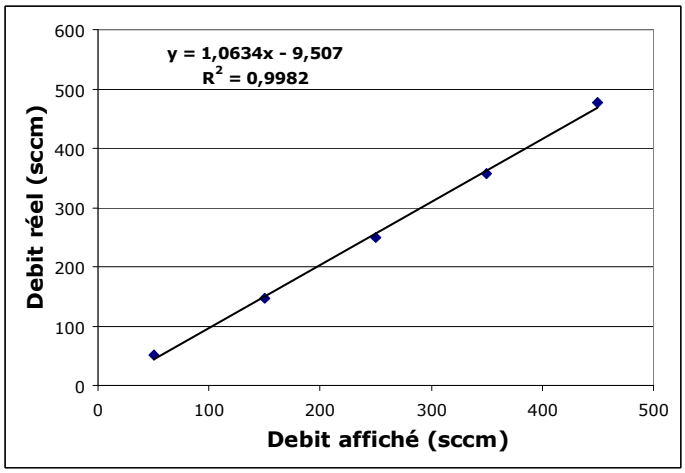


Figure 2.17. Courbe d'étalonnage du débitmètre massique de l'air qui transporte les vapeurs de toluène

2.6.3.5. Calcul de la concentration du gaz en toluène

La Société CALIBRAGE, qui commercialise l'appareil de génération et transport des vapeurs de toluène, estime le taux de perméation à 100°C de la membrane en téflon :

$$\mathbf{P\ (100°C) = 9{,}091 \times 10^{-3}\ mg.min^{-1} \pm 3\%} \qquad (2.4)$$

À 100°C, la concentration en toluène est donnée par la formule (2.3) et elle est égale à :

$C = 0{,}18182 \times 10^{-3}$ mg.sccm = 181,820 mg. m^{-3}

La masse molaire du toluène est : 92 $g.mol^{-1}$

Alors la concentration du toluène envoyé (en $mol.l^{-1}$) est :

$C = 1{,}9763 \times 10^{-3}$ mol. $m^{-3} = 1{,}9763 \times 10^{-6}$ mol. l^{-1}, ce qui correspond à environ 60 ppm.

2.6.3.6. Etalonnage concentration – signal GC

Le taux de perméation n'est fourni par la société CALIBRAGE que pour la température de 100°C. La mesure de la concentration en toluène en fonction du débit du gaz vecteur a donné les résultats suivants :

Tableau 2.11. Etalonnage du signal de CG avec la concentration en toluène régulée par le débit de l'air

Débit (sccm)	25	50	100
Concentration (ppm)	120	60	30
GC (signal)	1266785	639864	296100

D'après la Figure 2.18, l'équation qui donne la concentration en toluène est :

$$\mathbf{C\ (ppm) = 0{,}67 + 9{,}4 \times 10^{-5} * [GC_signal]} \qquad (2.5)$$

L'erreur expérimentale est plus importante pour une concentration de 120 ppm car l'incertitude de régulation du débit d'air qui provient du débitmètre massique (0-500 sccm) est important (5-8%) par rapport au débit utilisé (25 sccm).

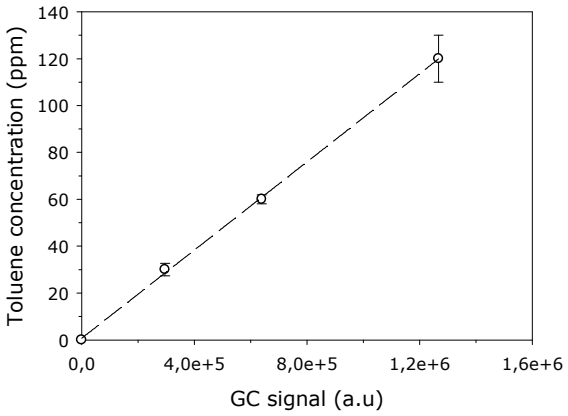


Figure 2.18. Courbe d'étalonnage signal chromatographe – concentration en toluène

2.6.4. Configuration lampe – système de refroidissement

La lampe UV utilisée (Philips HPK-125) émet un rayonnement intense à 365 nm. Sa puissance d'irradiation est 14,5 mW.cm^{-2} à une distance de 5 cm. L'intensité est mesurée par un radiomètre VLX-3W. Le refroidissement de l'enceinte est assuré par une cuve de circulation d'eau froide placée entre la lampe et le réacteur (Figure 2.19).

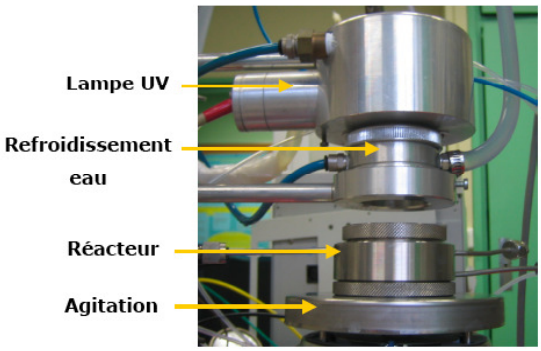


Figure 2.19. Configuration verticale lampe UV, système de refroidissement, réacteur et agitation magnétique

2.6.5. Pompe de recirculation de la phase gazeuse

Une pompe péristaltique assure la recirculation des gaz dans le réacteur. Le débit de la pompe est contrôlé par la tension électrique appliquée. L'étalonnage du débit en fonction du voltage est donné dans le Tableau 2.12. Les temps de résidence moyens dans le réacteur et dans la boucle de re-circulation sont calculés en divisant le volume de chaque partie par le débit de gaz qui la traverse (Tableau 2.12).

Tableau 2.12. Étalonnage de la pompe péristaltique et calcul du temps de résidence des gaz dans le réacteur et dans le volume total du circuit (V = 300 mL)

Tension électrique (V)	Débit (mL.min^{-1})	τ_{res} réacteur (sec)	τ_{res} recirculation (sec)
0	0	∞	∞
1	20	135	884,4
2	110	24,5	160,8
3	180	15	98,3
4	280	9,6	63,2
5	400	6,8	44,2
6	500	5,4	35,4
7	800	3,4	22,1
7,7	880	3,1	20,1
8	910	3,0	19,4

Le volume du circuit (réacteur, canalisations, mélangeur et pompe) a été estimé à 2000 mL pour la première configuration et à 300 mL pour la seconde. Pour homogénéiser la phase gazeuse soumise à la réaction photocatalytique sur la surface de TiO_2, il faut faire re-circuler le gaz plusieurs fois par minute. Le débit volumique par minute doit donc être au moins une fois supérieur au volume total du circuit. En travaillant en boucle, le débit de recirculation doit être réglé à 4000 mL.min^{-1} ou à 600 – 1000 mL.min^{-1} suivant la configuration. La valeur importante de débit dans le premier cas va conduire à des temps de séjour trop courts pour l'application en photocatalyse hétérogène. Il a donc été décidé d'utiliser un débit modéré de 150 à 600 mL.min^{-1} pour les premiers essais. Pour la deuxième configuration, nous avons travaillé avec un débit de 900 mL.min^{-1}.

Après avoir rempli le circuit en vapeurs de toluène, sous flux dynamique et avant de passer à la décomposition photocatalytique en recirculation, il faut stabiliser et homogénéiser la concentration en toluène dans le circuit. Le nombre des prélèvements par CG a été faible et il n'a pas affecté la concentration du gaz au circuit en recirculation. L'équilibre d'adsorption - désorption des molécules de toluène avec la surface du catalyseur est lente à atteindre (recirculation pendant la nuit).

2.6.6. Protocole d'analyse

Les étapes d'analyse suivies sont (Figure 2.20) :

a. remplissage du circuit en vapeurs de toluène ;
b. adsorption de toluène sur le catalyseur et équilibre ;
c. équilibre d'adsorption ;
d. mise en recirculation de la phase gazeuse à travers le système réacteur – catalyseur fixe ;
e. réaction photocatalytique ;
f. nettoyage sous UV et balayage à l'air pur.

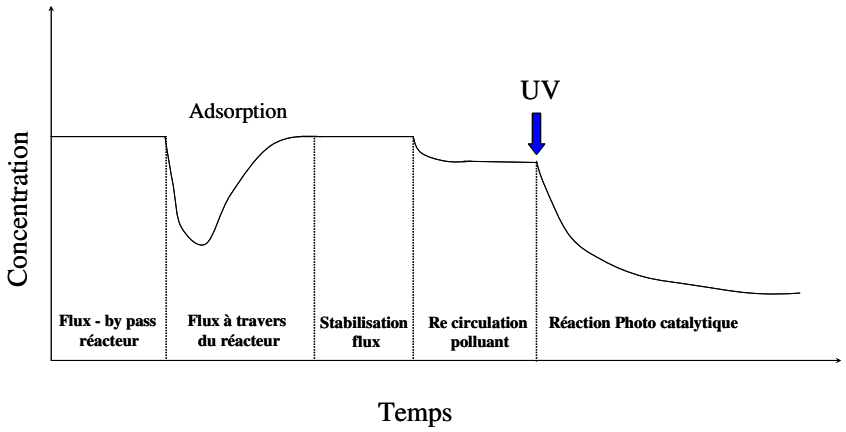


Figure 2.19. Evolution de la concentration du toluène dans les étapes du protocole de l'analyse

2.6.7. Réactivation de la surface du photocatalyseur

Avant le test d'oxydation photocatalytique, le catalyseur est nettoyé par balayage d'oxygène pendant 24h. Le nettoyage est fait sur une installation équipée d'une lampe UV, d'un circuit de refroidissement d'eau, d'un débitmètre d'O_2 et son contrôleur. Le débit de balayage d'O_2 est réglé à 100 $mL.min^{-1}$. Le(s) échantillon(s) sont introduits dans le réacteur en verre près de la partie haute (à proximité de la lampe) en utilisant un support de feuille d'aluminium. Le réacteur est fermé par le haut en utilisant un joint torique en un anneau de serrage.

2.6.8. Paramètres opératoires du test photocatalytique en phase gazeuse

Tableau 2.13. Paramètres opératoires du test photocatalytique en phase gazeuse

Type de réacteur	Batch en recirculation
TiO_2	Dépôt LPMOCVD
Support	Microfibres de verre
Polluant	Toluène (g)
Gaz vecteur	Air
Gaz réactif	Non
$T_{réaction}$ (°C)	20 – 25
Intensité UVA ($mW.cm^{-2}$)	14,5
C_0 (ppm)	30 – 120
Taille grains / épaisseur / surface spécifique	25-150 nm / 200 – 2500 nm/ $17m^2.g^{-1}$

Références

[1] S. D. F. Babonneau, A. Leaustic, C. Sanchez, C. Cartier, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem* 1988, *27*, 3166

[2] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 5220.

[3] F.-D. Duminica, F. Maury, F. Senocq, *Surface and Coatings Technology,* 2004, *188-189*, 255.

[4] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *Journal of the Electrochemical Society* 1990, *137*, 1206

[5] DUMINICA Florin-Daniel, F. Maury, F. Senocq, "Optimisation de la vaporisation de précurseurs liquides et solides pour alimenter des procédés CVD", *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2005.

[6] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *Journal of the Electrochemical Society* 1990, *137*, 814.

[7] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental* 1995, *7*, 49.

[8] C. L. Churms, S. Kritzinger, *Thin Solid Films* 1987, *148*, 67.

[9] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York 1974.

[10] A. Fujishima, K Hashimoto, T. Watanabe, *TiO2 Photocatalysis Fundaments and Applications*, BKC, Tokyo May 1999.

[11] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J.-M. Herrmann, *Materials Research Bulletin* 2004, *39*, 1445.

[12] M. Carrier, N. Perol, J.-M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J. O. Paisse, R. Baudot, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, *65*, 11.

Chapitre III – Etude de la croissance des films de TiO_2 sur substrats plans (LPCVD)

Chapitre III – Caractéristiques microstructurales et optiques et dopage à l'azote des films de TiO_2

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales et optiques des dépôts de TiO_2 sur support plan (plaque de verre et plaquette de silicium). Une première partie décrit l'étude de l'influence des paramètres opératoires de dépôt (température, pression, fraction molaire du précurseur, durée d'élaboration) sur les caractéristiques microstructurales des couches minces (composition allotropique, morphologie, texture, rugosité, porosité, stœchiométrie) qui joueront un rôle important dans la cinétique de la réaction photocatalytique. La seconde partie se concentre plus particulièrement sur leurs propriétés optiques. Enfin, la troisième partie décrit la préparation et la caractérisation des dépôts de TiO_2 dopés à l'azote dans le but de les rendre sensibles à la lumière visible et ainsi de tenter d'accroître le rendement de la réaction photocatalytique.

3.2. Morphologie

Compte tenu de l'objectif final de cette étude, nous avons cherché les conditions opératoires qui conduisent à des films de TiO_2 poreux, de façon à maximiser le nombre de sites actifs pour la réaction photocatalytique. Une manière d'obtenir des dépôts poreux consiste à favoriser le mode de croissance colonnaire. Une autre solution consiste à élaborer des structures de type "chou-fleur" qui, en général, présentent une surface spécifique élevée et une grande porosité. Ce type de structure cependant présente l'inconvénient d'être constituée de gros grains, ce qui favorise les recombinaisons électron / trou. Pour cette raison, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration des films nanocristallins à morphologie colonnaire.

3.2.1. Définitions morphologiques

A ce stade, nous devons définir ce que nous entendons par "grain". Les "grains" sont des agrégats de cristallites ; nous les observons par analyse au MEB de la surface des dépôts. Ils peuvent avoir une structure colonnaire, ou de type "chou-fleur", ou bien être assemblés de façon très compacte. Pour estimer l'évolution morphologique des films en fonction des conditions expérimentales, nous avons introduit deux paramètres concernant la taille de ces grains. La taille moyenne mesurée par observation de la surface des couches minces, à l'aide d'un microscope électronique, est appelée "Taille de Grains en Surface" ou TGS, quelque soit le mode de croissance et donc la forme des grains. Pour des films qui présentent une croissance colonnaire, on introduit le paramètre supplémentaire de "Largeur Moyenne de Colonne" (LMC), qui donne la moyenne entre les largeurs mesurées aux extrémités des colonnes. La LMC est déduite de l'observation au MEB de coupes transverses.

Tableau 3.1. Conditions opératoires typiques de préparation de films minces de TiO_2 par LPCVD

Série	1	2	3	4	5
Pression Totale (Torr)	1-20	1-20	1-20	20	20
Débit gaz vecteur (N_2, sccm)	15-75	15-75	15-75	15-75	15-75
Débit total (sccm)	600	600	600	600	600
Température de dépôt (°C)	300	350	400	500	600
Température de vaporisation (°C)	25 – 44	25 – 44	25 – 60	25 – 60	25
TTIP fraction molaire (10^{-6})	76 – 5000	76 – 5000	76 – 5000	76 – 1035	76 – 1035
Durée de dépôt (min)	180 – 700	180 – 300	5 – 300	180 – 300	180 – 300
Substrat	Plaques de verre borosilicaté et plaquettes de Si (100)				

3.2.2.Effet de la température de croissance sur la morphologie du dépôt

La température de dépôt est connue pour avoir une influence déterminante sur la morphologie, la cristallinité, l'indice de réfraction *[1]* et la conductivité (mobilité des charges) des films *[2]*. La réaction hétérogène de formation des films de TiO_2 par décomposition thermique du TTIP (CVD thermique), commence aux environs de 220°C *[3]*, ce qui est relativement bas. L'ajout d'un gaz réactif, comme la vapeur d'eau *[4]*, modifie la cinétique de dépôt et permet d'abaisser la température d'obtention des films. La température de dépôt peut descendre à 200°C si l'on opère à la pression atmosphérique (APCVD) *[5]* et même à 120°C si l'on utilise une assistance plasma (PECVD) *[6]*. Les films obtenus à basse température sont *a priori* amorphes et denses, donc inadaptés aux applications envisagées dans cette étude.

Les séries de dépôts 1 à 5 (Tableau 3.1) ont été effectuées afin de préciser l'effet de la température. Après avoir caractérisé une série d'échantillons d'épaisseurs identiques (600 nm environ), nous constatons que les couches de TiO_2 préparées à basse température (300–350°C), présentent une morphologie compacte. Au-delà d'une certaine épaisseur (40 µm environ) la croissance devient conique de type "chou-fleur" *[7]* (Figure 3.1a). Cette microstructure particulière résulte également de la concentration élevée en précurseur qu'il faut utiliser pour d'obtenir des épaisseurs importantes en un temps de dépôt raisonnable à basse température.

A plus haute température (400–600°C), un mode de croissance purement colonnaire s'établit, avec une bonne uniformité d'épaisseur. A 400°C, les colonnes ont une extrémité pointue et sont constituées de nano cristallites à facettes. La largeur moyenne des colonnes (LMC) est très faible, de l'ordre de 100 nm (Figure 3.1b), ce qui peut entraîner sans doute une surface spécifique et une porosité élevée.

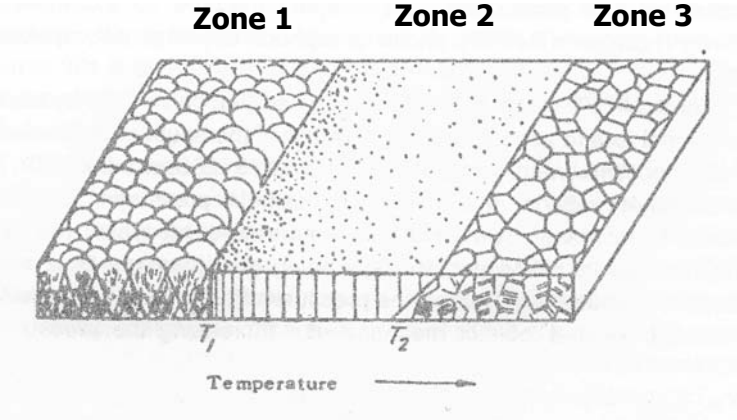


Figure 3.1a. Diagramme de structure des zones par Movchan et Demiochisin sur l'étude de l'évaporation sous vide des métaux et des oxydes en fonction de la température et de la sursaturation.

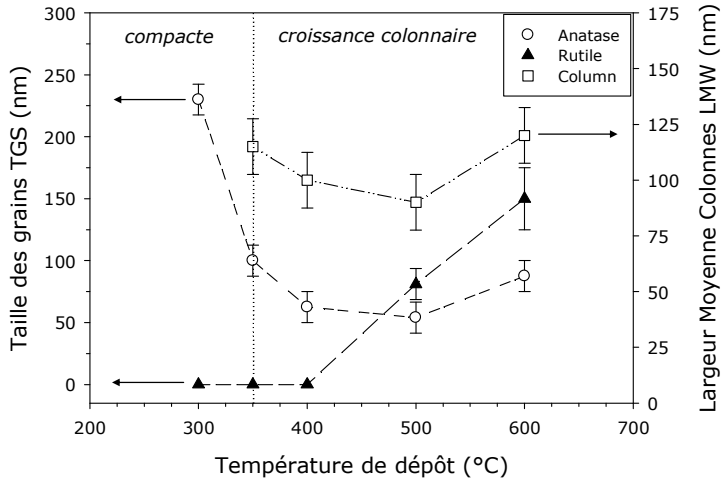


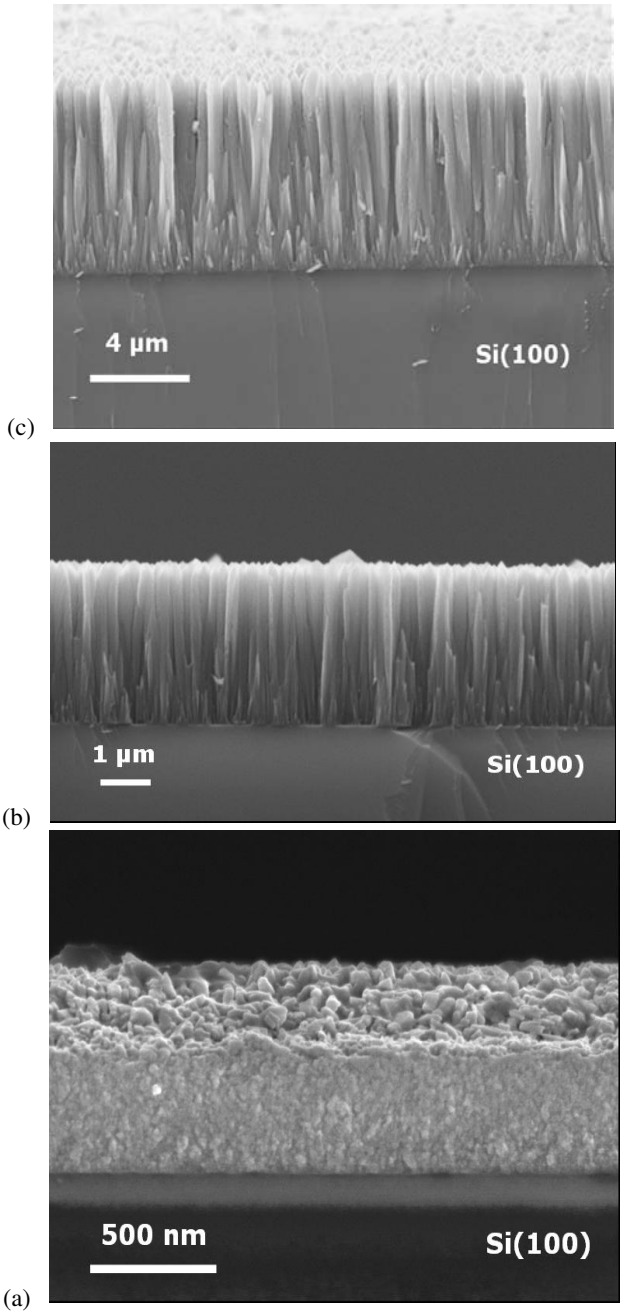
Figure 3.1b. Evolution de la taille des grains (TGS) et la largeur moyenne des colonnes (LMC) en fonction de la température de dépôt. Epaisseur voisine de 600 nm. Dépôts réalisées sur Si(100) à 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$.

Au-delà de 400°C, la LMC prend une valeur minimale pour des températures comprises entre 400°C et 500°C (Figure 3.1b). La mesure de la TGS en surface confirme la présence d'un minimum à 400–500°C. Au-delà de 500°C, les colonnes grossissent. L'épaisseur reste cependant uniforme. Ce changement de morphologie avec la température rappelle le modèle proposé par Movchan et Demiochisin (Figure 3.1a).

La phase rutile de TiO_2 apparaît à partir de 500°C en très faible quantité. Son apparition est confirmée par DRX. Nous l'associons à la croissance de colonnes d'aspect plus clair sur les clichés de MEB par rapport à l'anatase. La présence de grains plus clairs augmente avec la température de dépôt. Les observations au MEB montrent que la TGS des colonnes de rutile est plus importante que celle des colonnes d'anatase. Les grains de rutile formé en présence d'anatase sont plus gros que les grains d'anatase et leur taille augmente de manière monotone avec la température (Figure 3.1b). Cette observation est en accord avec Gribb *et al. [8]*.

3.2.3.Effet de la durée d'élaboration du dépôt sur sa morphologie

La durée d'élaboration fixe l'épaisseur. L'observation au MEB montre que le régime de croissance colonnaire à 400°C ne s'établit qu'à partir d'une certaine épaisseur de dépôt, environ 300 nm. Cette première couche a un aspect très dense comparable à celle que l'on obtient à faible concentration de TTIP (Figure 3.2a). Les colonnes croissent ensuite à partir de cette sous couche (Figures 3.2b et 3.2c).



(c)

(b)

(a)

Figure 3.2. Micrographies (cliché MEB) de coupes transverses de dépôts de TiO_2 sur Si à 400°C, 20 Torr ; a) $\chi_{TTIP} = 38 \times 10^{-6}$; b) $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$; c) $\chi_{TTIP} = 1035 \times 10^{-6}$.

La hauteur des colonnes varie linéairement avec le temps de dépôt. Cette hauteur additionnée de la taille de la couche dense mesure donc l'épaisseur moyenne de la couche.

3.2.4.Effet de la fraction molaire de précurseur, χ_{TTIP}

Les Figures 3.2b et 3.2c montrent des films obtenus à 400°C, avec des fractions molaires très différentes. Il semble, d'après ces clichés, que la sous-couche est plus mince lorsque la fraction molaire est plus forte. Plus généralement, la morphologie et la structure des films de TiO_2 ont été étudiées en faisant varier la fraction molaire du précurseur TTIP et la température de dépôt (Figure 3.3). Comme indiqué plus haut, l'augmentation de la température fait passer la croissance du mode compact au mode colonnaire, quelle que soit la fraction molaire.

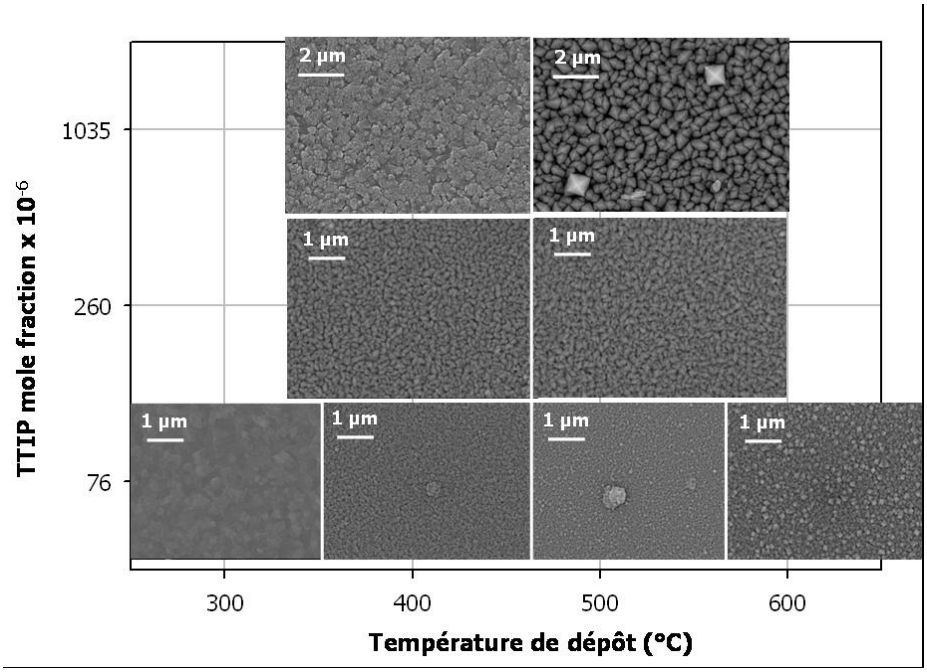


Figure 3.3. Evolution de la morphologie des couches minces en fonction de la température et de la fraction molaire χ_{TTIP}. Epaisseur des films : 600 nm ($\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$) et 1500 nm ($\chi_{TTIP} = 1035 \times 10^{-6}$).

A une température qui favorise la croissance colonnaire, par exemple 400°C, la TGS augmente avec la fraction molaire (Figure 3.4).

A 500°C, l'utilisation de fractions molaires fortes, de l'ordre de 10^{-3}, conduit à des morphologies colonnaires très compactes (Figure 3.5a). La largeur des colonnes augmente avec la fraction molaire, mais ces colonnes sont toujours constituées de cristallites de taille nanométrique (20 à 50 nm). L'emploi de fractions molaires plus faibles, entre 76 et 260 $\times 10^{-6}$, provoque une diminution de la largeur des colonnes et donc une augmentation de l'espacement entre elles, qui donne à la couche un caractère plus poreux (Figure 3.5b).

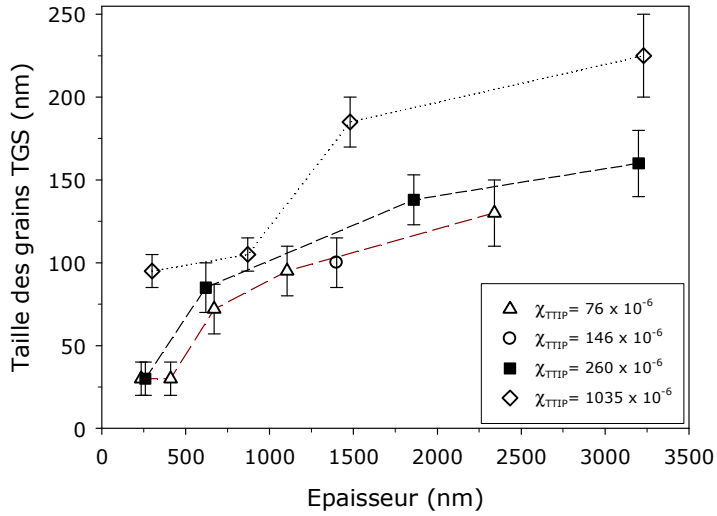


Figure 3.4. Evolution de la taille des colonnes TGS (observation MEB surface) en fonction de l'épaisseur de la couche pour différentes fractions molaires. Dépôts réalisés sur Si(100) à 400°C, 20 Torr, χ_{TTIP} = 76 - 1035 ×10^{-6}.

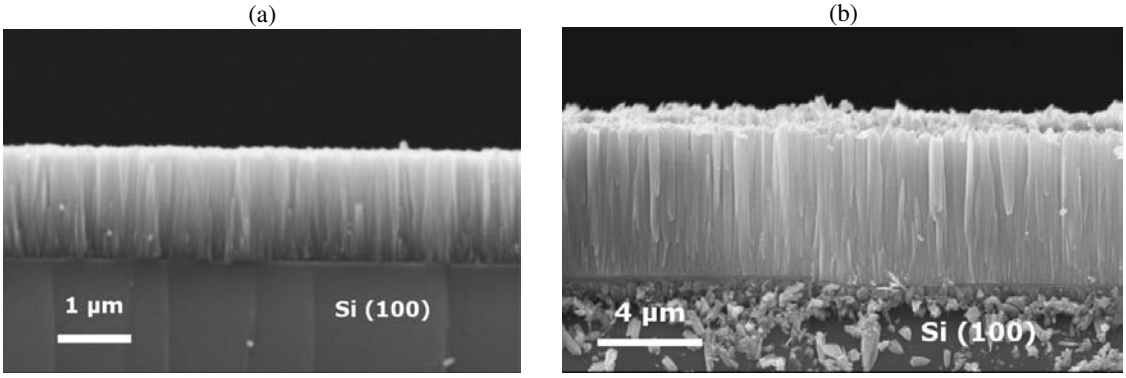


Figure 3.5. Effet de la fraction molaire du précurseur sur la morphologie des films de TiO_2 réalisés à 500°C, 20 Torr sur Si(100) ; a) : χ_{TTIP} = 260 ×10^{-6} ; b) : χ_{TTIP} = 1035 ×10^{-6}**.**

3.2.5.Effet de la pression totale

La diminution de la pression totale favorise la compacité des films. En conservant la même fraction molaire de précurseur et en diminuant la pression par 20, nous observons que la morphologie colonnaire est remplacée par une morphologie très compacte (Figure 3.6).

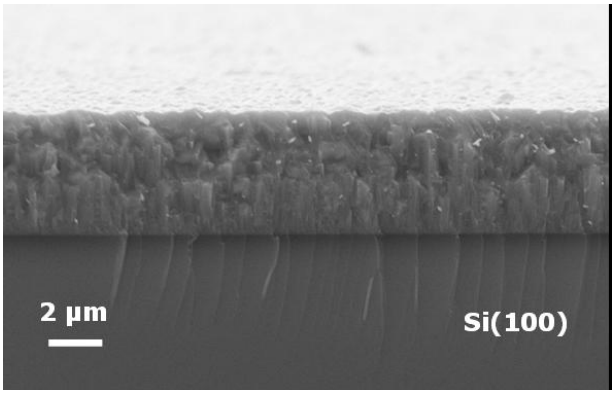


Figure 3.6. Effet de la pression totale sur la morphologie des films de TiO_2. Micrographie en coupe transverse (cliché MEB) d'un film réalisé à 1 Torr, 400°C avec χ_{TTIP} = 5000 ×10^{-6}, sur Si(100).

3.2.6. Rugosité moyenne R_a des films en fonction de l'épaisseur

La rugosité des couches de TiO_2 évolue avec l'épaisseur du film. Pour les couches de morphologie colonnaire (colonnes pointues), elle est comprise entre 2 et 8 nm, pour des épaisseurs allant jusqu'à 500 nm. Au-delà, elle augmente jusqu'à 85 nm pour une épaisseur de 2500 nm (Figure 3.7). Au-delà de 300 nm, en mode de croissance colonnaire, l'accroissement de rugosité $\Delta(R_a)$ varie quasi-linéairement avec l'accroissement d'épaisseur $\Delta(d)$. Toutefois, le rapport R_a/d est faible, égal à 4×10^{-2}, pour une épaisseur de l'ordre de 2500 nm[1].

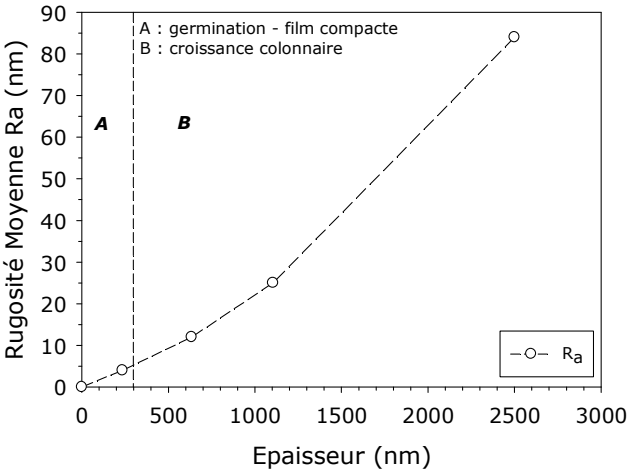
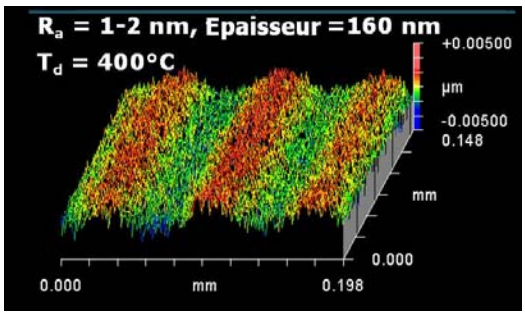
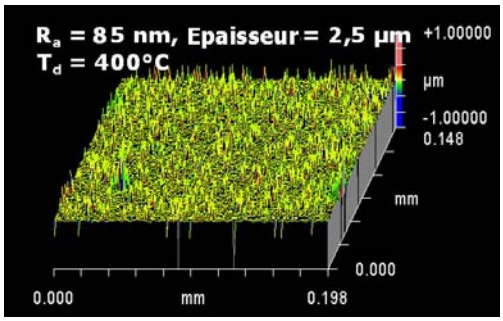


Figure 3.7. Evolution de la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur des couches minces de TiO_2.





3.2.7. Evolution de la porosité avec l'épaisseur et la fraction molaire

La porosité des couches minces de TiO_2 a été estimée en utilisant des méthodes optiques. Il s'agit de la porosité totale de la couche et son calcul repose sur la variation de l'indice optique de réfraction donné par la formule de Lorentz-Lorentz (3.1).

$$1-\frac{P}{100}=\left(\frac{n^2-1}{N^2-1}\right)\times\left(\frac{N^2+2}{n^2+2}\right) \qquad (3.1),$$

où N est l'indice de l'anatase massif et n son indice déterminé expérimentalement (voir partie Propriétés optiques, dans ce même Chapitre).

La porosité des films augmente fortement avec la température de dépôt quand le mode de croissance passe de compact (en dessous de 350°C) à colonnaire (au-dessus de 350°C). Dans ce

[1] Ce rapport peut être utilisé comme un indice d'inhomogénéité d'un film lors de sa croissance

dernier domaine (zone 2 sur la Figure 3.1a), plus précisément entre 400 et 500°C (Figure 3.1b), les colonnes sont fines (LMC faible) ce qui conduit à une porosité élevée (Figure 3.8).

La Figure 3.8 montre la variation de la porosité en fonction de l'épaisseur, pour trois fractions molaires, à 400°C (mode de croissance colonnaire). Une fraction molaire faible (76×10^{-6}) conduit à une porosité totale constante, estimée à 17%, tant que l'épaisseur n'a pas atteint 300 nm environ. Cette porosité faible et constante est à associer à la couche dense, mise en évidence aux premiers stades de la croissance.

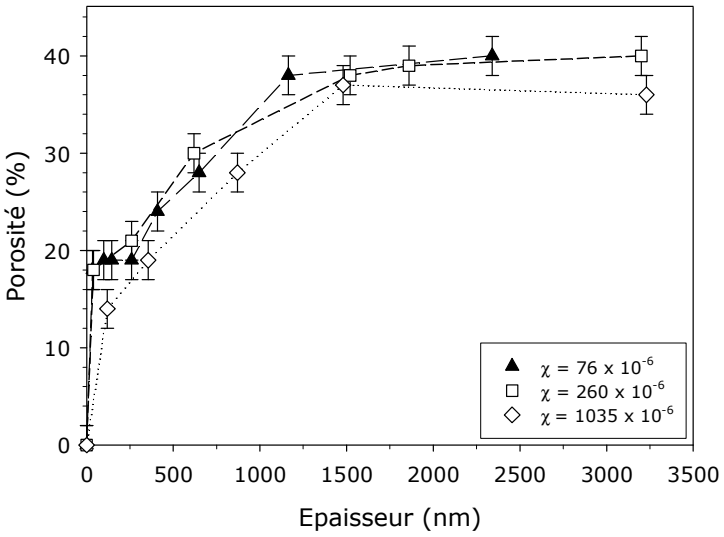


Figure 3.8. Effet de la fraction molaire du précurseur sur la porosité des films de TiO_2 déposés à 400°C, 20 Torr sur Si(100), avec des fractions molaires de TTIP comprises entre 76 et 1035×10^{-6}.

Au-delà de 300 nm, la porosité augmente presque linéairement avec l'épaisseur et atteint un palier à 38% quand l'épaisseur est aux environs de 1250 nm. L'augmentation rapide de la porosité entre 300 et 1250 nm signifie qu'au cours de leur croissance les colonnes aménagent entre elles des espaces dont le volume relatif augmente. La cause de ce phénomène reste à découvrir. Puis à partir d'une épaisseur de l'ordre de 1250 nm, la porosité prend une valeur constante, de l'ordre de 39% : les colonnes croissent alors parallèlement les unes aux autres sans s'élargir, maintenant un espace constant entre leurs parois verticales.

Les films obtenus en utilisant la fraction molaire 1035×10^{-6} sont, à épaisseur comparable, moins poreux d'environ 10% que les précédents. La porosité passe de 14 à 37% quand l'épaisseur augmente de 120 à 1500 nm, puis paraît diminuer légèrement au-delà (Figure 3.8). Tout se passe comme si à partir de 1500 nm les colonnes croissaient en diminuant le volume libre qui les sépare.

3.3. Structure

La composition allotropique, la taille des cristallites et la texture des dépôts sont des paramètres dépendants des conditions de préparation. Nous les avons étudiés en détail à cause de leur influence potentielle sur la réactivité photocatalytique des films.

3.3.1. Composition allotropique des dépôts de TiO_2

Différentes phases allotropiques de TiO_2 (anatase, rutile, brookite) ont été obtenues dans les dépôts au cours de ce travail. En faisant varier la fraction molaire et la température de dépôt, nous avons construit le diagramme de dépôt sur p-Si (Figure 3.9). Ce diagramme montre les domaines de stabilité des phases anatase et rutile et des mélanges anatase – rutile, indiqués respectivement par les lettres *A*, *R*, et *A + r* ou *a + R* suivant que les teneurs relatives sont fortes ou faibles. La fraction molaire de TTIP et la température de dépôt ont un effet net sur la composition allotropique des couches minces. Notons que ce diagramme a été établi pour une pression totale de 20 Torr.

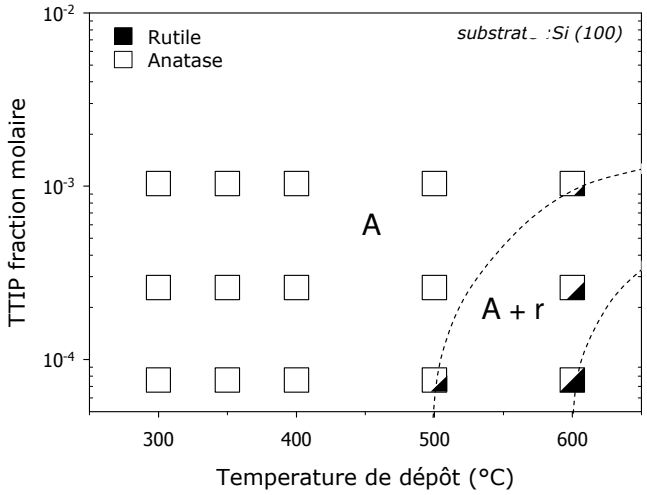


Figure 3.9. Domaines de stabilité des phases allotropiques de TiO_2 déposées sur p-Si, en fonction de la température et de la fraction molaire (P = 20 Torr).

Dans ces conditions, les films préparés entre 300 et 500°C sont constitués d'anatase bien cristallisé. Le rutile apparaît à 500°C pour les faibles fractions molaires et à 600°C pour des fractions molaires plus fortes. A 600°C, on obtient un mélange équilibré des deux phases. Dans ce travail nous n'avons pas élaboré de rutile pur.

Des traces de brookite ont peut être été détectées par diffraction des rayons X dans des films déposés entre 500 et 600°C en utilisant la fraction molaire de 76×10^{-6} (Figure 3.10).

Les Figures 3.9 et 3.10 confirment que l'anatase se transforme beaucoup plus vite en rutile quand des traces de brookite sont présentes, comme cela a été déjà observé par plusieurs auteurs (voir l'étude bibliographique au Chapitre 1).

3.3.2. Taille des cristaux

La taille des cristallites a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer sur des diffractogrammes acquis en configuration θ-θ (voir Chapitre II). Pour des échantillons élaborés à 400°C sous 20 Torr, avec les fractions molaires 76 et 260×10^{-6}, nous avons déterminé la taille des nanocristaux d'anatase dans les directions des normales aux plans (101), (112), (200), (211) et (220). La taille des cristallites a été estimée entre 20 et 85 nm, pour des épaisseurs comprises entre 40 nm et 3 microns (Tableau 3.4 en fin de chapitre). L'utilisation d'une fraction molaire forte (1035×10^{-6}) donne des tailles de cristaux inférieures à 100 nm. Le Tableau 3.5 (voir annexe de ce chapitre) présente l'évolution de la taille des

cristallites en fonction de la température de dépôt. Nous constatons une légère tendance d'augmentation de la taille des cristaux en augmentant la température.

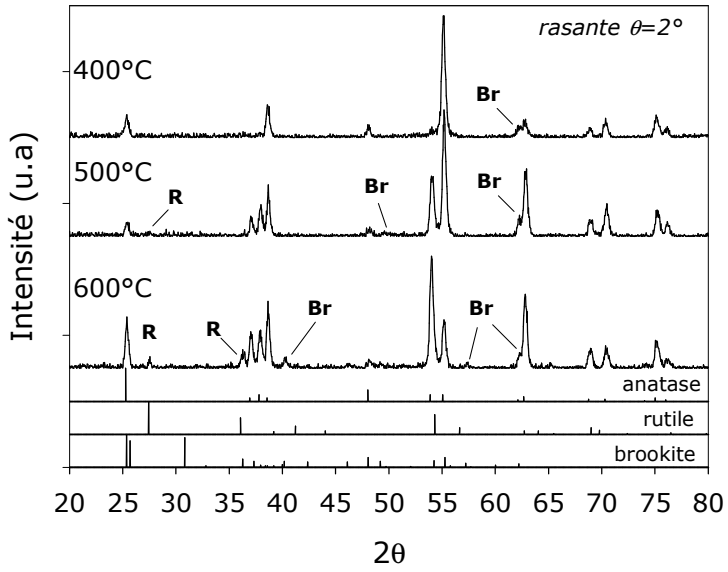


Figure 3.10. Variation de la structure des films de TiO_2 en fonction de la température. Mise en évidence de traces de brookite. Dépôt sur Si(100), 20 Torr, χ_{TTIP} = 76 $\times 10^{-6}$. DRX en incidence rasante (angle = 2°)

3.4. Texture

La texture est la distribution statistique des orientations des grains. C'est une caractéristique importante de la microstructure des films polycristallins qui joue un rôle essentiel dans les propriétés électriques, magnétiques, photocatalytiques *[9]*, biomédicales *[10]* et mécaniques *[11]*. Les couches minces présentent fréquemment trois types de texture *[12]* :

i) la texture aléatoire (*random texture*) quand les grains ne présentent pas d'orientation préférentielle ;
ii) la texture fibreuse (*fibre texture*) caractérisée par un axe cristallographique du film perpendiculaire au support avec un degré de liberté de rotation autour de l'axe privilégié ;
iii) l'épitaxie (*in-plane texture*) sur des supports monocristallins : l'alignement en épitaxie fixe les trois axes du grain par rapport au substrat.

Les couches minces obtenues par CVD sont souvent texturées. Les orientations préférentielles dépendent notamment de la température, de la durée d'élaboration du dépôt *[13]* et de la fraction molaire du précurseur *[14]*. Jung. *et al*. *[15]* ont observé des couches d'anatase orientées (220) et (200) sur des substrats de Si(100) et Si(111). Kang *et al*. *[16]* ont obtenu des dépôts orientés (211) lorsqu'ils sont préparés sur Si(100) entre 450 et 550°C et (200) entre 550 et 700°C. Toujours sur Si, Byun *et al*. *[9]* observent l'orientation (112) pour une température de préparation supérieure à 325°C, et Lee *et al*. *[17]* les orientations (101) et (200) en opérant à 420°C sous 0,8 Torr. Battiston *et al*. *[18]* trouvent que l'anatase déposée sur Si(100) entre 350 et 430°C est orienté (200). Cette diversité d'observations provient des différentes conditions expérimentales, notamment la géométrie du réacteur qui joue un rôle essentiel sur les conditions locales de la croissance des films.

Nous avons constaté que, lors de la croissance des films de TiO_2, l'orientation des grains évolue vers une texture de plus en plus prononcée, de type *fibre texture*. Le degré de texturation des films a été estimée par le coefficient de texture T_{hkl}, qui tient compte du rapport entre les intensités des pics de diffraction de l'échantillon et de celles reportées dans le fichier JCPDS, suivant la formule :

$$T_{hkl} = \frac{1}{n} \frac{\frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}}{\sum \frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}} \qquad (3.2),$$

où I_{hkl} se rapporte aux intensités intégrées mesurées sur le diffractogramme (enregistré en mode θ-θ dans notre cas), I^0_{hkl} aux intensités intégrées reportées sur la fiche JCPDS de l'anatase (# 21-1272) et n est le nombre de réflexions prises en compte. Nous avons pris en compte 14 réflexions sur le domaine angulaire $10° < \theta < 41°$. Plus le coefficient T_{hkl} est supérieur à 1, plus l'orientation préférentielle (hkl) est développée.

3.4.1.Effet de l'épaisseur du dépôt sur sa texture

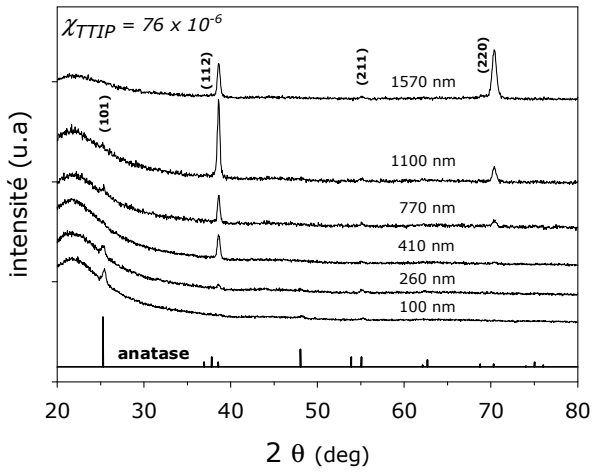
Toutes choses égales par ailleurs, l'épaisseur d'un dépôt est fixée par sa durée d'élaboration. Il revient donc au même d'étudier l'influence de la durée d'élaboration ou celle de l'épaisseur. Les diffractogrammes de dépôts de TiO_2 d'épaisseurs variées sont présentés sur la Figure 3.11, pour trois fractions molaires de précurseur, la température et la pression étant fixées à 400°C et 20 Torr. Un diagramme qualitatif de texture qui tient compte de la texture dominante à chaque stade de la croissance des films est présenté sur la Figure 3.12.

Le diagramme de la Figure 3.12 permet d'identifier trois domaines en fonction de l'épaisseur de la couche

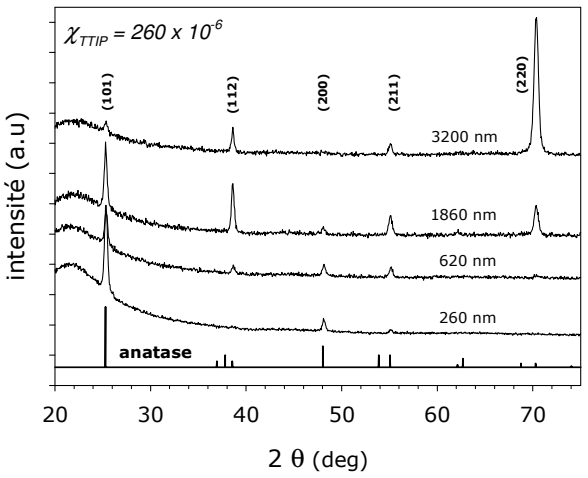
Le premier, sur la partie basse de la figure, correspond aux faibles épaisseurs. Dans ce domaine, les films sont non texturés quelle que soit la fraction molaire. Ces films sont compacts, formés de grains équiaxes. Leur épaisseur maximale varie de 100 à 300 nm et augmente avec la fraction molaire (Figure 3.2).

Le deuxième domaine comprend des couches avec deux orientations : (220) et surtout (112) (Figure 3.11a). L'orientation (112) se développe quand l'épaisseur dépasse 250 nm environ. Elle est donc associée au développement de la morphologie colonnaire. Le passage vers l'orientation de (220) se fait au détriment de l'orientation (112) (Figure 3.11a-b). Il est progressif et plus prolongé pour les films obtenus en utilisant les fractions molaires faibles (76×10^{-6}) et moyennes (260×10^{-6}) (Figure 3.12). A fortes fractions molaires (1035×10^{-6}) le passage d'orientation (101) vers (220) est plus abrupt. L'orientation (112) est absente à ces conditions de dépôt. En dessous de 1µm le film présente une orientation (220), mais c'est la (101) qui est dominante. Aux épaisseurs supérieurs de 1µm il y a aussi un mélange de (101) et (220) mais c'est la (220) qui est dominante.

a)



b)



c)

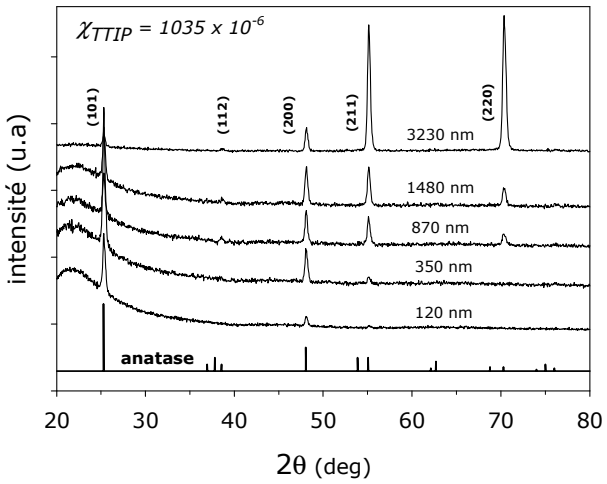


Figure 3.11. Évolution de la texture des films d'anatase en fonction du temps de dépôt pour diverses fractions molaires de TTIP. Diffractogrammes des films d'épaisseur variable sur supports de verre borosilicaté élaborés à 400°C, 20 Torr.

Le troisième domaine est constitué de films d'épaisseur supérieure à 1250 nm qui présentent une forte orientation (220). Les orientations (112) et (211) sont également présentes, mais leur coefficient de texture est "masqué" par la domination de l'orientation (220). Nous constatons donc que l'orientation préférentielle (220) est favorisée par l'augmentation d'épaisseur de la couche et de plus en plus prononcée quand la fraction molaire augmente.

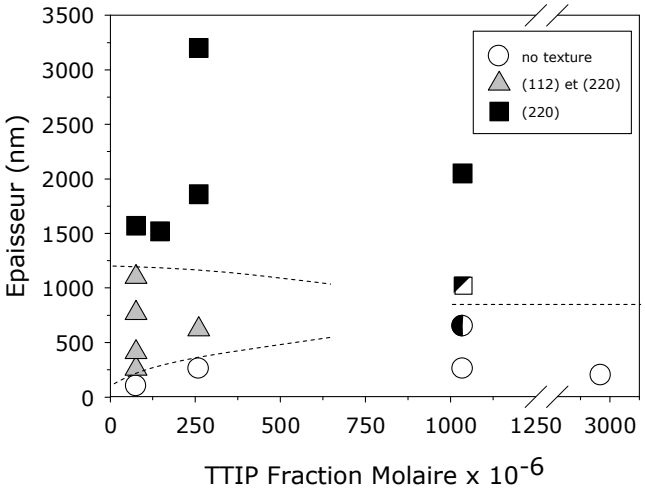


Figure 3.12. Évolution de la texture des films d'anatase en fonction du temps de dépôt pour diverses fractions molaires : diagramme qualitatif des zones de texturation en fonction des conditions opératoires. (diffractogrammes des films d'épaisseur variable sur supports de verre borosilicaté élaborés à 400°C, 20 Torr).

3.4.2.Effet de la température de dépôt sur la texture

La Figure 3.13 présente les diffractogrammes de dépôts élaborés à différentes températures, sous 20 Torr, avec la fraction molaire 76 $\times 10^{-6}$. Ces échantillons ont des épaisseurs comparables de l'ordre de 500 nm. Les couches minces préparées en dessous de 400°C ne présentent pas d'orientations préférentielles. Ceci peut être dû à la faible cristallisation des films et à la grosse taille des grains. A 400°C et au-delà, les films sont bien cristallisés et les grains se développent avec des orientations préférentielles. Augmenter la température favorise l'orientation (220).

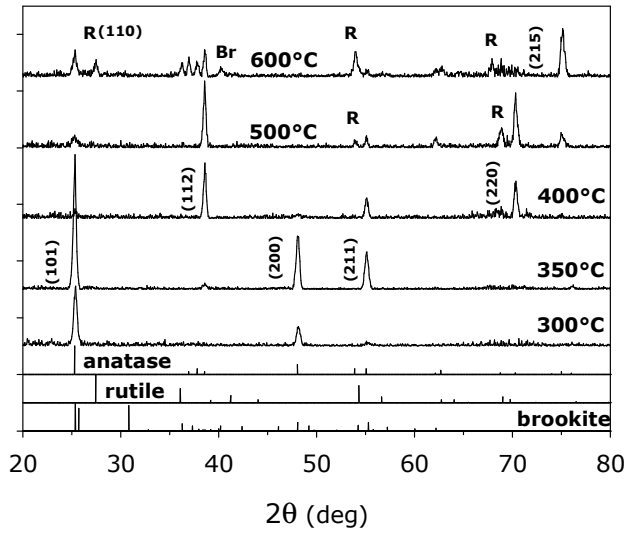


Figure 3.13. Analyse de la structure et de la texture des films de TiO_2 déposés sur Si(100) à 20 Torr avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$. Les diffractogrammes présentent l'évolution de la structure et de la texture des films en fonction de la température de dépôt.

Br = Brookite;

R = Rutile ;

3.4.3.Effet de la pression de dépôt sur la texture

La Figure 3.14 présente l'évolution du coefficient de texture en fonction de la pression totale. Ces résultats concernent les films de TiO_2 élaborés à 400°C avec la fraction molaire 5000 $\times 10^{-6}$. Les films comparés ont des épaisseurs supérieures à 1µm. Les orientations préférentielles sont donc déjà développées. L'augmentation de la pression totale de dépôt a pour effet de faire évoluer la texture vers l'orientation (211) au détriment de l'orientation (200) favorisée à basse pression. Dans ces conditions d'élaboration la morphologie compacte des films (Figure 3.6) peut être associée à l'orientation (220). L'absence d'orientation (112) peut être aussi responsable de cette morphologie *[9]*.

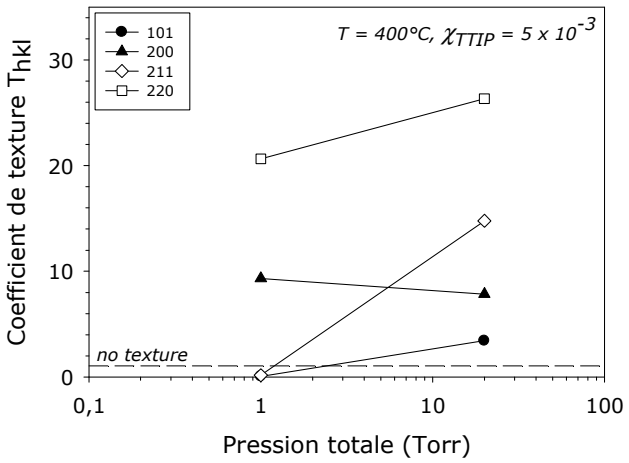


Figure 3.14. Analyse de la texture des films de TiO_2 élaborés sur Si(100). Evolution de la texture des films en fonction de la pression totale de dépôt.

Tableau 3.2. Comparaison des caractéristiques des films déposés sur Si(100) à diverses températures, sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$.

Série	1	2	3	4	5
Température de dépôt (°C)	600	500	400	350	300
Epaisseur (nm)	850	1050	1000	750	180
Morphologie	colonnaire	colonnaire	colonnaire	dense	dense
Texture	(215)	(220), (112)	(220), (112)	-	-
Structure	A + R + br	A+r	A	A	A
Cristallinité	bonne	bonne	bonne	bonne	moyenne

3.5. Propriétés optiques

La plupart des techniques d'élaboration de couches minces ont été utilisées pour préparer des films de TiO_2 de qualité supérieure pour des applications en optique: sol gel *[19 , 20]*, « spin coating » *[21]*, évaporation sous faisceau d'électrons *[22 , 23 , 24]*, pulvérisation réactive *[1 , 25 , 26 , 27]*, ALD *[28]*, PECVD *[29]* et MOCVD *[30]*. Le point commun des films élaborés pour les applications optiques est leur haute densité et leur faible cristallinité. Ces films peuvent êtres obtenus à basse température. Ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'onde et ne présentent pas de pertes optiques. Des substrats sensibles aux hautes températures, comme le polycarbonate, sont efficacement employés pour diverses applications, notamment la fabrication de verres correcteurs, les écrans d'affichage, la photocatalyse et l'effet autonettoyant. Récemment des études sur des revêtements fonctionnels destinés à améliorer la résistance à l'usure de polycarbonates ont été publiés *[31 , 32]*.

L'utilisation de sources moléculaires organométalliques conduit à une contamination importante en carbone. Les indices optiques (n, k) et donc la qualité optique des films s'en trouvent modifiés. Pour éviter cette contamination, il faut employer des gaz réactifs, comme l'oxygène, et effectuer le dépôt à haute température.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des couches minces de TiO_2 pour deux raisons : i) la détermination des caractéristiques optiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption) permet de remonter à l'épaisseur, à la porosité et à la largeur de la bande interdite ; ii) la mesure de la profondeur de pénétration des photons UV efficaces ($\lambda < 387$ nm) dans le film de TiO_2 nous informera sur l'épaisseur critique de film à déposer afin d'optimiser l'efficacité du photocatalyseur. Ce sera aussi l'occasion d'étudier l'influence de la microstructure sur la profondeur de pénétration des photons.

3.5.1.Spectres de transmittance

Les spectres de transmittance des films élaborés à 400°C et 20 Torr sur des supports de verre ont été enregistrés pour des échantillons d'épaisseurs diverses (Figure 3.15).

Domaine Visible

Nous constatons que les échantillons présentent une transmittance élevée (> 60-80 %, selon l'épaisseur) dans le domaine visible. Les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air–film et film–substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase (n = 2,5) sur le verre borosilicaté (n = 1,49). L'amplitude des oscillations diminue avec l'épaisseur du film. En outre, la transmittance, maximale à 450-500 nm, diminue quand l'épaisseur de la couche passe de 200 à plus de 2000 nm. C'est une conséquence de la diffusion de la lumière qui augmente avec la rugosité et à l'anisotropie résultant de l'augmentation de la taille des grains.

Domaine UV (< 380 nm)

Dans le domaine des longueurs d'onde courtes, l'absorption fondamentale de la lumière domine par rapport aux pertes dues à la diffusion de lumière. Il est donc possible de connaître la largeur de la bande interdite à partir des spectres de transmittance.

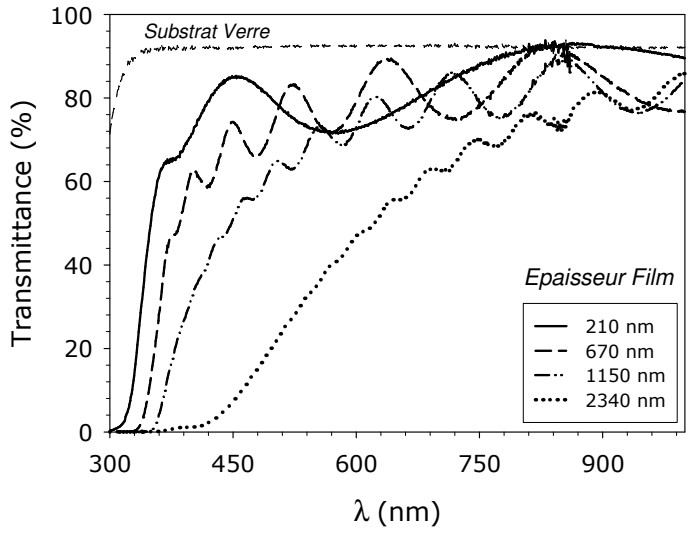


Figure 3.15. Spectres de transmittance du substrat (verre) et de quatre films de TiO_2 d'épaisseurs variées. Conditions de dépôt : 400°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$.

3.5.1.1. Calcul des indices optiques (*n*, *k*), l'épaisseur et de la porosité des films

Les échantillons caractérisés ont été élaborés à 400°C, 20 Torr, avec diverses fractions molaires entre 76 et 1035 × 10^{-6}. Ces conditions favorisent la morphologie colonnaire, donc poreuse, en vue des applications photocatalytiques.

La porosité peut être déterminée par la formule de Lorentz-Lorentz (équation 3.1) *[33]*. Pour cela, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction *n* expérimental du film de TiO_2 qui, pour diverses raisons (porosité, composition allotropique notamment) est différent de celui de l'anatase massif (N = 2,5). L'indice de réfraction des films a été déterminé par la méthode de la double enveloppe *[34 , 35]*. Cette méthode exploite les spectres de transmittance des films déposés sur des supports transparents. La Figure 3.16a illustre son application à un film élaboré au cours de cette étude. Les formules utilisées sont :

$$n = \left[N + (N^2 - n_s^{\,2})^{1/2} \right]^{1/2} \qquad (3.3),$$

avec

$$N = 2n_s \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{n_s^{\,2} + 1}{2} \qquad (3.4),$$

où n_s est l'indice de réfraction du support de verre borosilicaté (1,49), T_{max} et T_{min} sont les transmittances maximale et minimale à même longueur d'onde.

L'épaisseur *d* de la couche peut être calculée à partir des minima et des maxima du spectre de transmittance en utilisant la relation suivante:

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1))} \qquad (3.5),$$

où M est le nombre d'oscillations entre le minimum et le maximum choisi (M = 1 entre deux minima et maxima consécutifs), et λ_1, λ_2 et $n(\lambda_1)$, $n(\lambda_2)$ les longueurs d'onde et les indices de réfraction correspondants (Figure 3.16).

L'indice de réfraction, l'épaisseur et la porosité ainsi déterminés ont été introduits dans des formules *[35 , 36]*, afin de simuler les spectres expérimentaux de transmittance et de valider le modèle. La Figure 3.16b montre un très bon accord entre le modèle et la mesure. Le modèle utilisé est donc réaliste.

Une fois l'épaisseur *d* connue, le coefficient d'absorption α peut être calculé par la formule :

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \qquad (3.6).$$

Ce coefficient est aussi donné par la formule :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad (3.7),$$

qui permet de calculer le coefficient d'extinction *k*.

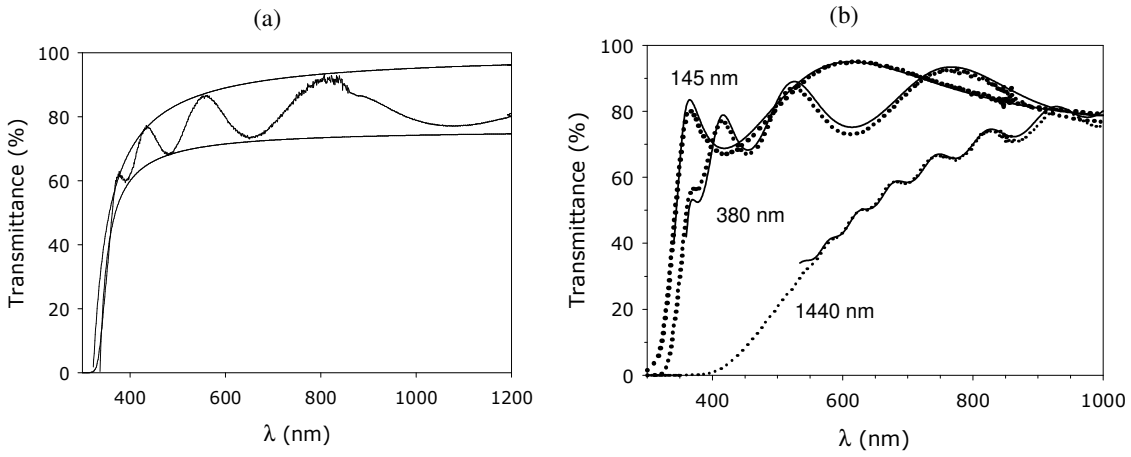


Figure 3.16. a) Spectre expérimental de transmittance d'un film de TiO_2 et ses enveloppes maximal et minimal. b) Comparaison entre les spectres de transmittance expérimentales (points) et simulés (lignes)

3.5.2.Indice de réfraction

3.5.2.1. Effet de l'épaisseur

L'indice de réfraction *n* d'un film varie fortement avec ses caractéristiques microstructurales. La Figure 3.17a présente la variation de l'indice *n* en fonction de la longueur d'onde pour deux échantillons d'épaisseurs différentes : 250 et 670 nm. L'indice du film d'épaisseur de 250 nm augmente légèrement de 2,13 à 2,21 quand la longueur d'onde diminue de 1000 (proche infra rouge) à 500 nm, puis rapidement jusqu'à 2,56 entre 500 et 365 nm.

La Figure 3.17b présente également l'évolution de l'indice *n* en fonction de l'épaisseur de la couche. Le premier constat, c'est que les valeurs expérimentales de l'indice, calculées à λ = 600 nm, sont nettement inférieures à celle de l'anatase massif. Les valeurs mesurées passent par un maximum (2,15) pour une épaisseur de 250 nm. Aux très faibles épaisseurs (≤ 100 nm) l'indice est très faible (1,7-1,8) car la couche est constituée des cristallites plus ou moins développées, ce qui provoque une anisotropie relative de la densité du film. Au-dessus de 400 nm, la diminution de l'indice est liée à l'augmentation de la porosité, qui a déjà atteint 24%. La relation entre indice de réfraction et densité (ou porosité) du matériau est linaire quelle que soit la technique d'élaboration utilisée *[37]*. La valeur de l'indice se stabilise autour de 2,1 pour des épaisseurs comprises entre 100 et 300 nm. Cette stabilisation est forcément due à la stabilisation de la porosité, comme nous pouvons le constater à partir de la Figure 3.8. Pour les épaisseurs comprises entre 100 et 300 nm, la porosité est comprise entre 17 à 19 %.

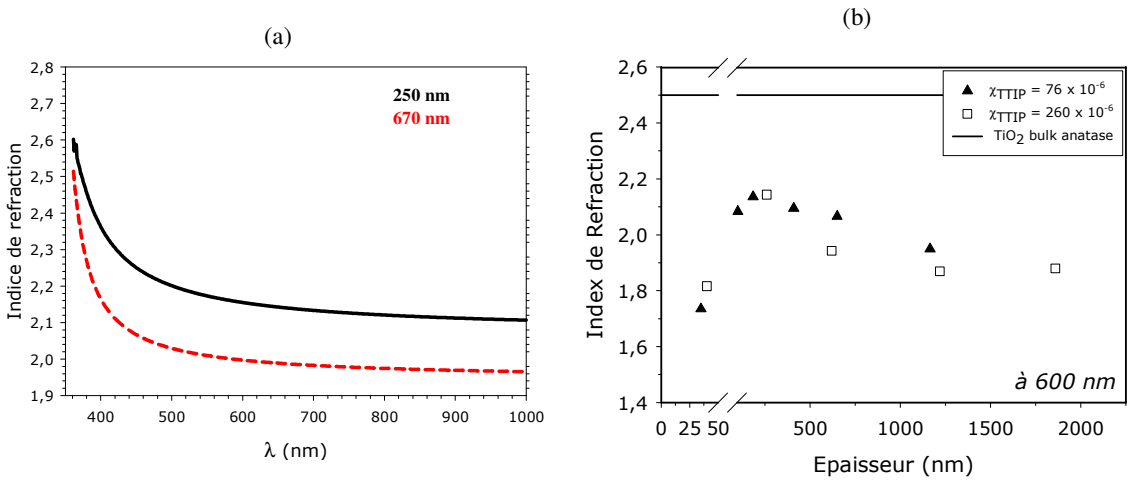


Figure 3.17. a) : variation de l'indice *n* avec la longueur d'onde pour deux couches de TiO_2 d'épaisseurs différentes. b) : variation de l'indice *n* (à 600 nm) en fonction de l'épaisseur de la couche

Ces observations sont en accord avec les résultats de l'évolution morphologique et de la porosité de la couche qui ont mis en évidence l'existence d'une couche dense de 350 nm environ avant le développement des colonnes.

3.5.2.2. Effet de la texture

Aarik *et al [28]* ont observé que l'indice de réfraction augmente avec la cristallinité des dépôts. La forte orientation (220) de leurs échantillons et haute cristallinité (organisation des cristallites dans la matrice du TiO_2) a comme conséquence une forte densité. Ce constat est en accord avec Ottermann *et al. [38]* qui ont montré que l'indice de réfraction augmente linéairement avec la densité des films. Dans notre cas, les échantillons sont bien cristallisés à 400°C et ils présentent une forte orientation (112) (Figure 3.11a). Pour un mode de croissance colonnaire, cette orientation provoque l'espacement des colonnes, favorisant ainsi l'augmentation de la porosité, comme il a été déjà remarqué. La

diminution observée de l'indice optique avec l'augmentation de l'épaisseur des films est donc tout à fait attendue.

3.5.3. Porosité de la couche

Une fois l'indice de réfraction déterminé, nous pouvons calculer la porosité moyenne (porosité "optique") à partir de l'équation 3.1. La variation de la porosité "optique" des films de TiO_2 en fonction de l'épaisseur est illustrée à la Figure 3.8.

3.5.4. Gap optique du TiO_2

Les deux formes allotropiques du TiO_2 présentent des largeurs de bandes interdites différentes : 3,23 eV (384 nm) pour l'anatase et 3,02 eV (411nm) pour le rutile. La largeur de la bande interdite des films constitués uniquement d'anatase a été déterminée à partir des spectres de transmittance des couches minces de TiO_2 sur verre.

En lumière visible, le coefficient d'absorption est dérivé, en première approximation, de la transmittance (*T*) et de la reflectance (*R*) des films en utilisant l'équation suivante :

$$T = \frac{(1-R)^2 \times e^{(-a(\lambda)d)}}{1-R^2 \times e^{(-2a(\lambda)d)}} \qquad (3.8).$$

Le coefficient d'absorption est influencé par la diffusion de la lumière et donc par la rugosité de la surface des couches. Ceci peut expliquer le caractère transparent des couches car la diffusion (*scattering*) domine sur l'absorption de la lumière.

Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière (Figure 3.15). Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie de type :

$$(a \cdot hv) = B(hv - E_g)^m \qquad (3.9), \textit{[39]}$$

où *hv* est l'énergie des photons, E_g le gap optique et B une constante qui ne dépend pas de l'énergie. *m* caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement 1/2, 2, 3/2 ou 3 pour des transitions directes permises, indirectes permises, directes non permises et indirectes non permises, respectivement. Dans ce travail nous avons utilisé la valeur $m = 2$, qui correspond à une transition indirecte permise *[1]*. L'équation 3.9 peut donc s'écrire :

$$(a \cdot hv)^{1/2} = B^{1/2}(hv - E_g) \qquad (3.10)$$

3.5.4.1. Effet de l'épaisseur

La Figure 3.18 affiche la variation de la racine du coefficient d'absorption α multipliée par l'énergie *hv*, en fonction de l'énergie *hv*. Entre le domaine d'absorption fondamentale, qui correspond aux fortes énergies, et le domaine de stabilisation qui correspond aux énergies faibles, il y a une partie de variation linaire. Cette partie linaire corresponde aux transitions optiques indirectes *[1]*,*[40]*. En l'extrapolant à $\alpha = 0$, on obtient la valeur de (E_g) à 0,1 eV près.

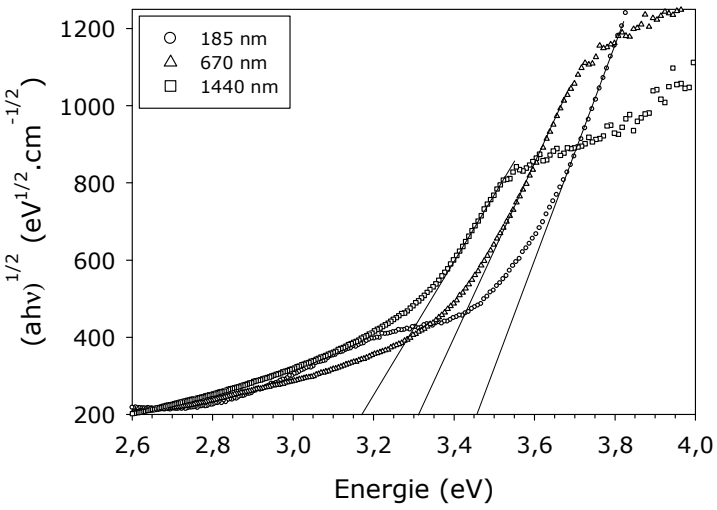


Figure 3.18. Détermination de la largeur de la bande interdite de couches de TiO_2 par des méthodes optiques. Variation du E_g avec l'épaisseur de la couche.

3.5.4.2. Effet de la température de dépôt

La Figure 3.19 montre la variation de E_g pour deux échantillons d'épaisseur comparable, élaborés à 350°C et à 400°C. L'échantillon préparé à 350°C présente un E_g de 3,05 eV, tandis que celui préparé à 400°C présente une valeur voisine de celle du massif (3,2 eV). Une moins bonne cristallisation et une forte concentration des défauts structuraux à 350°C peuvent contribuer à la diminution du E_g à cette température.

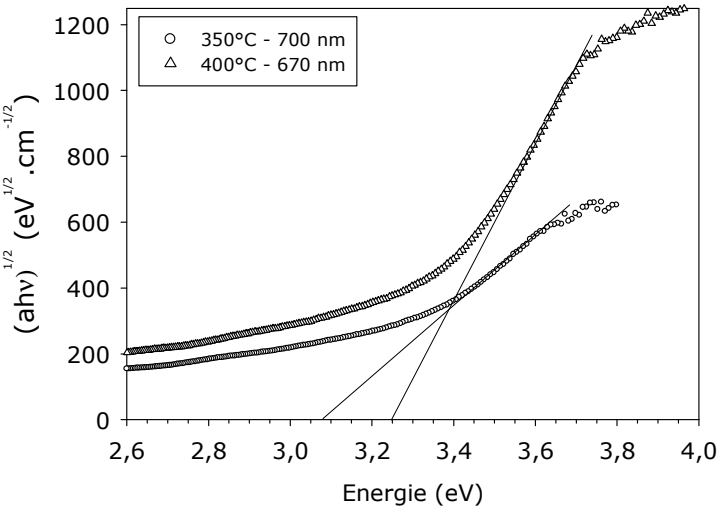


Figure 3.19. Détermination de la largeur de la bande interdite de couches de TiO_2.

Variation de E_g avec la température de dépôt.

3.5.4.3. Effet de la taille des grains

La variation de E_g en fonction de l'épaisseur et de la taille des grains est illustrée sur les Figures 3.20a et 3.20b respectivement. Les échantillons peu épais (< 100 nm) ont des valeurs de E_g

relativement fortes, de l'ordre de 3,4-3,5 eV. Il est connu que la diminution de la taille des nanocristaux conduit à un décalage vers les courtes longueurs d'ondes des spectres d'absorption, donc à une augmentation de E_g *[41]*.

Quand l'épaisseur augmente, la largeur optique E_g se stabilise autour de 3,2 eV pour des épaisseurs comprises entre 250 et 750 nm. Cette valeur correspond à l'anatase massif. Au-delà de cette épaisseur, E_g diminue fortement jusqu'à 2,6 eV. Zhao *et al.*, ont observé le même effet pour les semi-conducteurs CdS et ZnS *[39]*.

La Figure 3.20b montre que le gap des films de TiO_2 diminue avec le grossissement des grains. Pour des grains nanométriques, E_g diminue légèrement vers la valeur de l'anatase massif (3,2 eV). Au-delà de 100 nm, les valeurs de E_g diminuent brusquement. D. L. Tian *et al. [22]* ont confirmé cette observation.

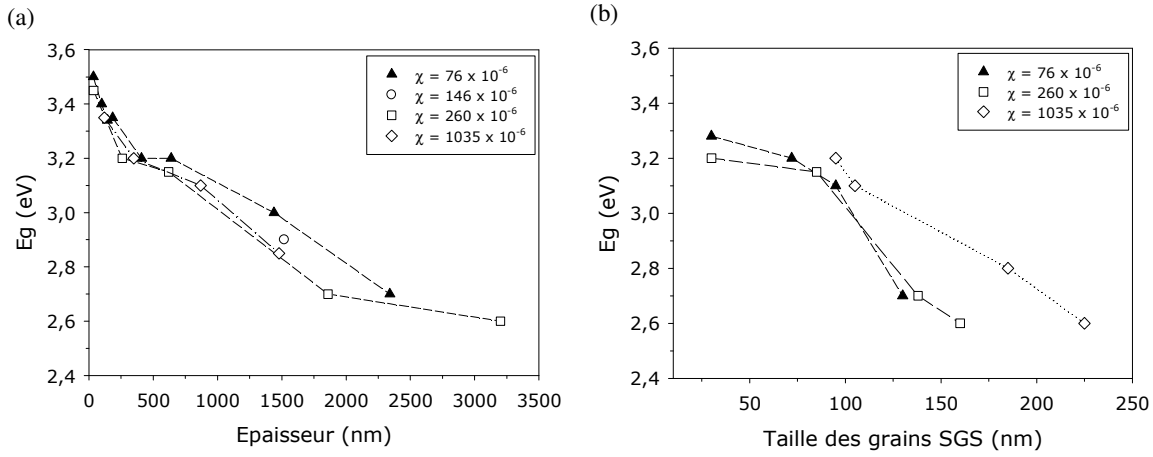


Figure 3.20. Variation de la largeur de la bande interdite des films de TiO_2 (a) en fonction de l'épaisseur et (b) en fonction de la taille des grains. Les films ont été élaborés à 400°C, 20 Torr en utilisant des fractions molaires variables.

3.5.5.Absorption du rayonnement UV

Dans les systèmes de purification des eaux par des nano particules de TiO_2 en suspension, il y a une charge de catalyseur optimale. Trop peu des particules n'absorberont qu'une faible quantité de lumière UV alors que trop de particules diffuseront la lumière UV. Dans ce deux cas il y aura manque d'efficacité. Si le matériau est sous forme d'une couche mince, c'est l'épaisseur de la couche qui aura une influence déterminante sur l'efficacité de destruction des polluants organiques car les photons UV doivent diffuser à travers le film.

L'incidence des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$) provoque la création de paires électron (e^-) - trou (h^+) dans la masse du solide. Ces paires se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence. Toutefois, avant que les électrons et les trous n'arrivent à la surface des cristaux, ils ont une forte probabilité de se recombiner. La recombinaison des charges est une source importante d'inefficacité des systèmes qui emploient des semi-conducteurs pour la photocatalyse comme pour la conversion photochimique de la lumière *[42]*.

Tableau 3.3. Caractéristiques microstructurales et propriétés optiques de films de TiO_2.

Code Echantillon	40VB	18VB	32Vb	6VB	72Vb	35Vb	36Vb
Fraction molaire TTIP (10^{-6})	76	76	76	76	260	76	76
Epaisseur (nm)	100	145	185	410	620	670	1440
Taille des grains (SGS)	28	28	30	30	85	72	95
Porosité	19	19	19	24	38	28	39
Texture	101	112	112	112	112	112	112
Band gap Optique Eg (eV)	3,4	3,35	3,3	3,2	3,15	3,2	3,0
Indice de réfraction *n* à 600 nm	2,08	2,11	2,14	2,10	1,94	2,07	1,68
Coefficient d'extinction *k* (10^{-3}) à 600 nm	29	3,3	12	7,8	23,1	6,6	9,2
O / Ti (ESCA)	-	2,51		2,33			

3.5.5.1. Profondeur de pénétration des photons UV

A ce stade, nous devons définir un paramètre nommé L_p qui est la distance parcourue par des porteurs de charge minoritaires (les trous h^+ dans le cas du TiO_2) en l'absence de champ électrique, avant de se recombiner avec un électron. Pour TiO_2, cette distance est 100 nm *[43]*. Pour que la recombinaison des charges ne soit pas le facteur limitant du procédé de la photocatalyse, la taille des cristaux doit être inférieure ou égale à L_p. Pour mieux expliquer la notion d'épaisseur critique, prenons l'exemple d'un film déposé sur un support de verre (Figure 3.21). La profondeur maximale de pénétration *L* (épaisseur « critique ») des photons UV est égale à :

$$L = \frac{1}{\alpha} \qquad (3.11),$$

où α est le coefficient d'absorption de la couche de TiO_2 à la longueur d'onde d'incidence (365 nm). Chaque trou généré dans une profondeur *t* de déplétion migre efficacement vers la surface du film. Les trous générés à des profondeurs comprises entre *t* et $t + L_p$ peuvent diffuser vers la limite de profondeur *t* et ensuite migrer efficacement vers la surface. Cette distance L_p ne dépasse pas 100 nm dans TiO_2. L'absorption de l'irradiation à une profondeur supérieure à $t + L_p$ va conduire à une recombinaison.

3.5.5.2. Absorption (%) des photons UVA

L'absorption de la lumière UV par un film de TiO_2 polycristallin peut être augmentée de deux façons :

a. Utiliser une couche de TiO_2 poreuse et nano-structurée. Les trous (h^+) créés sous l'impact des photons vont diffuser d'autant plus vite vers la surface que les grains seront de petite taille. De plus, grâce à la porosité, les photons pourront accéder aux parties inférieures de

la couche sans traverser le TiO_2.

b. Appliquer un potentiel sur le film semi-conducteur et exploiter l'effet d'amélioration du champ électrique (EFE) *[43]*.

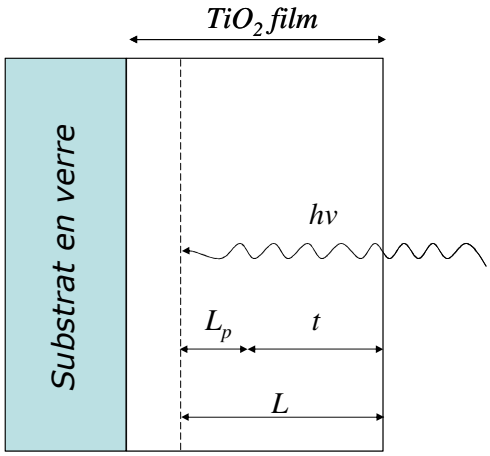


Figure 3.21. Schéma d'un film de TiO_2 d'épaisseur *d* déposé sur substrat de verre. *L* est la profondeur de pénétration de la lumière ; *t* est l'épaisseur de déplétion ; L_p est la distance parcourue par des porteurs de charge minoritaires (h^+ pour n-TiO_2) avant recombinaison.

Nous nous sommes orientés vers le développement des films à microstructure poreuse. Nous avons déjà démontré que la technique LPCVD permet de contrôler la microstructure des films de TiO_2. La porosité des films peut atteindre 40% (Figure 3.8) et la taille des cristaux reste constante et inférieure à 85 nm. La taille des grains (TGS) constitués d'agrégats de cristaux, varie avec l'épaisseur et les conditions opératoires comme la température de dépôt et la fraction molaire de précurseur (Figure 3.3). A 400°C, la taille des grains de TiO_2 anatase est minimale (Figure 3.1b). En prenant deux séries d'échantillons élaborés avec des fractions molaires différentes et présentant des tailles de grains différentes, nous avons cherché à déterminer la profondeur de pénétration des photons UV. Les films ont été déposés sur des supports de verre transparents. Nous avons calculé l'absorption de la lumière UV à partir des spectres expérimentaux de reflectance et de transmittance en utilisant la formule suivante :

$$A\ (\%) = 1 - R(\%) - T(\%) \quad (3.12)$$

Les valeurs d'absorption obtenues ainsi ont été calculées pour une longueur d'onde de 365 nm qui correspond à une énergie photonique suffisante pour déclencher la création de charges. Cette longueur d'onde correspond à l'émission principale de la lampe UV utilisée pour des expérimentations en photocatalyse. La Figure 3.22 affiche l'évolution de l'absorption des couches en fonction de leur épaisseur. L'absorption augmente avec l'épaisseur et atteint un palier vers 90-95 % au-delà d'une épaisseur critique.

Pour des films constitués de gros grains, élaborés en utilisant des fractions molaires de l'ordre de 1035×10^{-6}, le palier est atteint pour une épaisseur d'environ 1 µm. Pour des films constitués des grains plus fins, élaborés avec une fraction molaire égale à 76×10^{-6}, le palier est atteint pour une épaisseur de 1,75 µm.

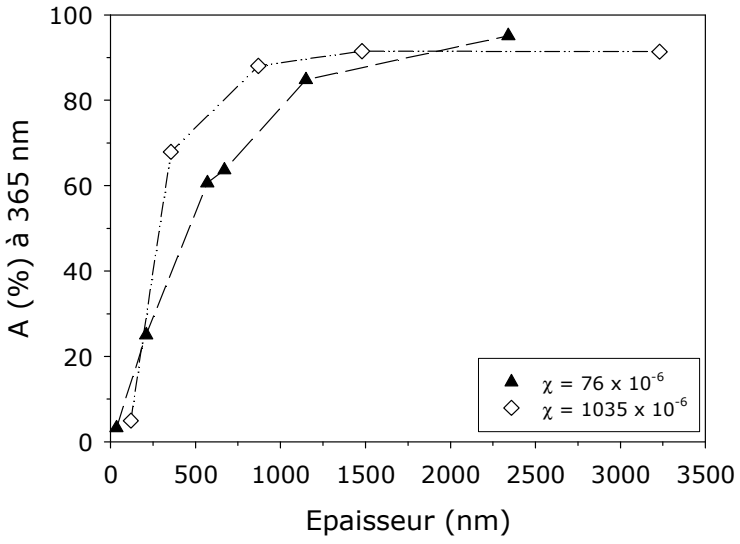


Figure 3.22. Absorption des photons UV en fonction de l'épaisseur des films de TiO_2 élaborés à 400°C et 20 Torr pour diverses fractions molaires ($76 - 1035 \times 10^{-6}$).

Cette notion d'épaisseur critique est importante lorsqu'on cherche à optimiser le dépôt de couches minces de TiO_2 en vue d'applications photocatalytiques. Pour des échantillons d'épaisseur supérieure ou égale à la profondeur maximale de pénétration des photons UV, la microstructure optimale du film pour la photocatalyse peut être déterminée par comparaison des vitesses de décomposition d'un polluant choisi.

Il est aussi intéressant d'identifier le lien entre la saturation de la lumière et la taille des grains (TGS) mesurées par MEB. Pour ceci, nous devons comparer la Figure 3.22 avec la Figure 3.4 de ce chapitre. Pour les échantillons élaborés avec une fraction molaire de 1035×10^{-6}, la saturation d'absorption de lumière est atteinte quand la taille des grains dépasse le 100 nm (1 µm d'épaisseur). Pour les échantillons préparés avec une fraction molaire de 76×10^{-6}, la saturation est atteinte vers 1,75 µm d'épaisseur quand la taille des grains mesure aussi 100 nm.

Nous constatons donc que la saturation d'absorption UV pour des échantillons élaborés par LPCVD est atteinte quand la taille des grains des films mesure 100 nm, peu importe l'épaisseur de la couche.

Nous avons également calculé la profondeur maximale *L* de pénétration des photons à $\lambda = 365$ nm, à partir des spectres expérimentaux de transmittance et des équations 3.7 et 3.11, en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO_2. La Figure 3.23 montre que cette profondeur est beaucoup plus importante pour des échantillons constitués de petits grains.

3.6. Conclusions sur l'évolution de la microstructure des films de TiO_2

La taille moyenne des grains d'anatase augmente avec le temps de dépôt et donc l'épaisseur du dépôt (Figure 3.4). Les grains ont la forme de colonnes constituées par l'assemblage de plusieurs nanocristaux prismatiques de petite taille (20 à 85 nm) (Tableau 3.4 - voir annexe chapitre 3) et qui se terminent en pointe. Les échantillons élaborés avec une fraction molaire faible (76×10^{-6}) ou moyenne (260×10^{-6}) ont une taille de grain faible (TGS = 30 nm) pour des épaisseurs de dépôt inférieures à 250 nm. Dans ce premier stade de la croissance, la taille des grains est à peu près égale à celle des cristallites mesurées par DRX.

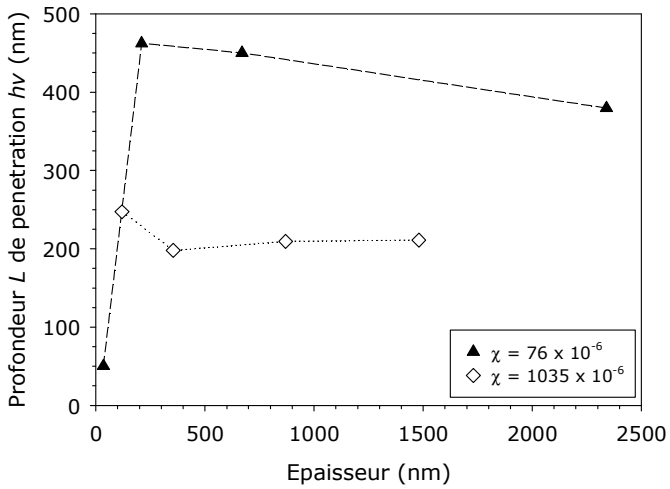


Figure 3.23. Variation de la profondeur de pénétration des photons d'énergie à 3,4 eV (365 nm) en fonction de l'épaisseur des films de TiO_2 élaborés à 400°C et 20 Torr pour diverses fractions molaires (76 - 1035 × 10^{-6}).

Le passage de la TGS de 30 nm à 75-90 nm se produit brusquement quand on passe d'une épaisseur de 250 – 400 nm à une épaisseur de 600 – 700 nm. Cette observation conduit à la conclusion que les cristallites s'agglomèrent. Cette hypothèse de croissance est aussi liée à l'augmentation rapide de la porosité dans le même intervalle d'épaisseur. De plus, l'utilisation de fortes fractions molaires ne conduit pas au grossissement des cristallites déposées (Tableau 3.4 annexe). Ceci peut être expliqué par la théorie de la germination : plus la saturation en précurseur est importante et plus la taille du germe critique est faible et donc plus la vitesse de germination est importante.

Le diagramme des phases de la Figure 3.9, montre que l'anatase se transforme beaucoup plus vite quand des traces de brookite sont présentes. Ceci est possible en utilisant des faibles fractions molaires de TTIP et à partir de 500°C. L'utilisation d'une faible fraction molaire (76×10^{-6}) à 20 Torr conduit à des nano cristallites d'anatase orientés (112). Cette orientation préférentielle peut expliquer la présence des traces de brookite qui forme des germes aux interfaces d'anatase (112).

Théorie de la sélection évolutionnaire de la texture des films polycristallins

Van der Drift a proposé un modèle (modèle de sélection évolutionnaire) sur la formation des textures et de l'évolution des orientations préférentielles des films poly-cristallins déposés par évaporation *[44]*. Cette théorie considère que l'évolution de la texture résulte de la croissance compétitive de cristaux de diverses orientations. Les orientations qui correspondent à une forte composante de vitesse de croissance perpendiculaire à la surface du support ont une probabilité élevée de "survivre" [*'the survival of the fastest' is the ruling principle*]. La température et la durée d'élaboration sont deux facteurs clés.

Selon cette théorie, l'orientation (220) d'anatase élaboré à 400°C (Figure 3.12) est celle qui survit à la compétition avec les orientations (112) et (211).

Les Figures 3.24a et 3.24b illustrent la corrélation entre la morphologie et les orientations préférentielles pour des dépôts obtenus sous 20 Torr. Au début de la croissance, les grains ont des orientations aléatoires, la morphologie est compacte (Figure 3.24a). Une fois que le mode de croissance colonnaire est établi, les micrographies MEB (Figure 3.24b) montrent que l'orientation (220) correspond aux grains colonnaires qui se développent perpendiculairement à la surface du

substrat. Quant à l'orientation (112), elle caractérise plus particulièrement la zone intermédiaire entre le dépôt compact initial et les colonnes perpendiculaires au substrat : cette zone intermédiaire est composée de cristaux qui poussent dans des directions qui s'écartent légèrement de la normale à la surface du substrat. Cette orientation, dite "*space-making*", a été identifiée comme responsable de l'espacement des colonnes *[9]*.

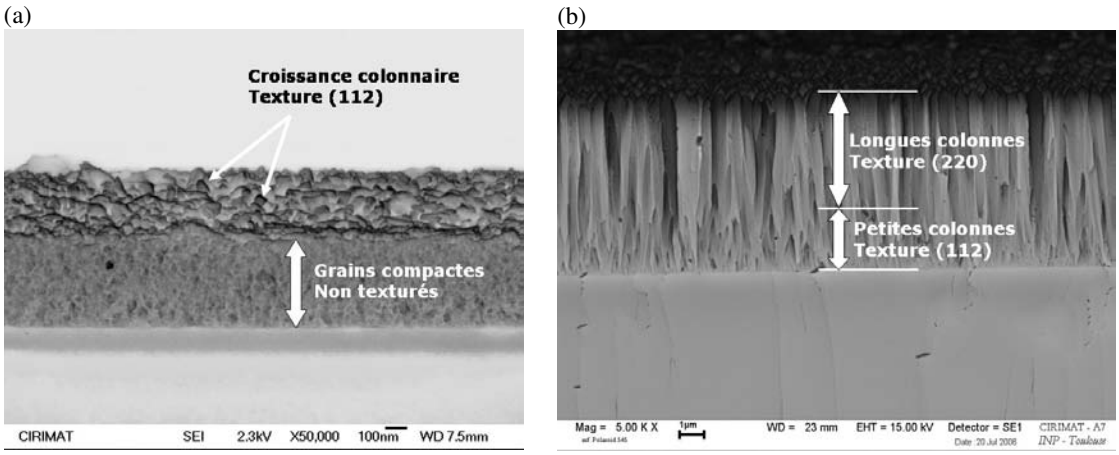


Figure 3.24. Micrographies en coupe (clichés MEB) qui illustrent l'évolution morphologique et texturale de films de TiO_2. 3.24a) Début de la formation des colonnes (pointes noires) à partir de la couche dense. 3.24b) Séparation des domaines constitués de grandes et des petites colonnes. Changement de la texture de (112) en (220)

Dans les conditions de dépôt 400°C, 1 Torr, la morphologie compacte est plutôt associée à l'orientation (200).

3.7. Elaboration des films dopés à l'azote (N-TiO_2) sur des substrats plans

3.7.1. Introduction

Le semi-conducteur TiO_2 pur n'est activé que par le rayonnement électromagnétique d'énergie supérieure à E_g = 3,2 eV, donc de longueur d'onde inférieure à 387 nm, situé dans l'ultraviolet. Or le rayonnement UV ne représente que 5% environ du rayonnement solaire (Figure 3.24). Une idée simple pour déplacer la sensibilité du TiO_2 vers le domaine visible, et ainsi accroître potentiellement sa photo activité, consiste à réduire la largeur de la bande interdite et/ou à y introduire des niveaux discrets d'énergie.

3.7.1.1. Quel type de dopage est le plus efficace ?

Une première approche est le dopage du TiO_2 par des métaux de transition *[45 , 46 , 47 , 48]*. Il ressort de travaux antérieurs que l'implantation de certains cations de métaux de transition (Mo, Nb, W) peut améliorer significativement l'activité photocatalytique du TiO_2 sous rayonnement UV, tandis que d'autres (Fe, Co, Ni) la diminuent *[49 , 50]*. Sous irradiation visible, le dopage des poudres de

TiO_2 par Fe *[48]*, Cr *[47]* ou Ag *[51]* conduit à des photocatalyseurs actifs. Le dopage est efficace pour un intervalle très réduit de concentration en dopant (ex. Fe^{+3} = 0,09%, ou Fe / Ti = 0,05).

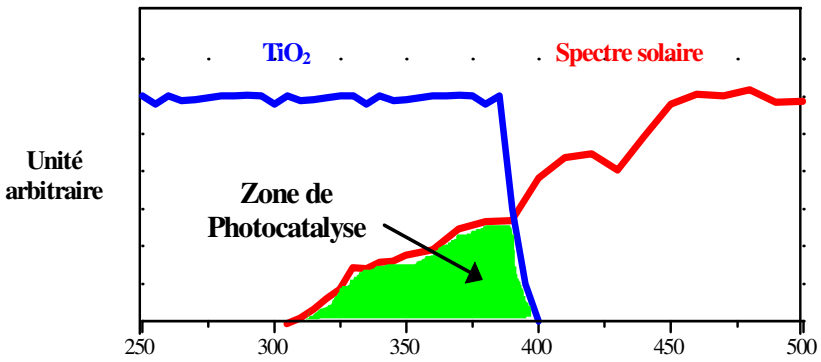


Figure 3.24. Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO_2 (source : thèse A. Piscopo *[52]*)

Une autre approche repose sur la préparation de TiO_{2-x} non stœchiométrique, sous forme de films par MOCVD *[53]* ou sous forme de poudre par oxydation de TiC, TiN, TiO et Ti_2O_3 *[54]*. Les mesures d'activité photocatalytique sur les poudres sont assez encourageantes.

Dans ces deux cas, l'efficacité photocatalytique dans le visible reste modérée par rapport à celle dans l'UV. Ceci s'explique par l'instabilité thermique *[46]* et par l'incorporation de défauts structuraux qui jouent un rôle de centres de recombinaison des porteurs de charges (e^-, h^+).

Asahi *et al. [55]* ont proposé le dopage anionique. Ce type de dopage peut présenter aussi les désavantages précédemment décrits, mais les atomes non-métalliques sont de meilleurs candidats pour la préparation de catalyseurs dopés stables, car ils forment des liaisons covalentes avec l'atome de Ti. D'après les auteurs, le dopage efficace du TiO_2, sous rayonnement visible, peut être obtenu en respectant trois contraintes :

1. le dopage doit produire des états intermédiaires dans la bande interdite qui absorbent la lumière visible ;
2. le minimum de la bande de conduction, avec des états d'impureté inclus, doit être compris entre celui de TiO_2 pur et le potentiel d'oxydoréduction du couple H_2/H_2O afin de conserver l'activité de photo-réduction ;
3. les états dans la bande interdite doivent se mélanger suffisamment avec les états du TiO_2 pour transférer efficacement les porteurs de charges photo-excités aux sites réactifs de la surface du catalyseur.

Par des calculs de densité d'états (DOS) sur le dopage par substitution de l'un des éléments C, N, F, P ou S à l'oxygène, Asahi *et al. [55]* ont constaté que le dopage à l'azote était le plus performant, car les états *2p* de l'azote se mélangent avec les états *2p* de l'oxygène, et contribuent ainsi au rétrécissement de la bande interdite du TiO_2. De plus, le rayon ionique de l'azote est assez proche de celui de l'oxygène, ce qui facilite son insertion. A cet égard, le soufre qui conduit à un rétrécissement similaire de la largeur de la bande interdite, est trop gros pour être aisément substitué à l'oxygène.

Quant aux autres éléments C et P, les états que leur substitution crée sont trop profondément localisés dans la bande interdite pour satisfaire la condition 3.

De nombreux travaux de dopage à l'azote des poudres de TiO_2 ont été publiés lors des cinq dernières années, incluant des résultats très intéressants sur l'élaboration des photocatalyseurs efficaces sous rayonnement visible *[56 , 57 , 58]*. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration et l'activité photocatalytique des films de TiO_2 dopés à l'azote. Le Tableau 3.6 résume un ensemble de travaux sur le dopage à l'azote des couches minces de TiO_2, et sur l'obtention de films de TiO_{2-x} par des techniques variées. Dans certain cas, l'activité photocatalytique optimale dans le visible est observée sur un intervalle réduit de température de dépôt ou de teneur en azote *[55 , 59]*. De plus, l'augmentation d'activité dans le domaine visible s'accompagne toujours d'une diminution d'activité sous rayonnement UV.

Nous avons utilisé la technique LPCVD pour élaborer des photocatalyseurs N-TiO_2 en couche mince, en utilisant le gaz ammoniac comme source d'azote, et en étudiant l'effet de la température de dépôt et du débit d'ammoniac.

3.7.2. Détails expérimentaux

Une ligne de gaz ammoniac NH_3 a été ajoutée au réacteur ∅45 décrit au chapitre 2. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de verre borosilicaté plats, de dimensions 15×32 mm^2 et 32×32 mm^2. Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 3.7. La quantité de NH_3 est fixée par le rapport des débits de NH_3 et de TTIP : $R = Q_{NH3} / Q_{TTIP}$. L'alimentation en gaz NH_3 est lancée une fois la température de dépôt atteinte mais avant l'envoi des vapeurs de précurseur, afin de saturer la surface du substrat en NH_3 avant l'arrivée du TTIP.

L'activité photocatalytique des échantillons N-TiO_2 sous rayonnement visible a été évaluée sur une solution aqueuse d'Orange G (10^{-5} $mol.l^{-1}$) sur les échantillons de dimensions 32×32 mm^2. Des filtres UV et IR permettent d'isoler le domaine visible du spectre de la lampe. Le pic principal de la lampe s'étale de 440 à 550 nm et l'intensité est de 14 $mW.cm^2$ à 2 cm de distance. Contrairement à l'orange G, le bleu de méthylène s'est avéré trop sensible à la photolyse dans ce domaine de longueur d'onde d'irradiation pour être utilisé.

3.7.3. Coloration des films N-TiO_2

Les dépôts obtenus sont homogènes et diversement colorés selon l'épaisseur et le rapport R (Tableau 3.8). Ainsi, pour le rapport R = 2200 la coloration varie de jaune à 300°C à vert à 350°C. Par contre, les dépôts obtenus à 375 – 425°C sont blancs. Pour R = 4000, le dépôt obtenu à 300°C est brun, et pour R =555 le dépôt obtenu à 350°C est vert clair.

3.7.4. Structure cristalline

Les clichés de DRX en mode (θ-θ), réalisés sur des dépôts obtenus avec le rapport R = 2200, montrent qu'ils sont bien cristallisés sur tout le domaine de température 300 – 425°C (Figure 3.25). Seules les raies de l'anatase apparaissent. A partir de 375°C, les dépôts présentent une légère

orientation préférentielle selon la direction (211), alors qu'à plus basse température c'est plutôt la direction (200) qui est privilégiée.

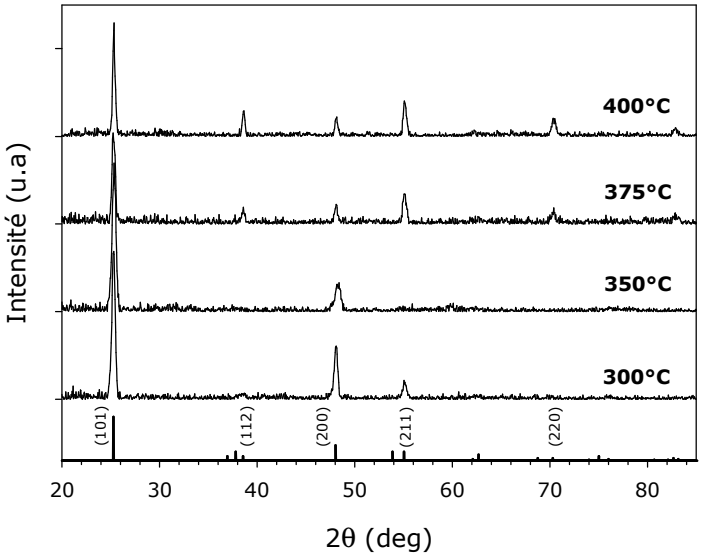


Figure 3.25. Diagrammes de diffraction des rayons X en mode θ-θ de films de TiO_2 déposés sur plaque de verre à différentes températures, en présence de NH_3, sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200.

L'analyse par DRX sous incidence rasante montre que l'anatase est la seule phase formée entre 375 et 425°C. Mais sur le diffractogramme du film déposé à 350°C, il semble que l'on puisse identifier les raies de la phase Ti_3O_5 lorsque le temps du dépôt est supérieur à 180 min (Figure 3.26a).

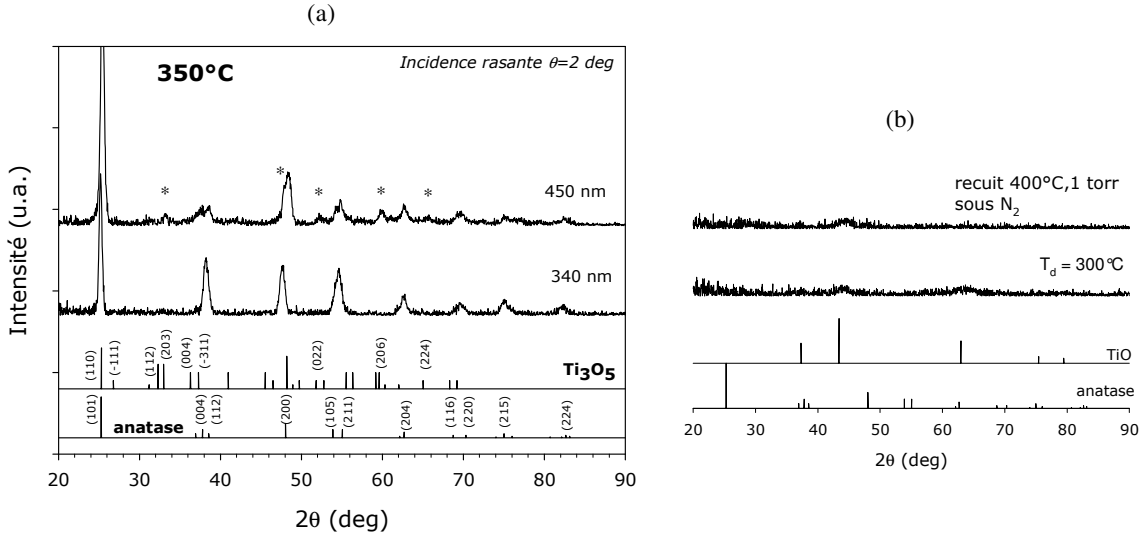


Figure 3.26. Diagrammes de DRX de films N-TiO_2 sur plaques de verre : a) acquisition en incidence rasante, 350°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R = 2200 ; b) acquisition θ-θ, 300°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R = 4000.

À 300°C, et pour une forte fraction molaire de NH_3 (R = 4000), le dépôt est mal cristallisé (Figure 3.26b). Les pics larges et de faible intensité pourraient correspondre à TiO. Plusieurs auteurs mentionnent qu'un excès d'azote incorporé provoque la formation de l'oxynitrure *[60 , 61 , 62]* et dans certains cas du nitrure TiN *[63]*.

La taille des cristallites dans les dépôts obtenus à 300°C pour R=2200 est de 20 à 25 nm selon l'orientation (Figure 3.27). Entre 300 et 350°C, elle diminue légèrement à 14-18 nm. Au-delà de 350°C, elle augmente avec la température (46 nm à 400°C).

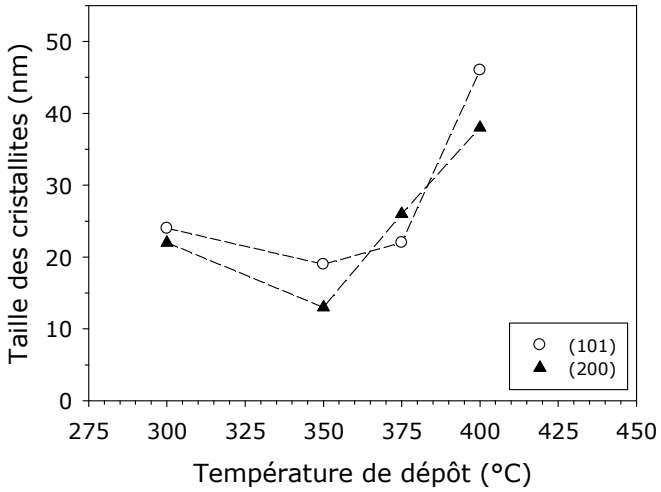


Figure 3.27. Variation de la taille des cristallites de films N-TiO_2 en fonction de la température de dépôt. R = 2200, P = 20 Torr, χ_{TTIP} = 65 $\times 10^{-6}$.

3.7.5. Morphologie

L'observation au MEB montre que la morphologie des films de N-TiO_2 n'est pas très différente de celle des films non dopés. Les films obtenus à 300-350°C, avec R = 2200, sont rugueux, compacts, constitués de grains relativement gros (125-400nm, Figure 3.28a, b). À 300°C, pour R = 4000, la morphologie est très compacte (Figure 3.28c, d). Le dépôt est constitué des grains équiaxes, larges de 125 à 150 nm, assemblés de manière très compacte.

À 350°C, pour des rapports R inférieurs à 2200, la morphologie des films est plutôt compacte (Figure 3.29a, b). Les clichés MEB montrent la présence de nodules d'un diamètre de 1µm environ, implantés dans le dépôt. Ces particules se forment vraisemblablement dès les premiers stades du dépôt, à partir de défauts. Il est probable que la présence d'ammoniac dans la phase gazeuse favorise des réactions en phase homogène et donc la formation de petites particules qui, en tombant sur le substrat, peuvent servir de germes.

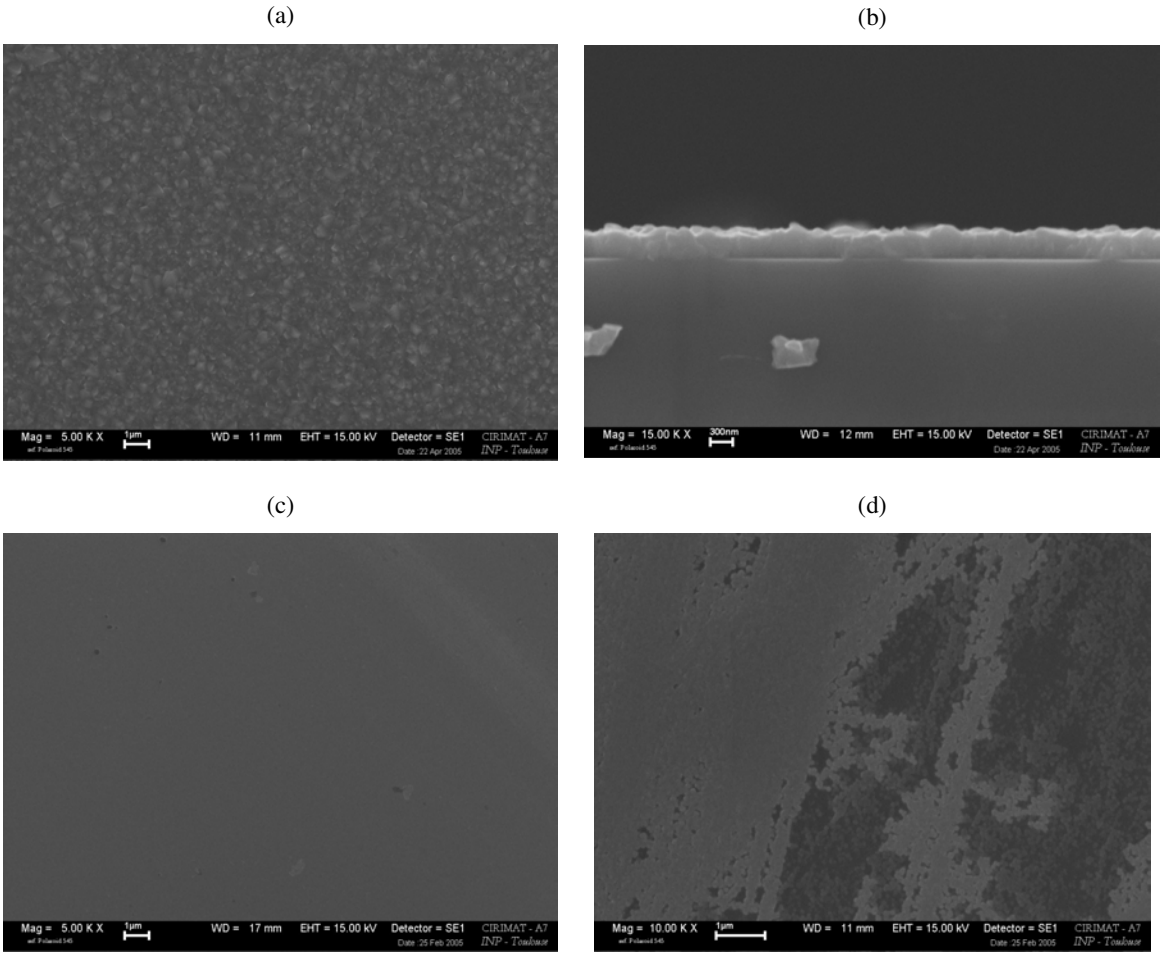


Figure 3.30. Films de N-TiO_2 élaborés sur Si(100) à 300°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ .a), c), d) : micrographies de la surface (clichés MEB). b) micrographie en coupe transverse. a), b) R = 2200 ; c), d) R = 4000[2].

Les échantillons élaborés à 400°C et au-delà ont un mode de croissance colonnaire et homogène (Figure 3.29c, d). La taille LMC[3] des colonnes est de 45 nm environ, pour une épaisseur de 350 nm, et de 60 nm pour une épaisseur de 525 nm. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que pour les films de TiO_2 non dopés[4].

[2] Echantillons préalablement bombardés par des ions de Cs (caractérisation par SIMS)
[3] Largeur Moyenne des Colonnes (nm)
[4] Chapitre 3, Figure 1b

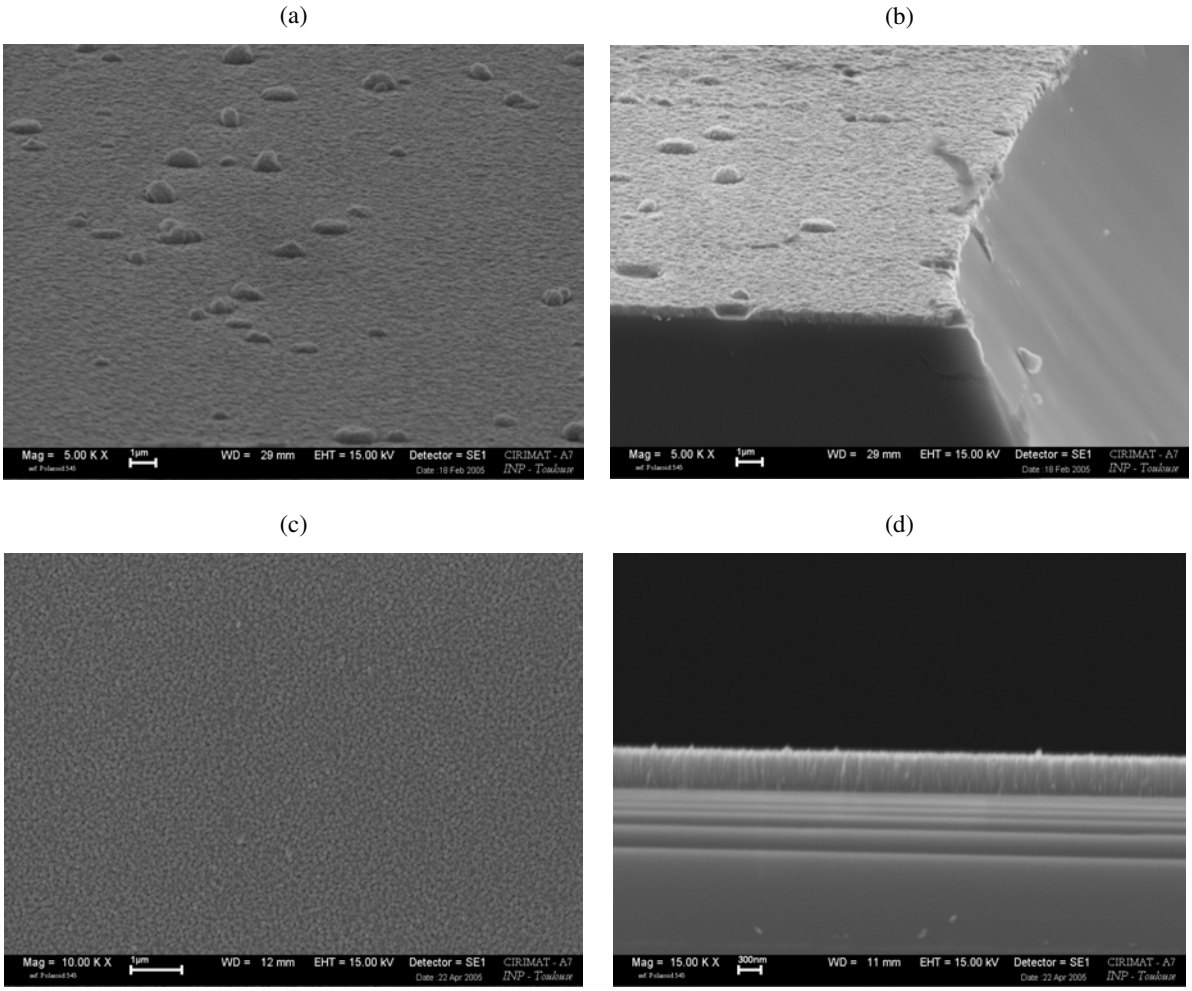


Figure 3.29. Films de N-TiO_2 élaborés sur Si(100) à 350°C (a, b) et 400°C (c, d), 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R=2200 a), b), c) : micrographies de la surface (clichés MEB). d) micrographie en coupe transverse

La taille des grains (TGS)[5] en surface des films obtenus pour R = 2200 varie avec la durée et la température de dépôt. D'après les observations au MEB, les grains s'élargissent au fur et à mesure de la croissance du film. Pour un domaine d'épaisseur comparable (450-600 nm), la taille des grains diminue avec la température de dépôt (Figure 3.30).

[5] Taille des Grains de la Surface (nm)

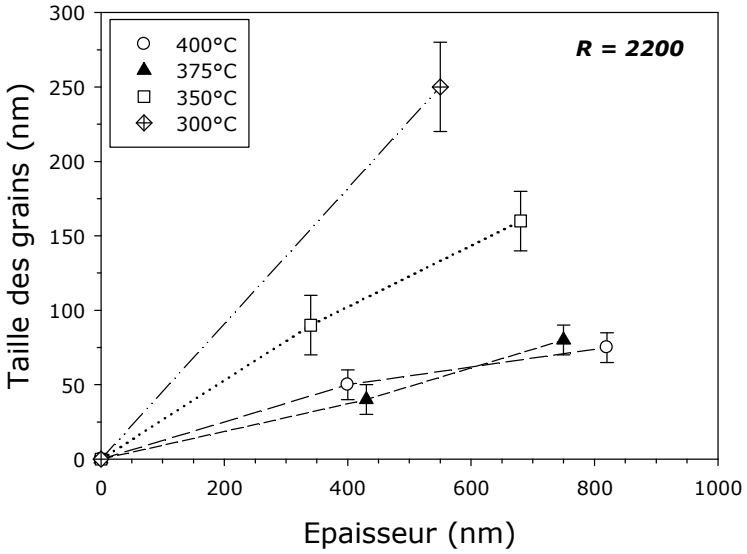


Figure 3.30. Evolution de la taille des grains de surface (TGS) des films de N-TiO_2 sur Si(100) à diverses températures (P = 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R = 2200).

La rugosité des films préparés avec R = 2200 diminue quand la température de dépôt augmente. Pour des films d'épaisseur comparable, élaborés à 300°C, 350°C et 400°C, la rugosité diminue de 180 à 105 et à 20 nm, respectivement. Ce résultat est en accord avec les observations de la taille des grains de la surface (Figure 3.30).

3.7.6. Cinétique de dépôt

La Figure 3.31 présente les diagrammes d'Arrhenius pour des échantillons de TiO_2 non dopés et dopés à l'azote (N-TiO_2) obtenus avec R = 2200. A 300°C, la vitesse de croissance est plus grande en présence qu'en absence d'ammoniac, d'autant plus que χ_{TTIP} est plus faible. Au-delà de 330°C, la vitesse de dépôt des échantillons N-TiO_2 n'augmente que très peu avec la température (E_a = 13 kJ.mol^{-1}) contrairement à celle des échantillons non dopés (E_a = 93 kJ.mol^{-1}).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Jung *et al. [64]* qui ont observé qu'à basse pression (10 Torr) et à température inférieure à 330°C, l'utilisation du gaz ammoniac dans le dépôt de TiO_2 à partir de TTIP augmente la vitesse de dépôt et diminue l'énergie d'activation. Ils ont proposé un mécanisme dans lequel NH_3 se coordonne au titane (Ti←**:**NH_3) dans la molécule TTIP, fragilisant ainsi les liaisons Ti-O et favorisant ainsi la décomposition du précurseur (pyrolyse catalytique).

Au-dessus de 330°C, l'énergie thermique serait trop élevée pour permettre à la liaison Ti←**:**NH_3 de se former et dès lors l'ammoniac ne jouerait aucun rôle dans la pyrolyse de TTIP (auto pyrolyse). Dans notre cas, il est vraisemblable que cette activation de la pyrolyse de TTIP par NH_3 suffise à faire basculer le contrôle de la vitesse de dépôt en régime diffusionnel eu égard à la faible énergie d'activation mesurée.

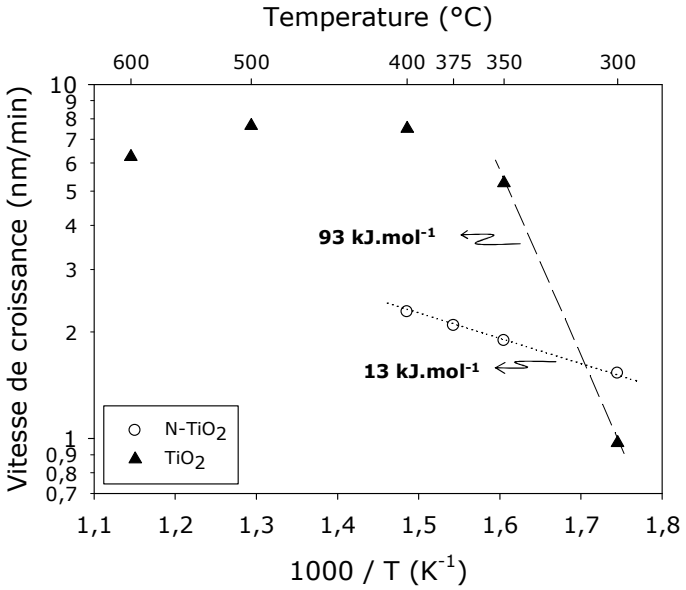


Figure 3.31

Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de croissance pour des films de :

- N-TiO_2 sur Si (100), sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200.

- TiO_2 sur Si (100), sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$.

(Réacteur : ∅ 45)

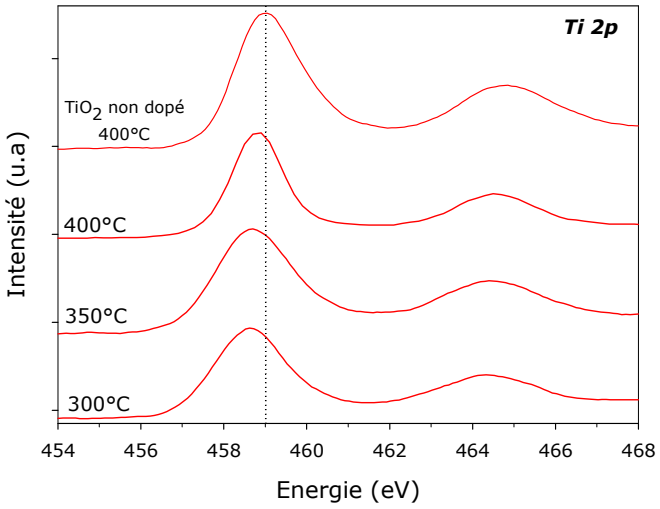
3.7.7. Analyse des dépôts par spectroscopies ESCA et SIMS

Les raies des spectres de photoélectrons (XPS) Ti2p et N1s, émises par la surface des échantillons dopés préparés à 300, 350 et 400°C et d'un échantillon non dopé préparé à 400°C, sont présentées sur la Figure 3.32. Ces échantillons ont été préparés sous 20 torr avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200.

Le pic de carbone de contamination à 285 eV a été utilisé comme référence pour caler les raies des autres éléments. Les raies de photo-émission du titane (Figure 3.32a) pour les échantillons non dopés et dopés, préparés à 400°C, sont situées à 459 eV ($2p_{3/2}$) et à 464,5 eV ($2p_{1/2}$). Elles sont caractéristiques du Ti(IV) dans TiO_2. Pour les échantillons dopés préparés à 350°C et 300°C, ces pics se décalent légèrement vers les basses énergies (458,2 eV) et s'élargissent, indiquant la présence de Ti(III). La réduction d'une partie du titane peut résulter de l'incorporation d'azote, comme nous le verrons plus loin. Il faut se souvenir également que l'analyse par DRX semble indiquer la présence de Ti_3O_5 dans les dépôts obtenus à 350°C.

La Figure 3.32b présente les spectres N1s des films dopés. Le pic à 396 eV correspond à de l'azote en substitution. On l'observe dans les dépôts à forte incorporation d'azote à 300 et 350°C. A des températures supérieures, seul un pic N1s à 400 eV (NH_3) apparaît : les dépôts ont une teneur beaucoup plus faible en azote. La largeur de ce pic nous renseigne sur l'environnement chimique de l'azote. D'après Guimon *[65]*, l'ammoniac chimisorbé donne des pics à 400 eV et 403 eV, suivant que NH_3 s'adsorbe par un mécanisme de Lewis ou de Brönsted (Figures 3.33). Pour les dépôts réalisés à 300°C, 350°C et 400°C, on observe une chimisorption de type Lewis (Figures 3.33a, c). Les dépôts préparés à 350°C et 400°C paraissent également présenter une chimisorption de type Bronsted (Figures 3.33b, c). Dans la littérature, les pics à 400 eV et 402 eV ont également été attribués à de l'azote moléculaire N_2 chimisorbé *[55]*, *[66]*.

(a)



(b)

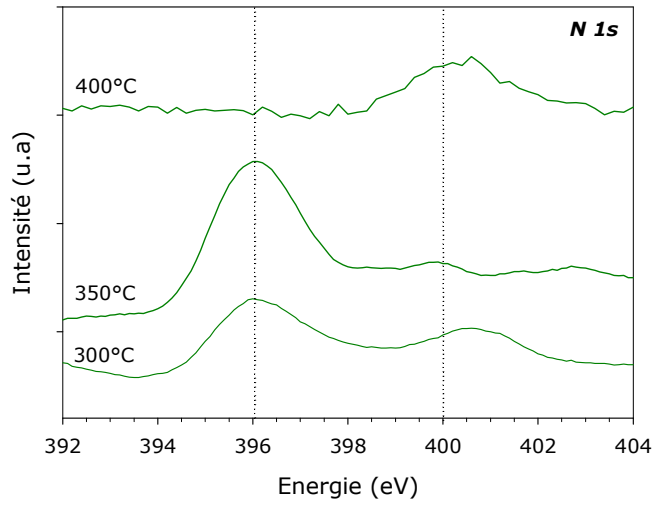


Figure 3.32

Spectres XPS des films de TiO_2 élaborés sur Si(100) à températures variables.

(P = 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R = 2200).

a) Ti2p ; b) N1s.

La Figure 3.34a montre que le rapport O/Ti déterminé par ESCA au voisinage de la surface des dépôts augmente avec la teneur relative en carbone, indiquant qu'il s'agit de carbone de contamination appartenant à donc à des espèces moléculaires oxygénées accumulées sur la surface des dépôts. Parallèlement, la teneur en azote diminue sensiblement. Ceci montre que la présence d'azote sur la surface du film est masquée par l'accumulation du carbone sur premières couches de la surface de l'échantillon. Donc la détection d'azote en très faible quantité (dopage électronique) devient plus difficile par l'analyse ESCA.

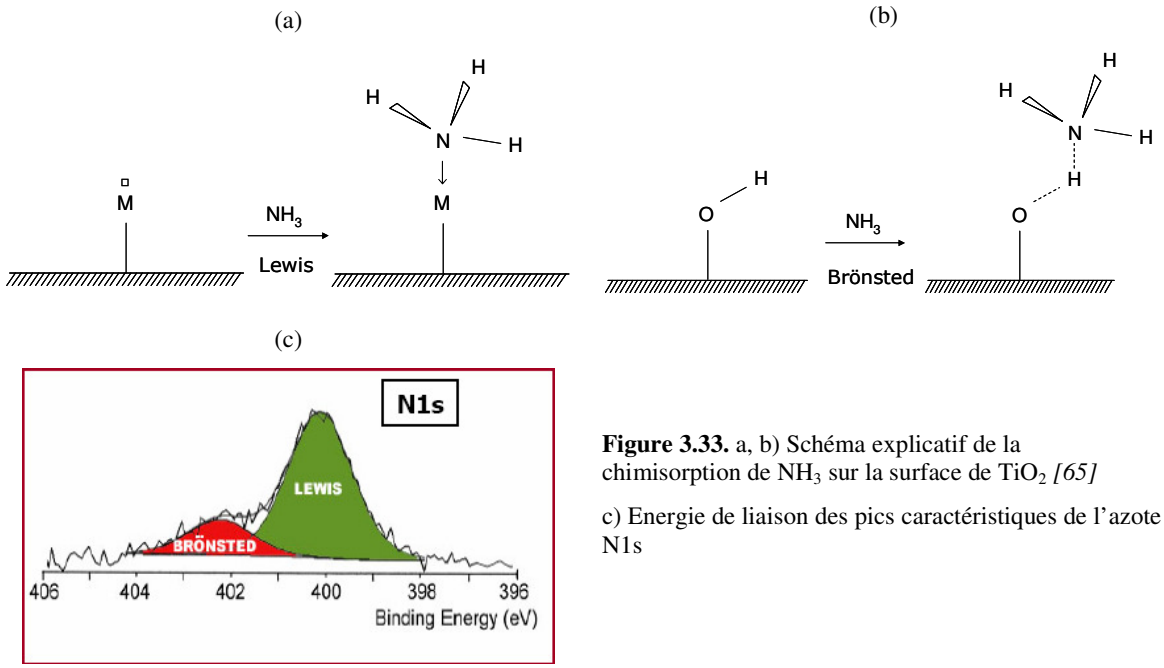


Figure 3.33. a, b) Schéma explicatif de la chimisorption de NH_3 sur la surface de TiO_2 *[65]*

c) Energie de liaison des pics caractéristiques de l'azote N1s

Le dosage en azote, sur des échantillons préparés à différentes températures et soumis à un léger décapage de la surface par des ions Ar, donne des résultats très contrastés d'un dépôt à l'autre (Figure 3.34b). La teneur maximale (4,8% at.) est enregistrée pour le dépôt obtenu à 350°C. On mesure 2,5% at. dans le dépôt préparé à 300°C et seulement 0,8% dans celui préparé à 400°C. On ne détecte pas d'azote dans les dépôts préparés à plus de 400°C.

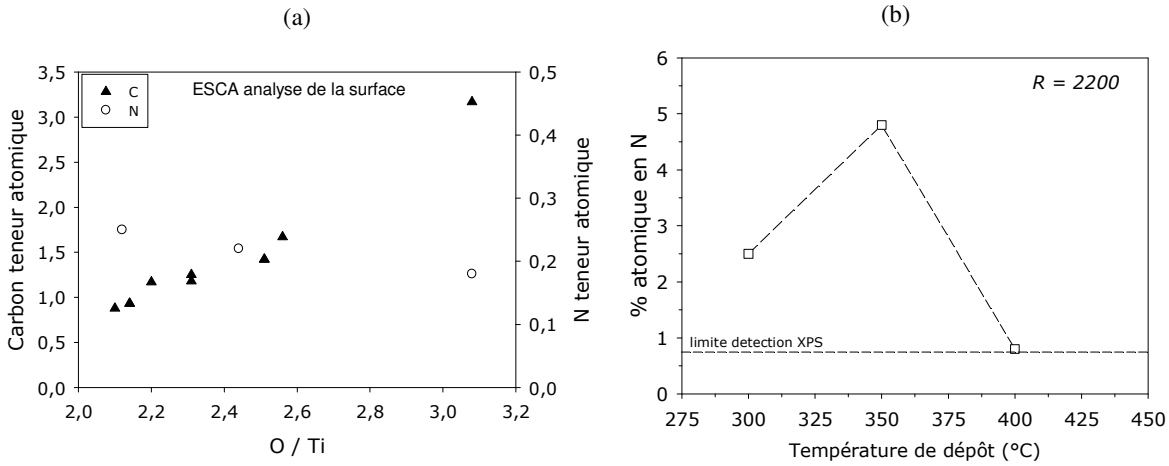


Figure. 3.34 Analyse ESCA de la surface des échantillons de N-TiO_2 élaborés sur Si (100) à 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200. Réacteur : ∅ 45

a) Effet de la contamination en carbone sur la stœchiométrie

b) Effet de la température de dépôt sur la teneur d'azote incorporé aux films de TiO_2

3.7.8. Remarques sur le mécanisme de substitution de l'azote à l'oxygène

On peut envisager schématiquement deux mécanismes de substitution de l'azote à l'oxygène dans TiO_2, l'un qui ne modifie pas l'état d'oxydation du titane (IV) et dont le stade ultime est le nitrure Ti_3N_4, l'autre qui réduit progressivement le Ti^{+4} en Ti^{+3} et dont le terme ultime est TiN. Dans le premier cas, deux atomes d'azote se substituent à deux atomes d'oxygène et un troisième atome d'oxygène quitte le réseau, laissant une lacune anionique : $[Ti^{IV}O_{2-3\varepsilon}N_{2\varepsilon}(V_O)_\varepsilon]$. Dans le second cas, un atome d'azote se substitue à un atome d'oxygène. Un second atome d'oxygène quitte le réseau et un atome Ti(IV) est réduit en Ti(III) : $[Ti^{IV}_{1-\varepsilon}\ Ti^{III}_{\varepsilon}O_{2-2\varepsilon}N_\varepsilon(V_O)_\varepsilon]$. Ce second mécanisme paraît plus probable que le précèdent puisque la substitution N/O s'y fait dans le rapport 1/1 au lieu de 2/2. Deux observations expérimentales permettent de penser que la substitution N/O se fait suivant le second schéma : i) les films dopés sont colorés, ce qui ne serait pas le cas si le titane y était exclusivement au degré d'oxydation +IV ; ii) les spectres XPS ne sont pas incompatibles avec la présence de titane au degré d'oxydation +III.

3.7.9. Profil de composition chimique (SIMS)

Le profil de concentration des éléments à travers la couche de N-TiO_2 a été analysé par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Nous avons estimé l'incorporation relative d'azote dans la matrice du TiO_2. La vitesse d'érosion a été estimée autour de 5 $Å.s^{-1}$. La Figure 3.35 montre que la concentration relative en azote (profil du signal NO) incorporé dans TiO_2 à 350°C avec R = 555 est relativement constante (film plus riche en azote au début de la croissance). L'interface avec le substrat est abrupte. Il n'y a pas de différence très significative pour un échantillon élaboré à 400°C avec R = 2200, si ce n'est qu'il semble contenir moins d'azote.

3.7.10. Propriétés optiques des films de N-TiO_2

La modification de la structure de TiO_2 et la variation de ses propriétés optiques ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/Vis sur les dépôts préparés dans des conditions différentes. La Figure 3.36 montre les spectres de trois dépôts obtenus à 350°C avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et des rapports R variables : 0, 555, 2200. Ces spectres montrent que l'absorbance se décale vers le visible quand la teneur en ammoniac augmente. Le film élaboré avec un rapport R = 2200 absorbe la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. Ce décalage du front d'absorption indique une diminution de la largeur de bande interdite.

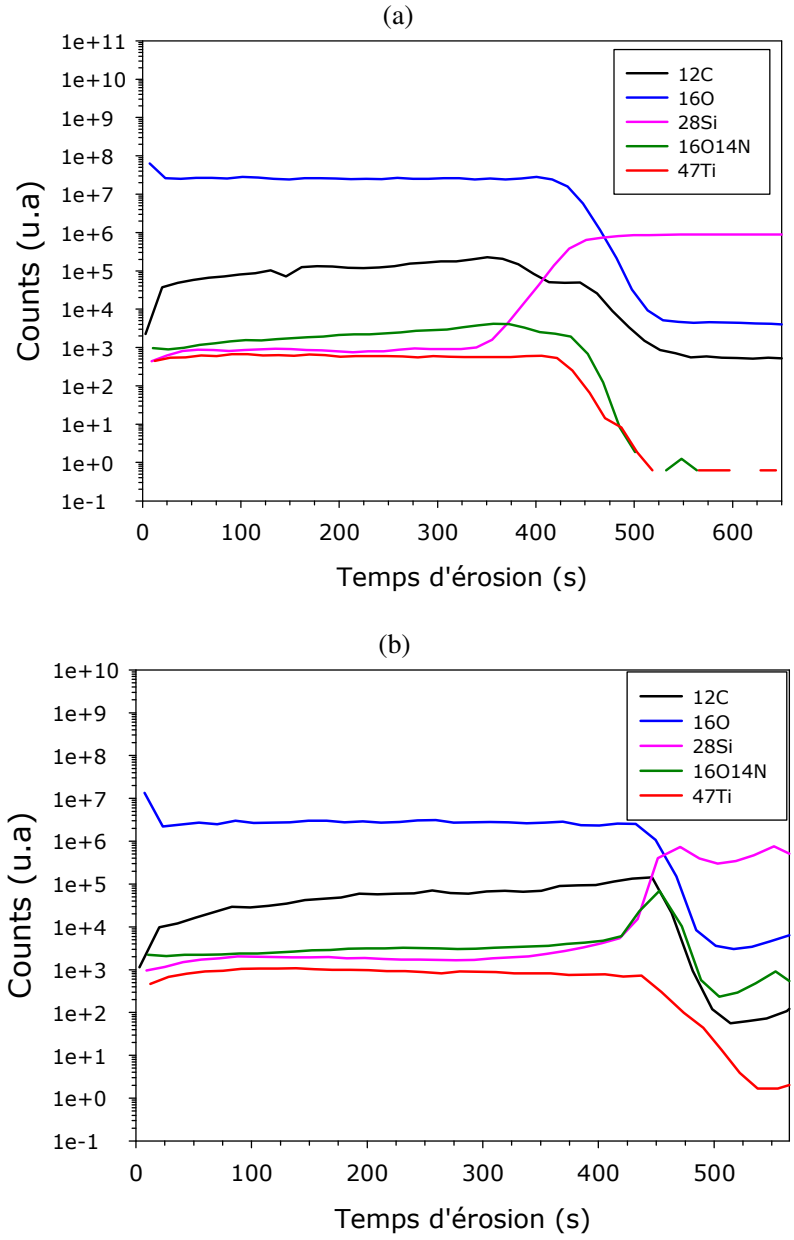


Figure 3.35. Profils SIMS de concentration des éléments N, O, Ti, C, et Si d'un échantillon N-TiO_2 élaboré sur Si (100) à 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$.

Réacteur : ∅ 45

a) 350°C, R = 555
b) 400°C, R = 2200

Gardant le rapport R fixé à 2200, nous avons cherché à déterminer l'effet de l'épaisseur. La Figure 3.37 montre trois paires de spectres d'absorption optique pour des dépôts d'épaisseurs différentes, préparés à 350, 375 et 400°C. Dans les trois cas, l'absorption augmente avec l'épaisseur, montrant la nécessité de travailler à épaisseur constante pour discuter de l'effet du dopage qui peut s'apprécier par le décalage du front d'absorption vers le domaine visible ($\lambda < 500$ nm).

Pour les films d'épaisseur comparable, nous avons observé que le film élaboré à 350°C présente le décalage maximal dans le domaine visible (400-800 nm). Vient ensuite le film élaboré à 300°C puis, pratiquement à égalité, ceux obtenus à 400 et 375°C. Le spectre d'un film préparé à 425°C en présence d'ammoniac ne se distingue pas de celui du film de TiO_2 non dopé.

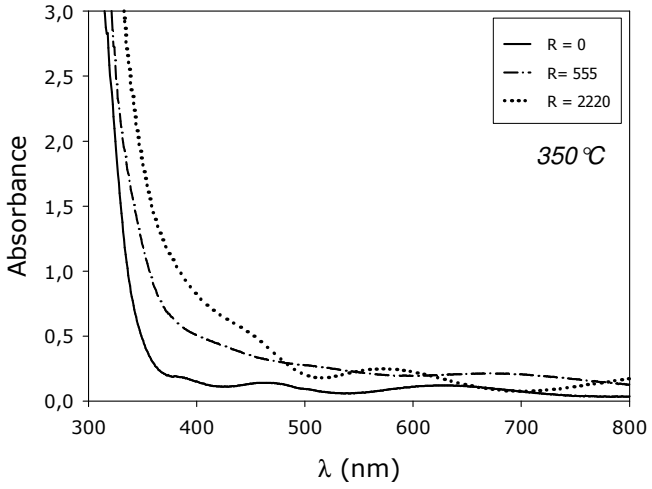
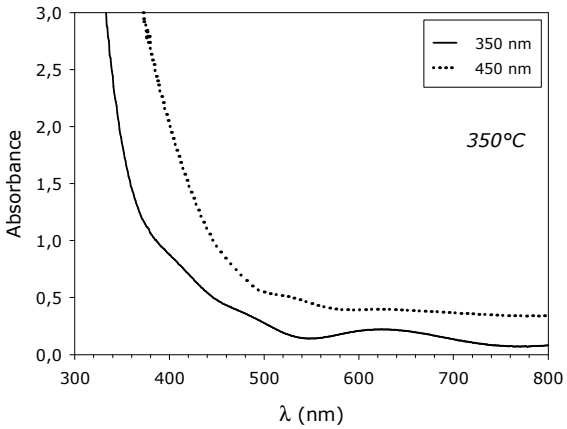
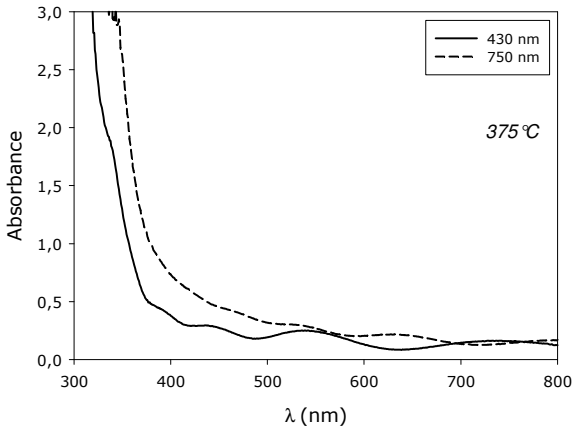


Figure 3.36. Spectres d'absorption en fonction du dopage à l'azote de films de TiO_2 élaborés à 350°C sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, pour différentes teneurs en NH_3 dans la phase gazeuse. Epaisseur des films entre 300 – 350nm.

(a)



(b)



(c)

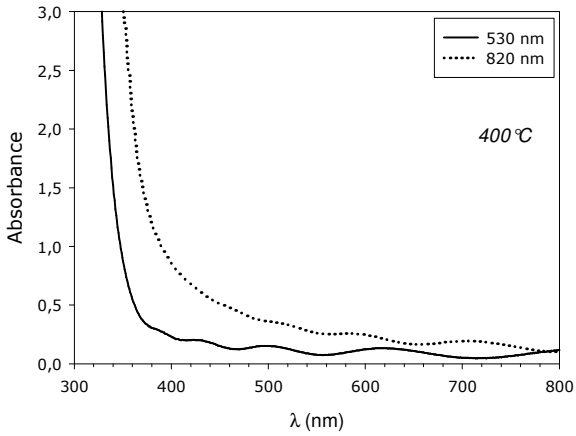


Figure 3.37. Comparaison des spectres d'absorbance des couches de TiO_2 dopées à l'azote à diverses températures et épaisseurs.

a) 350°C
b) 375°C
c) 400°C

3.7.11. Contrôle du dopage par ESCA, SIMS et spectroscopie UV/Vis

La Figure 3.38 montre que le rapport O/Ti diminue lorsque l'incorporation d'azote dans le film augmente. Ce phénomène s'accompagne de la diminution du gap optique du TiO_2.

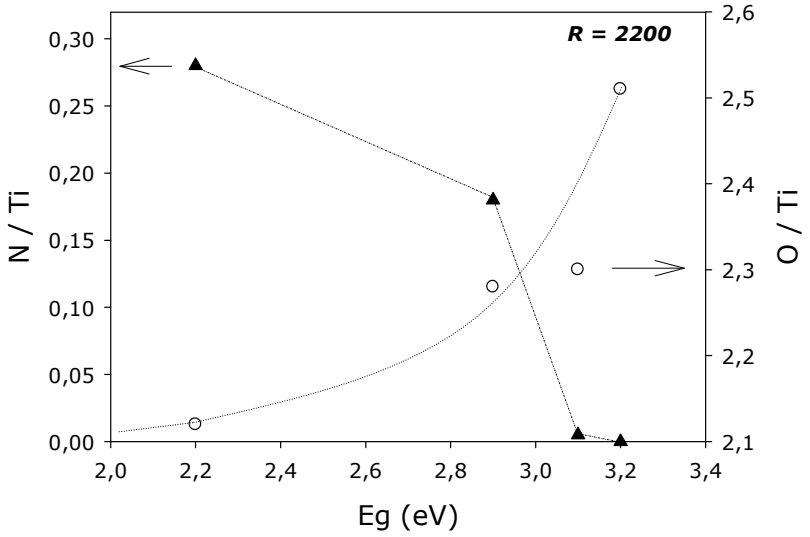


Figure 3.38 Variation de la teneur en azote et en oxygène (analyse ESCA) en fonction du gap optique.

Films de N-TiO_2 élaborés en températures variables (300 – 400°C) sur verre borosilicaté et Si (100) sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200. Réacteur : ∅ 45.

A partir des Figures 3.34 et 3.39 nous constatons qu'à basse température (300-350°C) l'incorporation d'azote dans la couche de TiO_2 provoque une forte diminution du gap optique. L'échantillon élaboré à 350°C présente la teneur en azote la plus forte et donc le gap optique le plus faible (2,2 eV). Le gap optique des dépôts préparés à 400°C n'est pas modifié sensiblement par rapport à l'oxyde non dopé car l'incorporation d'azote est très faible.

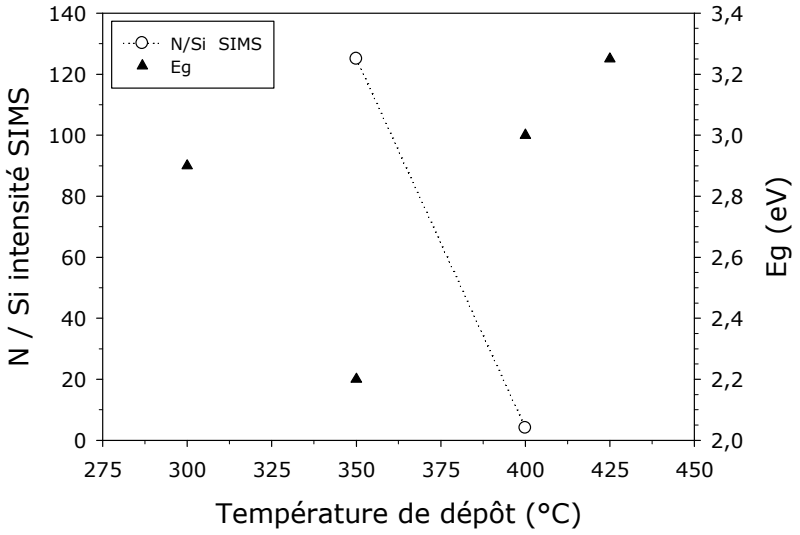


Figure 3.39. Variation du gap optique en fonction de la température de dépôt et de l'intensité du signal de N (analyse SIMS), normalisé par le signal de Si.

Films de N-TiO_2 élaborés sur verre borosilicaté et Si(100) sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$ et R = 2200.

Réacteur : ∅ 45.

3.7.12. Activité photocatalytique (UV, Vis) des films N-TiO_2

Rayonnement visible

La Figure 3.40 présente les courbes cinétiques de décomposition photocatalytique d'une solution d'orange G sur des films N-TiO_2 préparés sous 20 Torr avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$, R = 2200 pour des temps et des températures de dépôt variables, en comparaison avec un film non dopé.

Les échantillons à forte teneur en azote (2,5 et 4,8 %), élaborés à 300 et 350°C, ne montrent aucune activité. Par contre, les films préparés à 375 et 400°C, dans lesquels le taux d'azote incorporé est de l'ordre de 1% at., ont une activité notable. Pour les températures de dépôt supérieures à 400°C, l'activité chute.

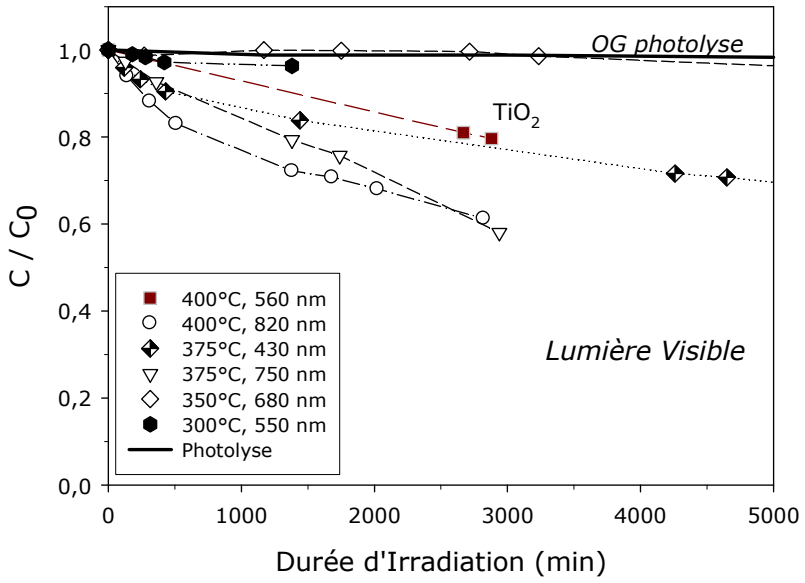


Figure 3.40 Cinétique de décomposition photocatalytique de l'orange G par des films de TiO_2 non dopé (R = 0) et dopés (R = 2200), élaborés sous 20 Torr, avec $\chi_{TTIP} = 65 \times 10^{-6}$.

La vitesse de décomposition initiale a été calculée et normalisée par la masse du catalyseur. En supposant que la vitesse initiale de décomposition v_0 varie linéairement avec l'épaisseur pour les épaisseurs inférieures à 1 µm, la Figure 3.41 montre qu'elle est optimale pour les échantillons dopés préparés à 375 et 400°C. L'échantillon de TiO_2 non dopé, préparé à 400°C par LPCVD, montre une activité sous rayonnement visible mais assez faible par rapport à l'échantillon dopé N-TiO_2 (5 fois inférieure).

Rayonnement UV

Sous irradiation UV, les échantillons dopés présentent une activité inférieure à celle des échantillons non dopés. Ce résultat pourrait être dû aux lacunes formées dans le cristal lors de la substitution N/O, lacunes sur lesquelles ensuite se recombinent les porteurs de charges (e^-, h^+). L'activité photocatalytique des échantillons N-TiO_2 augmente avec la température. Autrement dit,

pour être actif un échantillon doit être faiblement dopé. Pour R = 2200, la vitesse de décomposition initiale, normalisée par la masse du catalyseur est optimale à 375 - 400°C (Figure 3.41b).

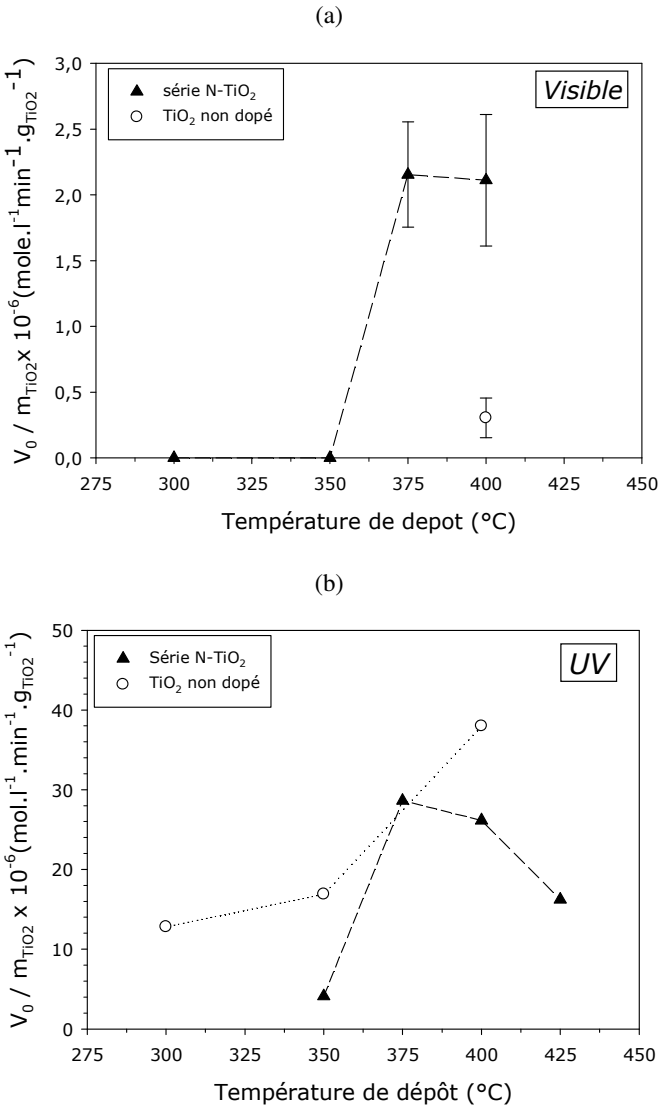


Figure 3.41. Variation de la vitesse de décomposition photocatalytique de l'orange G en fonction de la température de dépôt des films de TiO_2 et de N-TiO_2 sur substrat de verre (20 Torr, χ_{TTIP} = 65 – 76 $\times 10^{-6}$).

a) Activité sous irradiation visible.

b) Activité sous irradiation UV.

R = 0 (TiO_2), R = 2200 (N-TiO_2).
Réacteur : ∅ 45.

3.7.13. Conclusions sur le dopage à l'azote

1. Les échantillons dopés à l'azote sont actifs en photocatalyse sous rayonnement visible, quand le dopage est faible (< 1% at. – dopage électronique).

2. Le spectre ESCA des échantillons N-TiO_2 actifs sous rayonnement visible ne présente pas de pic à 397 eV, caractéristique de l'azote en substitution à l'oxygène. Il est possible que la composante d'azote de substitution soit en dessous de la limite de détection de la technique. Les profils SIMS montrent clairement une continuité de concentration d'azote dans la profondeur des films dopés, préparés à 350 et 400°C. Ceci signifie que le dopage de l'échantillon, et ainsi son activité photocatalytique, n'est pas un phénomène de modification de la surface par chimisorption d'ammoniac mais concerne toute l'épaisseur du film.

3. Le pic d'azote de substitution est observé à 396 eV pour des échantillons préparés à basse température (300-350°C) avec un rapport $R = Q_{NH3} / Q_{TTIP}$ élevé (2200). Ces échantillons ne présentent pas d'activité photocatalytique sous rayonnement visible. De plus, l'activité photocatalytique sous UV des films dopés (N-TiO_2) est inférieure à celle trouvée pour les échantillons TiO_2 non dopés. Il est donc très possible que le dopage à l'azote soit accompagné par la création de défauts (lacunes) sur lesquels les porteurs de charges (e^-, h^+) se recombinent.

4. La reproductibilité des tests photocatalytiques (visible) est très satisfaisante. Nous avons trouvé des valeurs similaires après trois essais consécutifs (ech. 2, 22, 69, 70 – Voir Tableau 3.8 annexe Chapitre 3).

5. Dans cette étude, la meilleure activité photocatalytique, normalisée par la masse de catalyseur, sous rayonnement visible, d'un échantillon dopé à l'azote, est trouvée environ 12 fois inférieure à celle sous rayonnement ultraviolet. Cette activité est 18 fois inférieure à celle d'un échantillon non dopé sous UV. Ceci va dans le sens d'autres travaux récemment publiés montrant que les vitesses de décomposition photocatalytique en visible restent très faibles par rapport à l'activité sous rayonnement ultraviolet *[59]*, *[67]*, *[55]*.

6. La maîtrise du taux d'incorporation d'azote dans la structure de TiO_2 par MOCVD avec NH_3 comme source d'azote est délicate (dopage électronique). Pour l'avenir, nous devons nous focaliser sur l'élaboration d'échantillons dans lesquels l'azote de substitution (396 eV) est présent avec un pourcentage atomique < 1%. Ceci peut s'effectuer à basse température (300-350°C) mais en utilisant un débit d'ammoniac faible ou en partant d'une autre source d'azote (par exemple N_2O *[17]*). Une autre possibilité est d'utiliser une température de dépôt plus élevée (400-500°C), afin d'assurer une bonne cristallinité, en augmentant le débit d'ammoniac.

7. A l'avenir, nous devons aussi tester la stabilité de la structure des films dopés à l'azote. Un recuit sous oxygène pourrait éliminer les lacunes du film et augmenter sa cristallinité. Il est possible qu'un tel traitement favorise l'évacuation de l'azote dans l'atmosphère.

Annexe Chapitre III

Tableau 3.4. Evolution du diamètre moyen des cristallites en fonction de l'épaisseur et de la fraction molaire de précurseur à 400°C

Code Ech.	χ_{TTIP} (10^{-6})	Epaisseur (nm)	Taille des grains (SGS)	Eg (eV)	Diamètre des cristallites selon orientation				
					(101)	(112)	(200)	(211)	(220)
81Vb	76	32	-	3,55	nc	nc	nc	nc	nc
40VB		100		3,35	22	17	-	23	-
32Vb		185	30	3,3	22	26	-	23	-
6VB		410	30	3,28	-	32	-	-	-
35Vb		650	72	3,2	-	39	-	-	23
36Vb		1105	95	3,1	-	31	-	-	20
88Vb		2340	130	2,7	10	27	-	13	15
43Vb	146	1400	100	2,9	34	38	61	24	21
82Vb	260	37	-	3,45	18	-	-	-	-
73Vb		260	30	3,2	28	22	39	47	-
72Vb		620	85	3,15	26	25	23	27	13
7Vb		1860	138	2,7	26	25	21	27	17
37Vb		3200	160	2,6	50	85	-	31	17
92Vb	1035	120	-	3,35	38	-	33	-	-
90Vb		355	95	3,2	42	-	32	33	-
89Vb		870	105	3,1	37	50	57	43	25
91Vb		1480	185	2,7	31	-	31	39	28
94Vb		3230	225	2,6	29	-	33	34	28

Tableau 3.5 Evolution du diamètre moyen des cristallites en fonction de la température de dépôt (20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 - 260 \times 10^{-6}$) sur Si (100) – Acquisition θ – θ

	Diamètre des cristallites selon orientation				
T (°C)	300	350	400	500	600
Anatase					
(101)	27	34	26	27	31
(112)	17	20	25	46	40
(200)		26	23		-
(211)		22	27	31	51
(220)		-	18	40	-
Rutile					
(110)				-	35
(101)				-	27
(002)					15
(301)				26	

Tableau 3.6. Synthèse bibliographique des méthodes d'élaboration des photocatalyseurs supportés de TiO_2 actifs en lumière visible

Référence	*Méthode*	*T (°C)*	*P (Torr)*	*Source N / Q_{source} (sccm)*	*Substrat / Epaisseur film*	*Couleur*	*Structure*	*E_g (eV)*	*N_{396} (%)*	*Rayonnement Vis / Polluant*	*Rayonnement UV*	*v_0 (UV)*	*v_0 (Vis)*
[55]	PVD	550 - recuit	-	N_2 (40%), Ar / -	-	Jaune et transparent	A – R ($TiO_{1.9925}N_{0.0075}$)	-	0,25	0.9 $mW.cm^2$ (436 nm) / Bleu de Methylène	5.4 $mW.cm^2$ (351 nm)	$TiO_{2-X}N_X$ similaire avec TiO_2	-
[59]	APCVD	400 – 500	760	N_2H_2 (gaz vecteur N_2 à 300 sccm; 40°C) ; Q_{N2H2}/Q_{TTIP} = 0 – 25 ($\chi_{TTIP} = 10^{-4}$)	Verre, Si, Inox / 300 nm	Vert (400°C - 20% T à 550 nm) Jaune – 450°C 70%T à 550 nm)	A<450°C, A+R >450°C	1,8 – 3,1	2 x 10^{-3} N/Si SIMS ratio	3 $mW.cm^2$ (450 - 550 nm) / Orange G	1.05 $mW.cm^2$ (365 nm)	425°C, TiOxNy : 2,5 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$ TiO_2 :30 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$	425°C, TiOxNy : 6 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$ TiO_2 :0,7 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$
[67]	APCVD	600 - 757	760	NH_3 (188 sccm)	Verre / 40 – 130 nm	Jaune	Anatase et $TiO_{0.34}N_{0.74}$	-	1,47 – 4,59 %.	- / Acide stérique	3 $mW.cm^2$ (365nm)	Vitesse[6] Dopé : $1 - 4 \times 10^{-3}$ $cm^{-1}.min^{-1}$ Non-dopé : $5 - 11 \times 10^{-3}$ $cm^{-1}.min^{-1}$	Vitesse : 5×10^{-5} $cm^{-1}.min^{-1}$
[68]	PECVD	350°C (recuit à 400, 600 et 900°C)	1	NH_3 (25 – 150 sccm)	-	-	Anatase : T<600°C, Rutile : T> 600°C A+R : à 600°C	-	4,8 – 6 % (350°C et 150 sccm)	Lampe Fluorescente (> 420 nm) / Acide stérique	Black Light / Acide stérique	Intensité normalisée FT-IR $v_0^{vis} << v_0^{UV}$	Intensité normalisée FT-IR
[69]	EBE	300°C	1,1 -3,3 x 10^{-4} Torr	N_2 (2×10^{-4} Torr)	Si(100), Quartz / 1,2 µm	-	Anatase	-	1,8 % at.	Lampe Fluorescente (4,12 $mW.cm^{-2}$ à 400 – 700 nm) / Bleu de Méthylène	-	-	(k = 0,293 h^{-1})
[70]	LPCVD	400°C	0,75	N_2 et O_2 (0 – 15% Q_{tot})	Soda-lime verre / 20 nm – 2000 nm	Légèrement bleue	$TiO_{1.75}$ - TiO_2	-	-	0.403 $mW.cm^2$ (450 – 750 nm) / Nonyphénol ($4,685 \times 10^{-4}$ $g.ml^{-1}$)	-	-	-

[6] *Integrated Area of C-H stretching peaks (wave number range : 2980 – 2820 cm^{-1}) of stearic acid against time. FTIR analysis*

Tableau 3. 7 Conditions d'élaboration des couches minces de TiO_2 dopé à l'azote (N-TiO_2) déposées sur plaque de verre

	Échantillons 15 x 32 mm					**Échantillons 32 x 32 mm**						
Essai	**8**	**9**	**11**	**13**	**15**	**2**[7]	**22**	**23**	**68**	**69**	**70**	**87**
$\mathbf{D_{épôt}}$ (°C)	400	350	350	350	300	400	300	350	375	400	375	425
$\mathbf{P_{tot}}$ (Torr)	20	20	20	20	20	5	20	20	20	20	20	20
$\mathbf{Q_{gv}}$ (sccm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$\mathbf{Q_{dil}}$ (sccm)	575	575	575	575	575	575	575	575	575	575	575	575
$\mathbf{Q_{NH3}}$ (sccm)	100	100	25	100	100	0	100	100	100	100	100	100
$\mathbf{T_{TTIP}}$ (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
$\boldsymbol{\chi_{TTIP}}$ (10^{-6})	65	65	73	65	65	76	65	65	65	65	65	65
Position axiale (cm)	12,5	12,5	12,5	12	11	17	11	11	11	11	11	11
$\mathbf{R = Q_{NH3} / Q_{TTIP}}$	2220	2220	555	2220	~4000	0	2220	2220	2220	2220	2220	2220
Durée (min)	180	180	180	360	180	180	360	360	180	360	360	180

[7] Echantillon TiO_2 non dopé servant de référence

Tableau 3. 8 Principales caractéristiques des films N-TiO_2, Réacteur ∅45													
	Échantillons 15 x 32 mm					**Échantillons 32 x 32 mm**							
Serie	**8**	**9**	**11**	**13**	**15**	**2**[8]	**22**	**23**	**68**	**69**	**70**	**87**
m_{TiO2} (mg)	0,6	0,7	0,4	0,9	0,1	2,3	1,4	1,7	1,3	1,8	1,9	1,7
t_1[9] **(nm)**	312	345	195	450	25	560	355	428	317	439	465	415
t_2[10] **(nm)**	-	-	-	-	-	880	550	680	430	820	750	520
t_3[11] **(nm)**	350	220	275	400	50	340	320	665	-	-	-	-
TGS (nm)	50	85-100	330	150	50	65	135 – 400	80 - 240	30	75	80-150	-
P (%)	-	-	-	-	-	31	n.d	n.d	14	25	24	21
n	-	-	-	-	-	1,895	n.d	n.d	2,148	1,96	2	2,09
k	-	-	-	-	-	0,0069	n.d	n.d	0,0185	0,0236	0,0239	0,0081
E_g (eV)	3,3	2,9	3,0	2,5	2,6	3,25	2,9	2,2	3,15	3,0	3,05	3,25
V_0 (Vis[12]**)**	-	-	-	-	-	0,7	0,6	0,2	2,8	3,8	2,0	-
V_0 (UV [13]**)**	4,9	2,2	6,9	3,7	3,8	38,7			33,2	51,5	49,7	27,6
Couleur	*Transparent*	*Transparent*	*Verte*	*Verte pâle*	*Verte foncé*	*Brun*	*Jaune*	*Verte*	*Transparent*	*Transparent*	*Transparent*	*Transparent*

[8] Echantillon TiO_2 non dope servant de référence
[9] Epaisseur calculé par prise de masse
[10] Epaisseur calculé par méthodes optiques (méthode de double enveloppe)
[11] Epaisseur MEB
[12] $nmol.l^{-1}.min^{-1}$
[13] $nmol.l^{-1}.min^{-1}$

Références

[1] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, *75*, 2042.

[2] S. A. Campbell, H.-S. Kim, D. C. Gilmer, B.He, T. Ma, W. L. Gladfelter, *J. Res. Develop.* 1999, *43*, 383.

[3] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *Journal of the Electrochemical Society* 1990, *137*, 814.

[4] F.-D. Duminica, F. Maury, F. Senocq, *Surface and Coatings Technology* 2004, *188-189*, 255.

[5] H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, *Journal of Membrane Science* 1996, *111*, 81.

[6] G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, G. A. Rizzi, *Thin Solid Films* 2000, *371*, 126.

[7] F. D. Duminica, Thesis of Institut National Polytechnique and Polytechnic University of Bucarest, Toulouse 2004, 216.

[8] J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral.* 1997, *82*, 717.

[9] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. Kee Lee, D. Park, *Journal of Hazardous Materials* 2000, *73*, 199.

[10] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian, R. K. Y. Fu, L. P. Wang, P. K. Chu, *Surface and Coatings Technology* 2002, *156*, 295.

[11] S. Ruppi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2005, *23*, 306.

[12] R. de Angelis, T. Snyder, J. House, W. Hosford, *International centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray analysis* 2000, *42*, 510.

[13] H.-E. Cheng, M.-H. Hon, *J. Appl. Phys.* 1996, *79*, 8047.

[14] I.-S. C. a. M.-H. Hon, *J. Electrochem. Soc.* 1998, *145*, 3235.

[15] C.-K. Jung, B.-C. Kang, H.-Y. Chae, Y.-S. Kim, M.-K. Seo, S.-K. Kim, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Y.-J. Moon, J.-Y. Lee, *Journal of Crystal Growth* 2002, *235*, 450.

[16] B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Surface and Coatings Technology* 2000, *131*, 88.

[17] D. H. Lee, Y. S. Cho, *Applied Physical Letter* 1995, *66*, 815.

[18] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Marigo, *Thin Solid Films* 1994, *239*, 186.

[19] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, G. Kordas, *Thin Solid Films* 1998, *323*, 188.

[20] Md. Mosaddeq-ur-Rahman, Guolin Yu, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, Hiroshi Ebisu, M. Umeno, *J. App. Phys.* 2000, *88*, 4634.

[21] F. E. Ghodsi, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2001, *68*, 355.

[22] G.-L. TIAN, H.-B. HE, J. D. SHAO, *CHin. Phys. Lett.* 2005, *22*, 1787.

[23] Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang, V. Nguyen Van, D. Souche, J. Rivory, *Thin Solid Films* 1997, *307*, 38.

[24] S. H. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn, E. J. Kim, *Materials Letters* 2003, *57*, 4151.

[25] L.-J. Meng, M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* 1993, *226*, 22.

[26] A. I. Martinez, D. R. Acosta, A. A. Lopez, *J. Phys.:Condens. Matter* 2004, *16*, S2335.

[27] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu, *Applied Surface Science* 2000, *156*, 200.

[28] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films* 1997, *305*, 270.

[29] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997, *216*, 77.

[30] V. G. Bessergenev, I. V. Khmelinskii, R. J. F. Pereira, V. V. Krisuk, A. E. Turgambaeva, I. K.

Igumenov, *Vacuum* 2002, *64*, 275.
[31] B. A. Latella, G. Triani, P. J. Evans, *Scripta Materialia* 2007, *56*, 493.
[32] C. Chaiwong, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, *Surface and Coatings Technology* 2007, *201*, 6742.
[33] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics*, Pergamon, New York 1975.
[34] J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 1976, *9*, 1002.
[35] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983, *16*, 1214.
[36] M. Sreemany, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 2004, *83*, 169.
[37] B. S Richards, N. T. P. Huong, A. Crosky, *J. Electrochem. Soc.* 2005, *152*, F71.
[38] C. R. Ottermann, K. Bange, *Thin Solid Films* 1996, *286*, 32.
[39] X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 1991, *95*, 3716.
[40] M. Radecka, K. Zakrzewska, H. Czternastek, T. Stapinski, S. Debrus, *Applied Surface Science* 1993, *65-66*, 227.
[41] Y. Hu, C. Yuan, *Journal of Crystal Growth* 2005, *274*, 563.
[42] H. Gerischer, *Electrochimica Acta* 1993, *38*, 3.
[43] I. M. Butterfield, P. A. Christensen, A. Hamnett, K. E. Shaw, G. M. Walker, S. A. Walker, C. R. Howarth, *Journal of Applied Electrochemistry* 1997, *27*, 385.
[44] A. v. d. Drift, *Philips. Res. Repts* 1967, *22*, 267.
[45] A. K. Gosh, H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.* 1977, *124*, 1516.
[46] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 13669.
[47] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, *62*, 329.
[48] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Madler, S. E. Pratsinis, *Catalysis Today,*2007, *120*, 203.
[49] S. E. S. E. Park, H. Joo, J. W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2004, *83*, 39.
[50] A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, A. Maria Venezia, *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, *48*, 223.
[51] H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004, *163*, 37.
[52] A. Piscopo, Thesis of University of Metz, Metz 2002, 168.
[53] P. O. I. Justicia, G. Canto, J.L. Mozos, J. Fraxedas, G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras,, *Advanced Materials* 2002, *14*, 1399.
[54] I. N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde, *Chem. Commun.* 2004, 2476.
[55] T. M. R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 2001, *293*, 269.
[56] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* 1986, *123*, 126.
[57] H. Natsuhara, T. Ohashi, S. Ogawa, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Thin Solid Films* 2003, *430*, 253.
[58] S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, J. Wang, Q. Tang, T. Sato, *J. Mater. Chem.* 2005, *15*, 674.
[59] F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, *Surface and Coatings Technology* 2007, *201*, 9349.
[60] S. H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M. M. Wakkad, M. Wuttig, *Thin Solid Films* 2004, *468*, 48.
[61] S. K. Pradhan, P. J. Reucroft, *Journal of Crystal Growth* 2003, *250*, 588.
[62] A. Orlov, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Comptes Rendus Chimie Conversion photochimique*

et stockage de l'énergie solaire - 2e partie 2006, *9*, 794.

[63] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J. P. Riviere, K. Pischow, J. de Rijk, *Thin Solid Films* 2004, *447-448*, 449.

[64] S.-H. Jung, S.-W. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, *40*, 3147.

[65] C. Guimon, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 10316.

[66] N. C. Saha, H. G. Tompkins, *J. App. Phys.* 1992, *72*, 3072.

[67] H. M. Yates, M. G. Nolan, D. W. Sheel, M. E. Pemble, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006, *179*, 213.

[68] M. Maeda, T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 2006, *153*, C186.

[69] M.-C. Yang, T.-S. Yang, M.-S. Wong, *Thin Solid Films* 2004, *469-470*, 1.

[70] I. Justicia, G. Garcia, L. Vazquez, J. Santiso, P. Ordejon, G. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005, *109*, 52.

Chapitre IV –Infiltration chimique en phase vapeur

Chapitre IV – Conformité, cinétique de dépôt et infiltration chimique en phase vapeur (CVI) des films de TiO_2

4.1. Introduction

Un des objectifs de cette thèse est d'utiliser la technique de dépôt chimique en phase vapeur par infiltration (CVI), pour recouvrir d'un dépôt de TiO_2 un substrat micro fibreux de grandes dimensions. Le dépôt doit être uniforme et présenter une surface spécifique élevée en vue de son application efficace à la purification de l'air par photocatalyse. Pour la même raison, le matériau doit rester fibreux (pas de densification).

Ce chapitre est consacré dans une première partie aux aspects cinétiques de la croissance des films à partir du précurseur TTIP et à la conformité du dépôt sur des supports de géométrie variable. Une seconde partie rend compte des travaux sur la diffusion et l'infiltration de la phase gazeuse à travers la porosité du substrat en fibres de verre.

4.2. Vers l'infiltration

L'infiltration homogène d'un support poreux par une phase gazeuse réactive n'est efficace que si la vitesse de diffusion des espèces réactives dans les pores est supérieure à leur vitesse de réaction avec la surface à revêtir. Il est important de permettre à une partie des espèces réactives d'accéder au cœur du support avant de réagir, et ainsi d'éviter le recouvrement du support sur sa partie extérieure uniquement. Il faut donc favoriser la diffusion des espèces et utiliser des fortes concentrations de précurseur dans le réacteur pour éviter l'effet de *starving reactor*. Il faut également obtenir une vitesse de formation du dépôt lente et, pour cela, abaisser la température de dépôt.

En général, le procédé global doit être contrôlé par la réaction du précurseur avec la surface et non par la limitation de diffusion des espèces réactives en phase gazeuse à travers la couche limite vers la surface de dépôt. Pour évaluer l'efficacité d'infiltration, il faut connaître i) le régime cinétique, (ii) la constante de vitesse de la réaction hétérogène, (iii) le coefficient de diffusion des espèces réactives, et (iv) la géométrie des pores.

La détermination du chemin réactionnel et la détermination de l'étape limitante de la réaction de dépôt sont cruciales pour le contrôle du procédé. Nous avons étudié le mécanisme réactionnel du précurseur TTIP, l'ordre de la réaction hétérogène, ainsi que la cinétique de dépôt des films de TiO_2 en fonction de la température, du débit, de la fraction molaire du précurseur dans la phase gazeuse et de la pression totale.

4.3. Système chimique, mécanisme réactionnel

Dans notre étude, TiO_2 est élaboré par décomposition thermique du complexe métal-organique $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, sans utiliser de source d'oxygène supplémentaire. La forte tension de vapeur du TTIP assure des fractions molaires élevées et donc des vitesses de dépôt importantes. La liaison entre métal (Ti) et oxygène du ligand alkoxyde est suffisamment forte pour qu'aucune source

supplémentaire d'oxygène ne soit nécessaire à la formation de l'oxyde. Toutefois, comme tous les précurseurs métal-organiques utilisés en CVD, le TTIP présente le risque de contaminer les dépôts par du carbone. Le taux de contamination varie avec la température de pyrolyse ; l'utilisation de gaz réactifs comme l'oxygène ou la vapeur d'eau peut améliorer la pureté des films.

Une étude bibliographique montre que les sous-produits de la décomposition thermique du TTIP peuvent être identifiés par désorption thermique programmée (TPD) *[1]*, par *Molecular Beam Scattering* (MBS) *[2]* ou par spectroscopie FT-IR *[3]*. Ces méthodes donnent des résultats identiques que nous présentons rapidement.

Fictorie *et al*. *[2]* ont identifié comme sous-produits le propène, l'isopropanol, l'acétone et l'eau (Figure 4.1). Ils proposent deux mécanismes de décomposition suivant le domaine de température de pyrolyse, chacun conduisant à la formation de TiO_2 :

Basse température (< 400°C) : $Ti(OC_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2 + 4\ C_3H_6 + 2\ H_2O$ (4.1),

Haute température (> 400°C) : $Ti(OC_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2 + 2\ C_3H_6 + 2\ C_3H_7OH$ (4.2).

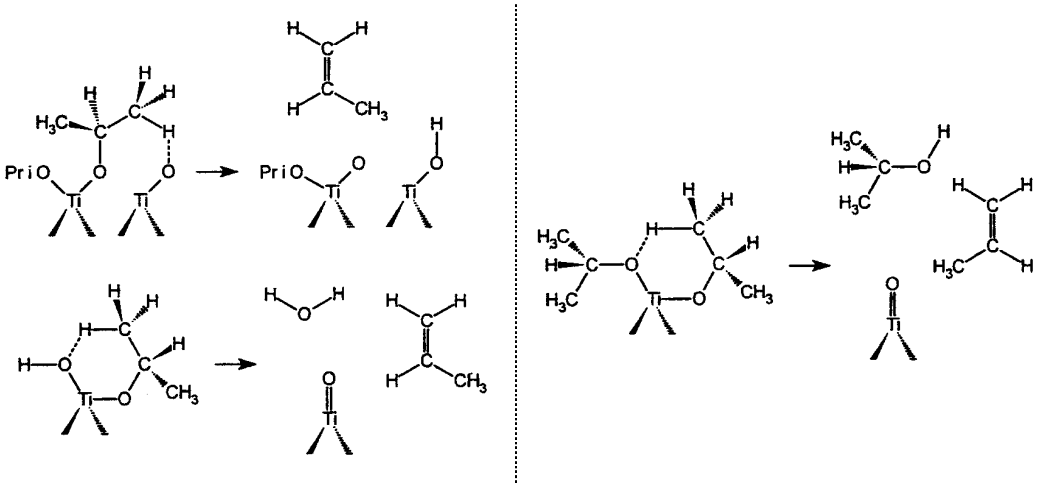


Figure 4.1. Chemins réactionnels de la décomposition thermique du précurseur TTIP d'après Fictorie *et al. [2]* : à gauche, T < 400°C ; à droite, T > 400 °C.

Cho *et al. [1]* ont clarifié le mécanisme d'adsorption et la chimie de la surface. En se focalisant sur la décomposition et la désorption du précurseur, et en utilisant la technique TPD, ils ont proposé le mécanisme résumé à la Figure 4.2.

Des ligands isopropoxyde se détachent de l'atome de titane et s'adsorbent sur les sites d'adsorption disponibles de la surface de silicium, en dessous de 350 K. Les radicaux libres isopropoxyde se transforment en isopropanol, acétone et propylène entre 350 et 700 K. Pour des concentrations fortes en TTIP, les ligands isopropoxyde ne sont pas décomposés complètement car le nombre de sites d'adsorption disponibles est insuffisant; ils sont donc encore intacts à 750 K. Ces ligands produisent de l'isopropanol, de l'acétone et du propylène par dismutation et décomposition simple entre 800 et 1000K. Les réactions élémentaires de surface proposées par Cho *et al.*, sont résumés sur la Figure 4.2.

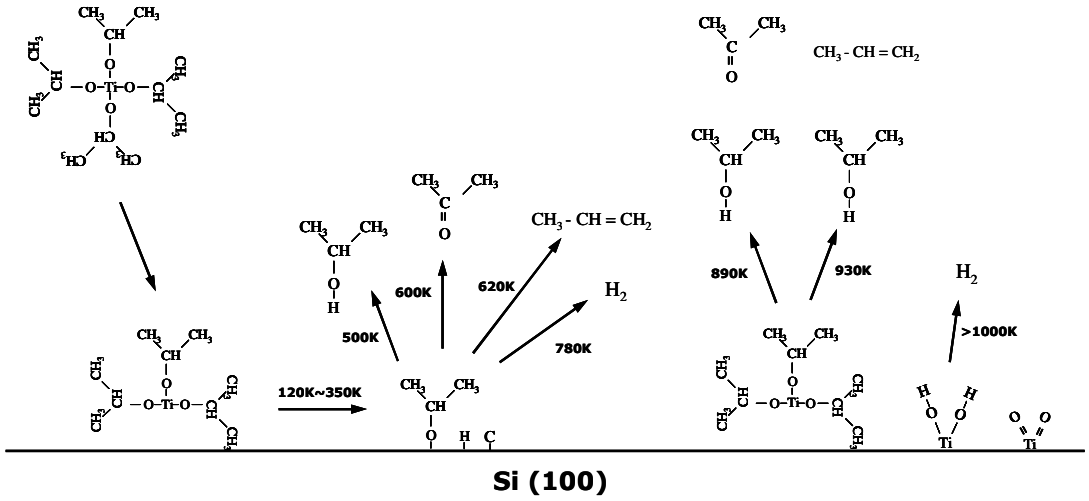


Figure 4.2. Schématique du mécanisme de décomposition et de réaction du TTIP sur Si (100) d'après Cho *et al. [1]*.

La contamination des films de TiO_2 en carbone est inévitable en utilisant TTIP sans autre source oxygénante. Toutefois, elle reste plutôt modérée car les sous-produits de la réaction sont volatils et désorbent facilement de la surface du support.

La Figure 4.2 montre que pour réussir à déposer un film de TiO_2 jusqu'au cœur d'un support fibreux, il faut faciliter la diffusion des espèces « géantes » $Ti(OC_3H_7)_4$. Les produits volatils de décomposition ne devraient pas gêner l'infiltration, car ils peuvent s'évacuer assez facilement par les cavités du support en libérant l'espace pour les molécules de TTIP.

4.4. Croissance des films de TiO_2

4.4.1. Comparatif des méthodes

La vitesse de croissance des films a été estimée en divisant l'épaisseur du dépôt par la durée de sa croissance (temps de dépôt). Il existe plusieurs façons de mesurer l'épaisseur d'un dépôt suivant la nature et la géométrie du substrat. On peut toujours peser le substrat avant et après dépôt, en déduire la masse *m* du dépôt et remonter à sa épaisseur *e* en tenant compte de sa masse volumique ρ et de la surface *S* du substrat :

$$e = \frac{m.S}{\rho} \qquad (4.3).$$

Pour tenir compte de la présence des deux espèces anatase et rutile, nous avons utilisé une masse volumique moyenne, ρ = 4 g.cm^{-3}. Pour les dépôts sur substrat plan en verre, on peut également estimer l'épaisseur par des méthodes optiques (Chapitre III). Enfin, les dépôts sur plaquette de silicium se prêtent à la mesure directe au MEB sur des sections transverses, du fait du clivage facile du silicium.

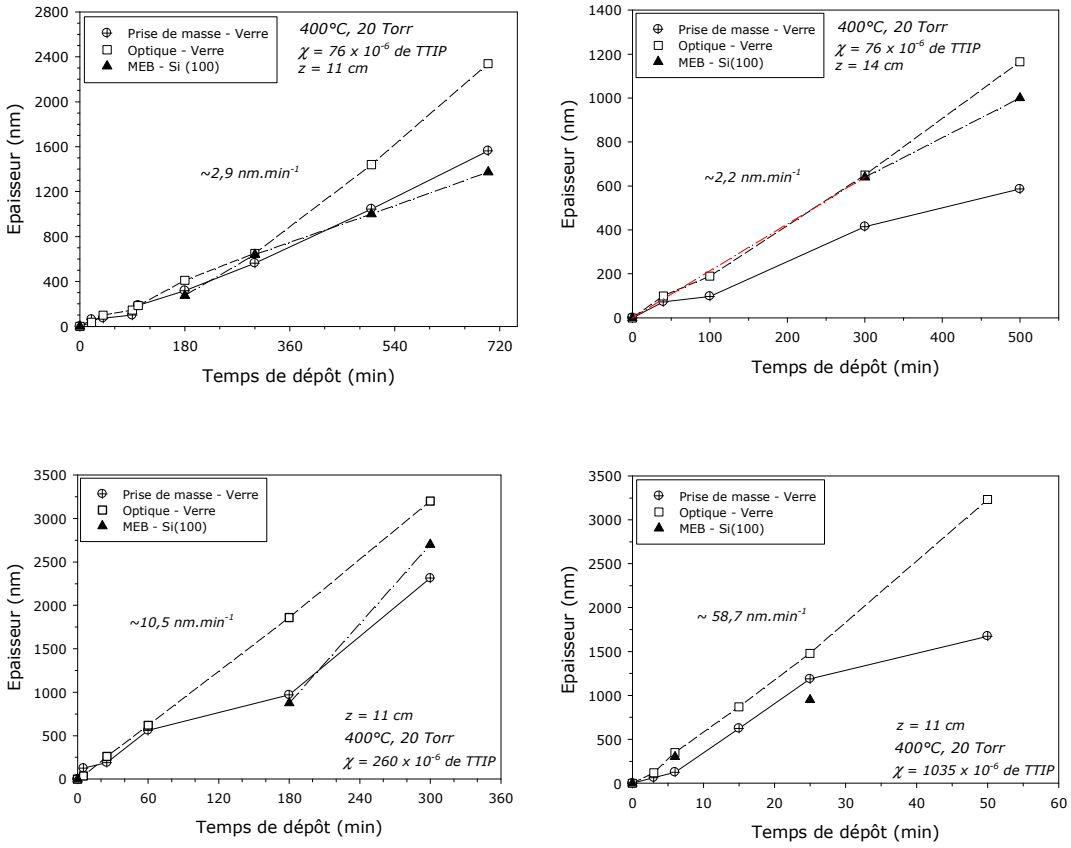


Figure 4.3. Vitesse de croissance des films de TiO_2 à 400°C, 20 Torr, sur support de verre plan et sur plaquette de Si(100), pour différentes fractions molaires et différentes positions dans le réacteur.

La Figure 4.3 présente la variation de l'épaisseur des films de TiO_2 en fonction du temps de dépôt pour des dépôts réalisés à 400°C, 20 Torr, avec diverses fractions molaires. L'accord entre les trois méthodes n'est pas toujours bon, surtout pour des temps de dépôt élevés, donc les fortes épaisseurs. La méthode optique semble être assez fiable, avec une linéarité souvent quasi-parfaite. La variation d'épaisseur mesurée par MEB est aussi linaire. Toutefois, la vitesse de dépôt sur Si(100) paraît systématiquement plus faible que sur le verre. Quant aux épaisseurs déduites du poids du dépôt, les valeurs les plus fortes dévient de la linéarité. Ceci est probablement dû à l'augmentation de porosité qui accompagne l'augmentation d'épaisseur et qui fait que la valeur utilisée pour la masse volumique n'est plus correcte.

Cette étude illustre également l'influence de la fraction molaire sur la vitesse de croissance qui passe de 2,3 à 10,5 et à 50 $nm.min^{-1}$, quand la fraction molaire passe de 76 à 260 et à 1035×10^{-6}.

4.4.2. Cinétique de dépôt

A partir des équations 4.1 et 4.2 nous pouvons considérer une réaction hétérogène globale pour le dépôt de TiO_2 :

$$(TTIP)_{gaz} \rightarrow (TiO_2)_{film} + (\text{sous produits})_{gaz} \qquad (4.4).$$

La concentration du précurseur dans le flux gazeux $[TTIP]_0$ peut être considérée égale à la concentration $[TTIP]_s$ du précurseur sur la surface du support car le débit du flux gazeux est très important (595 sccm) et qu'il n'y a donc pas de limitation de diffusion des vapeurs de précurseur dans le réacteur. La vitesse de croissance de dépôt est liée à $[TTIP]_s$ par l'expression suivante :

$$\frac{d[TiO_2]}{dt} = k \times [TTIP]_s^{\,x} \qquad (4.5),$$

où k est la constante de vitesse de la réaction hétérogène. Cette constante varie avec la température suivant l'expression de type Arrhenius :

$$k = k_0 \times \exp(\frac{-E_A}{RT}) \qquad (4.6),$$

où k_0 et E_a sont le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, respectivement.

4.4.2.1. Influence de la température

Nous avons déterminé l'effet de la température sur la vitesse de dépôt, pour deux fractions molaires. La Figure 4.4 montre trois régimes de dépôt.

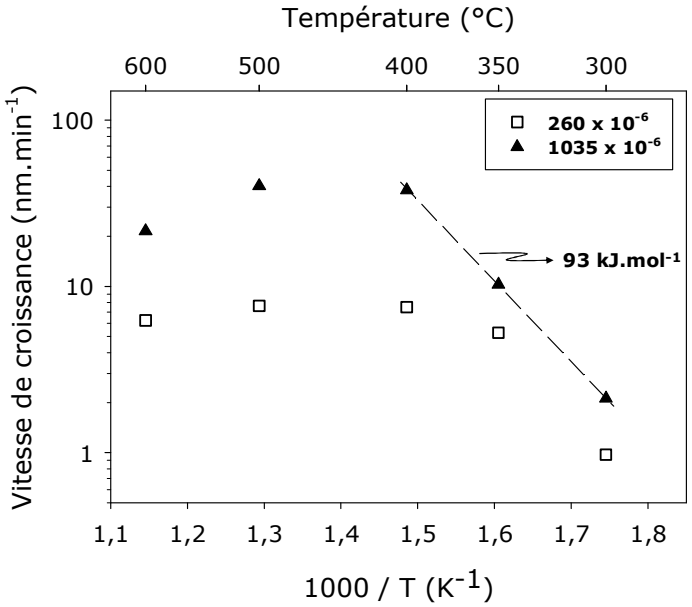


Figure 4.4. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de dépôt pour deux fraction molaires : 260 et 1035×10^{-6} (réacteur ∅45, P = 20 Torr). Essais sur plaquettes de Si(100)

Entre 300 et 400°C, la réaction de surface est l'étape limitante du processus. Les espèces réactives diffusent rapidement dans la couche limite vers la surface du support et réagissent pour former le dépôt de TiO_2.

Entre 400 et 500°C, toute espèce arrivant sur la surface réagit et donne un dépôt. La vitesse de réaction est alors limitée par l'apport de matière sur la surface, principalement par la diffusion dans la couche limite. La vitesse de dépôt dépend faiblement de la température ($D_{AB} \propto T^{3/2}$).

Au-dessus de 500°C, la vitesse de dépôt diminue car les réactions en phase gazeuse, qui consomment prématurément du précurseur, deviennent prédominantes. Travailler à basse pression défavorise ces réactions *[4]*,*[5]*.

4.4.2.2. Influence de la fraction molaire

En réalisant des dépôts entre 300°C et 600°C sous une pression de 20 Torr, dans un réacteur de 25 mm de diamètre, nous avons mesuré la vitesse de dépôt pour différentes positions du substrat dans le réacteur (Figure 4.5). A 11 cm de l'entrée du réacteur (début de la zone isotherme), le logarithme de la vitesse augmente linéairement en fonction de T^{-1} (K^{-1}) entre 300 et 400°C. L'énergie d'activation déduite de la pente est E_a = 47 kJ.mol^{-1}.

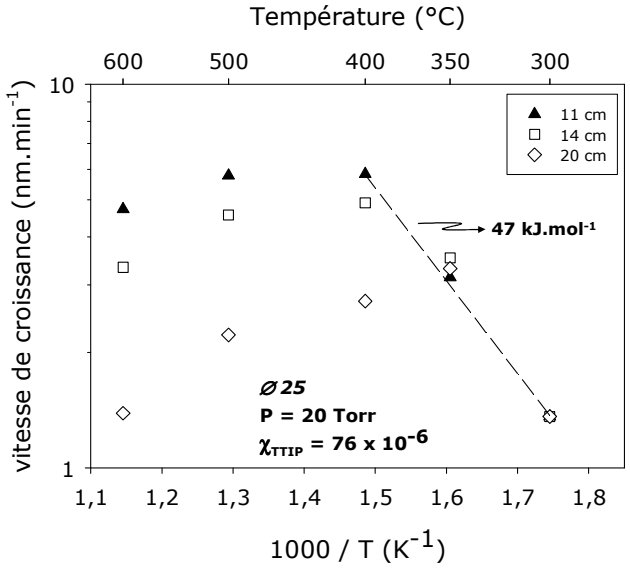


Figure 4.5. Diagramme d'Arrhenius pour différentes positions du substrat dans la zone isotherme : effet de l'épuisement en précurseur de la phase gazeuse. Essais sur plaquettes de Si(100)

Entre 300 et 350°C, les vitesses de dépôt sont les mêmes, que le substrat soit placé à 11, à 14 ou à 20 cm de l'entrée du four. Le précurseur a donc, dans ce domaine de température, une réactivité suffisamment faible pour ne pas être consommé de manière importante par réaction sur les parois lors de sa progression dans le réacteur. Le diagramme d'Arrhenius montre que cette consommation devient sensible à 400°C et au-delà : à ces températures, les vitesses de dépôt sont nettement décroissantes quand on passe de 11 à 14 et à 20 cm. Pour éviter cet appauvrissement, nous avons utilisé des fractions molaires supérieures à 76 × 10^{-6} lors de l'étude des paramètres cinétiques et des expériences d'infiltration

4.4.2.3. Effet de la pression totale

L'utilisation d'une pression totale faible (1 Torr) conduit à la diminution de la vitesse de dépôt (Figure 4.6). En utilisant des fractions molaires de TTIP élevées (5×10^{-3}), le régime contrôlé par la réaction de surface est situé entre 300 et 400°C. L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 126 $kJ.mol^{-1}$, nettement supérieure à celle observée à 20 Torr. Ces données cinétiques seront utilisées pour le calcul du module Thièle en dépôt par infiltration (CVI).

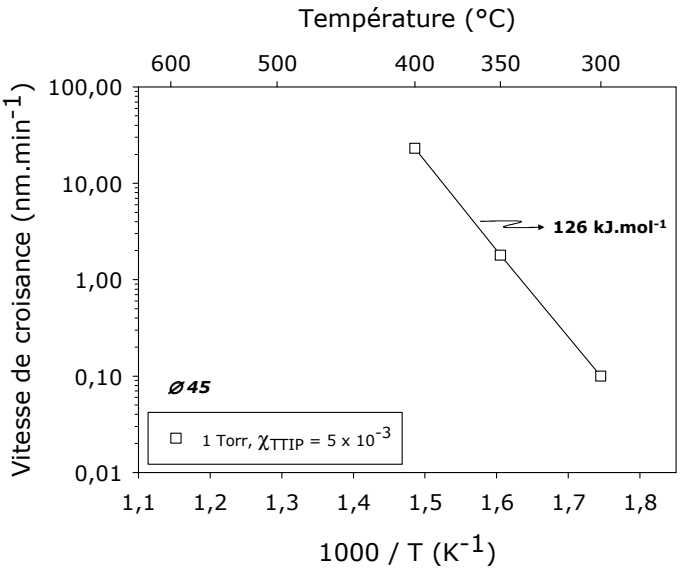


Figure 4.6. Diagramme d'Arrhenius à P = 1 torr, zone isotherme (16 cm). Essais sur plaquettes de Si(100)

4.5. Ordre de réaction

La réaction de pyrolyse du précurseur TTIP est décrite par les équations 4.1 et 4.2. Toutefois, assez souvent en CVD, et plus particulièrement dans une configuration de réacteur à mur chaud, il faut tenir compte de réactions en phase homogène et de la formation de nano particules (poudre) dans la phase gazeuse. Ce type de réaction parasitique affaiblit la vitesse de dépôt. La pression totale, la température et la fraction molaire sont des paramètres qui peuvent influencer la réaction de pyrolyse de TTIP et modifier la vitesse de dépôt ou de réaction en phase homogène.

Dans la littérature, les études cinétiques montrent que la réaction hétérogène de dépôt de TiO_2 à partir du TTIP peut varier en fonction des conditions opératoires (Tableau 1 - annexe). Zhang *et al.*, *[6]* ont observé une cinétique de décomposition de TTIP complexe, qui conduit à des énergies d'activation faibles (40 ± 15 $kJ.mol^{-1}$). Siefering *et al. [7]* ont déterminé un ordre de réaction de 2 en l'absence de gaz vecteur, pour une pression inférieure à 0,2 Torr et une température supérieure à 523 K (250°C). En dessous de 523 K, l'ordre de la réaction devient 0 pour des pressions supérieures à 0,5 Torr. Au contraire, quand un gaz vecteur est utilisé (N_2, Ar), *[5]*, *[8]*, l'ordre de la réaction est 1.

Dans le domaine de température où la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction de surface ($T < 400$°C), nous avons cherché à déterminer l'ordre de la réaction hétérogène de dépôt de TiO_2. Pour

cela nous avons déterminé le rapport entre la vitesse de croissance des films et la fraction molaire. Les diagrammes de la Figure 4.3 montrent qu'en augmentant la fraction molaire on augmente la vitesse de croissance. Afin de déterminer plus précisément l'ordre de la réaction, nous avons fait varier la fraction molaire de TTIP sur un large domaine de valeurs ($76 - 9000 \times 10^{-6}$) et déterminé la vitesse de croissance sur des supports de Si(100) en opérant à 400°C sous des pressions de 1 et 20 Torr (Figure 4.7).

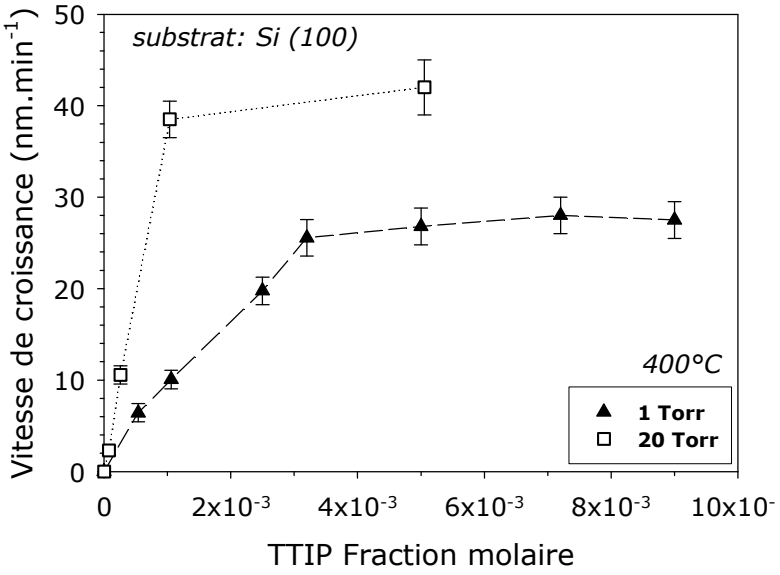


Figure 4.7. Vitesse moyenne de croissance des films de TiO_2 en fonction de la fraction molaire en TTIP, sur des plaquettes de Si(100), à 400°C sous 1 Torr et sous 20 Torr (réacteur ∅45).

Nous constatons que l'abaissement de pression diminue fortement la vitesse de dépôt. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de la diffusivité des espèces, notamment celles du précurseur, qui leur permet de parcourir une distance plus importante dans le réacteur avant de diffuser dans la couche limite vers la surface du substrat.

Nous constatons également que la vitesse de croissance varie quasi-linéairement avec la fraction molaire pour $\chi_{TTIP} < 10^{-3}$ à 20 Torr et $\chi_{TTIP} < 3 \times 10^{-3}$ à 1 Torr respectivement. Dans ces domaines de fraction molaire, la réaction est d'ordre 1 à 1 Torr et aussi à 20 Torr. Au-delà des valeurs limites de 10^{-3} et 3×10^{-3}, la réaction est d'ordre 0 par rapport à la fraction molaire. Ce palier supérieur de vitesse de dépôt signifie que la surface est saturée en précurseur et donc que la vitesse de dépôt ne peut être augmentée en augmentant l'apport de molécules de TTIP.

Les rapports entre vitesse de dépôt et fraction molaire pour les deux parties quasi-linéaires sont :

$$\text{à 20 Torr :} \quad u_s\ (\text{nm.min}^{-1}) = 37\,296 \times \chi_{TTIP}, \quad \text{pour } \chi_{TTIP} < 10^{-3} \qquad (4.7)$$

$$\text{à 1 Torr :} \quad u_s\ (\text{nm.min}^{-1}) = 8\,113 \times \chi_{TTIP}, \quad \text{pour } \chi_{TTIP} < 3 \times 10^{-3} \qquad (4.8)$$

4.6. Calcul de l'énergie d'activation et de la constante cinétique k

Le contrôle de l'efficacité du procédé d'infiltration à travers des fibres de verre nécessite de connaître les données cinétiques de dépôt de TiO_2 sous différentes conditions opératoires.

En combinant les équations 5 et 6 on obtient l'expression de la vitesse de dépôt u_s :

$$u_s = \frac{d[TiO_2]}{dt} = k_0 \times \exp(\frac{-E_A}{RT}) \times [TTIP]_s^{\ x},$$

et son logarithme népérien :

$$Ln(\frac{d[TiO_2]}{dt}) = Ln(k_0 \times [TTIP]_s^{\ x}) + (\frac{-E_A}{R}) \times \frac{1}{T} \qquad (4.9).$$

L'évolution du logarithme népérien de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température de dépôt présente un accroissement linéaire entre 300 - 400 °C (Figures 4.4, 4.5 et 4.6), dont la pente donne l'énergie d'activation. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation pour des dépôts effectués dans le réacteur ∅45 (Figures 4.4 et 4.6), à 1 Torr et à 20 Torr, avec des fractions molaires faible (260×10^{-6}), modérée (1035×10^{-6}) et forte (5000×10^{-6}), sont résumées dans le Tableau 4.7.

Pour P = 20 Torr, ∅45, $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$ et 1035×10^{-6}, l'équation 4.9 permet d'écrire :

$$k\ [cm^4.mole^{-1}.min^{-1}] = 3{,}1 \times 10^{11} \exp(97{,}9/RT) \qquad (4.10)$$

Concernant les dépôts effectués à 1 Torr, nous avons constaté que la réaction est d'ordre 1 pour des fractions molaires < 3000×10^{-6}. Afin de calculer l'énergie d'activation E_a et le facteur pre-exponentiel k_0 à 1 Torr, nous supposons une concentration qui correspond à la fraction molaire 3000×10^{-6}. Les vitesses de croissance avec la fraction molaire de 5000×10^{-6} sont les mêmes qu'avec 3000×10^{-6} (Figure 4.7). L'énergie d'activation est de l'ordre de 126 $kJ.mol^{-1}$ et le facteur pré-exponentiel est $k_0 = 1 \times 10^{14}$ $cm^4.mole^{-1}.min^{-1}$.

Pour 1 Torr, ∅45, $\chi_{TTIP} = 5000 \times 10^{-6}$, l'équation 4.9 peut être écrite :

$$k\ [cm^4.mole^{-1}.min^{-1}] = 1 \times 10^{14} \exp(126/RT) \qquad (4.11)$$

Des valeurs similaires ont été déjà communiquées (Tableau 4.7). Cette forte valeur de l'énergie d'activation est une indication du fait que la réaction de dépôt n'est pas strictement contrôlée par la réaction hétérogène. Les réactions en phase homogène jouent probablement aussi un rôle car la valeur de E_a n'est pas très éloignée de l'énergie de dissociation (homolytique) des liaisons Ti–O.

4.7. Uniformité et conformité de dépôt

Une distribution homogène de la phase gazeuse est assurée pour des valeurs fortes du coefficient de diffusion *D* (voir annexe). Cette homogénéité est autant mieux réalisée que les dimensions du réacteur et du substrat sont faibles (équation 4.12). L'uniformité axiale de dépôt dépend du nombre Peclet :

$$Pe = \frac{vH}{D} \qquad (4.12).$$

H : longueur de la préforme (ou de l'axe du réacteur en général), ici 10 cm;
D : coefficient de diffusion moléculaire ($cm.s^{-1}$) ;
v : vitesse linaire moyenne du flux gazeux moyen ($m.s^{-1}$).

Le nombre de Peclet, calculé pour la géométrie du réacteur utilisé (∅45) et les conditions opératoires, est plus grand que l'unité (Tableau 4.1). Ce résultat suggère fortement que la diffusion n'est pas assez rapide pour éliminer le gradient de concentration provoqué par la consommation du précurseur au fur et à mesure de la traversée du réacteur.

Ce calcul est confirmé par les profils de vitesse de dépôt mesurés dans l'axe du réacteur pour diverses conditions opératoires de fraction molaire et de pression totale (Figure 4.8). La vitesse de dépôt est calculée à partir de la mesure au MEB de l'épaisseur des films élaborés en différentes positions dans l'axe du réacteur.

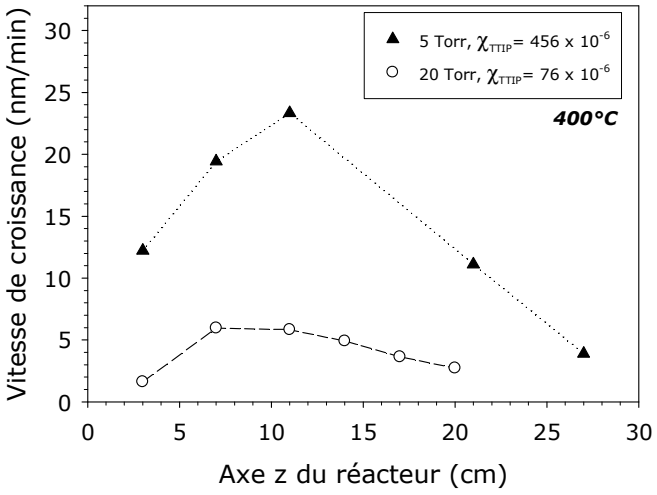
Tableau 4.1. Calcul des paramètres de diffusion et d'écoulement de TTIP dans le réacteur ∅45.

T (°C)	P (Torr)	Q_{tot} (sccm)	v ($m.s^{-1}$)	D ($cm^2.s^{-1}$)	Re	Pe
400	20	595	0,235	7,3	4,4	32
400	1	590	4,7	146	4,4	32
300	1	590	4,7	110	5,8	42

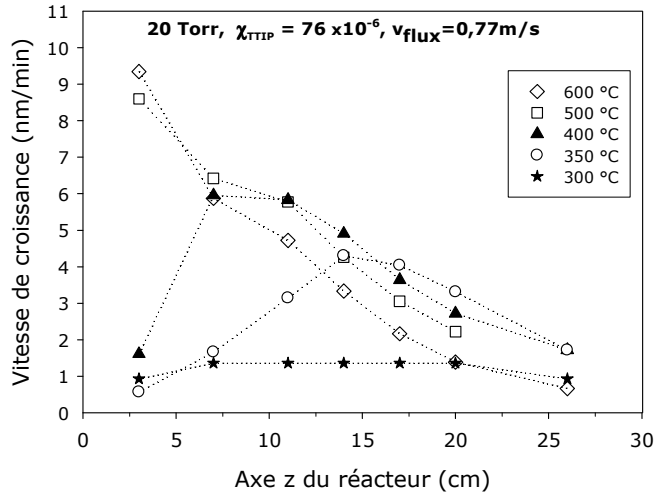
Le profil obtenu à 400°C (Figure 4.8a) est peu uniforme. La vitesse de dépôt présente un gradient de 50 et 53% entre les positions 11 et 20 dans le réacteur pour les pressions 5 et 20 Torr respectivement. La Figure 4.8b montre que le gradient d'épaisseur dans l'axe du réacteur diminue quand la température de dépôt diminue. La diminution de la vitesse de dépôt au long de l'axe du réacteur, mise en évidence sur les Figures 4.8a et 4.8b, est due à la consommation du précurseur dans la phase gazeuse au fur et à mesure de sa traversée des zones chaudes du réacteur (500-600°C). A 350 et 400°C, la longueur d'uniformité de dépôt est de 4 cm (positions 14-18 et 7-11 cm respectivement), tandis qu'à 300°C elle est de 13 cm (position 7-20 cm). Pour recouvrir de manière uniforme les supports de grandes dimensions, il est donc souhaitable que la température de dépôt soit faible.

A basse pression (1 Torr) l'uniformité de dépôt dans l'axe du réacteur est excellente à basse température (300-350°C) (Figure 4.8c).

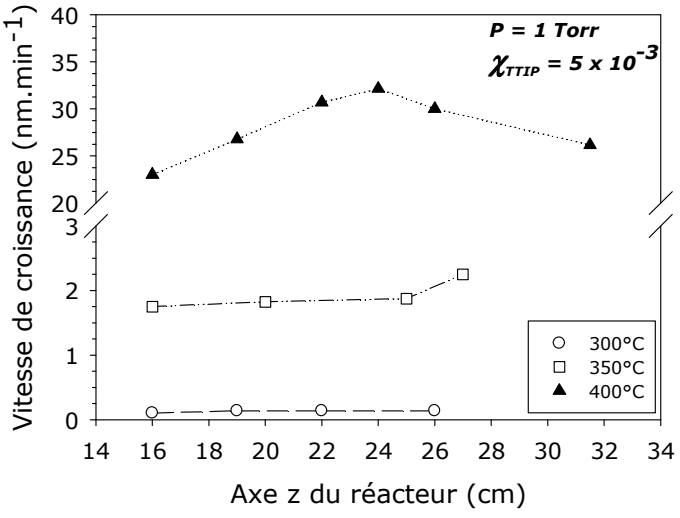
Un des grands avantages d'utilisation de la technique LPCVD est généralement la conformité de recouvrement du support. Ceci est particulièrement important lorsque la géométrie du support est complexe. En travaillant à basse pression (1-20 Torr) dans le domaine de température 300-600°C, nous avons examiné la conformité (*step coverage*) du dépôt de TiO_2, en commençant par des substrats de Si recouverts d'une couche de SiO_2 dans laquelle sont gravées des tranchées présentant des facteurs de forme (*aspect ratio*) L = hauteur / largeur variés. La conformité du dépôt est exprimée par le rapport t_1/t_2 entre les épaisseurs de dépôt au sommet et au fond de la tranchée, et par le rapport t_1/t_3 entre les épaisseurs en surface et sur les parois de la tranchée à mi-hauteur. Idéalement ces rapports doivent être égaux à 1. Les épaisseurs sont mesurées au MEB.



a)



b)



c)

Figure 4.8. Profil des vitesses de croissance des films de TiO_2 dans l'axe du réacteur.

a) Réacteur Ø45, pour (P = 5 torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$) et (P = 20 torr, $\chi_{TTIP} = 456 \times 10^{-6}$) à 400°C.

b) Réacteur Ø25, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$, température variable.

c) Réacteur Ø45, 1 Torr, $\chi_{TTIP} = 5000 \times 10^{-6}$, température variable. Essais sur plaquettes de Si(100)

A titre d'exemple, la Figure 4.9 montre une tranchée profonde de 1 µm, présentant un facteur de forme L = 0,174, traitée à 350°C, 20 torr, avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$. Les rapports t_1/t_2 et t_1/t_3 valent respectivement 1,2 et 2,2. Ce résultat montre que les conditions opératoires ne sont donc pas très favorables à la croissance uniforme de films de TiO_2 dans des cavités de petite taille.

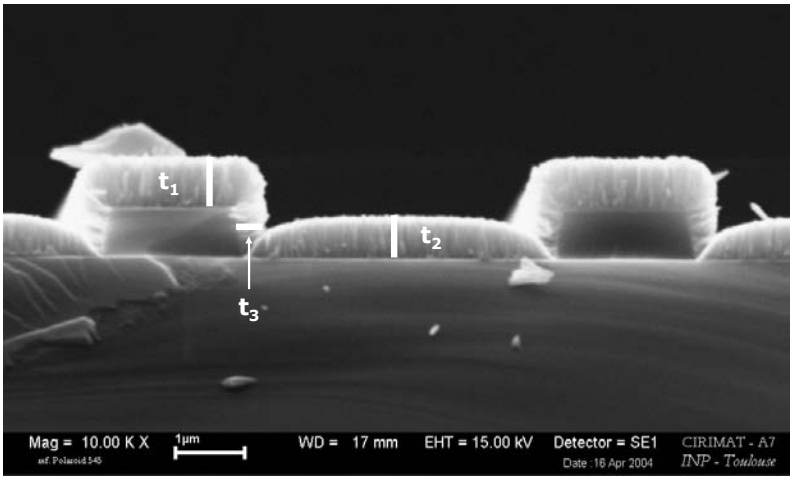


Figure 4.9. Conformité de recouvrement d'un film de TiO_2 dans une tranchée SiO_2/Si(100), de facteur de forme L = 5,75, traitée à 350°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$.

Pour simuler l'uniformité de recouvrement d'objets plus larges, comme les microfibres de verre de diamètre 12-15 µm, nous avons examiné les rapports d'épaisseur d'un film au coin d'une plaquette de Si(100). Pour une pression de dépôt de 5 Torr, le dépôt est plus conforme que dans le cas précédent, comme le montre la Figure 4.10 : $t_2/t_1 = 0,97$ et $t_3/t_1 = 1$.

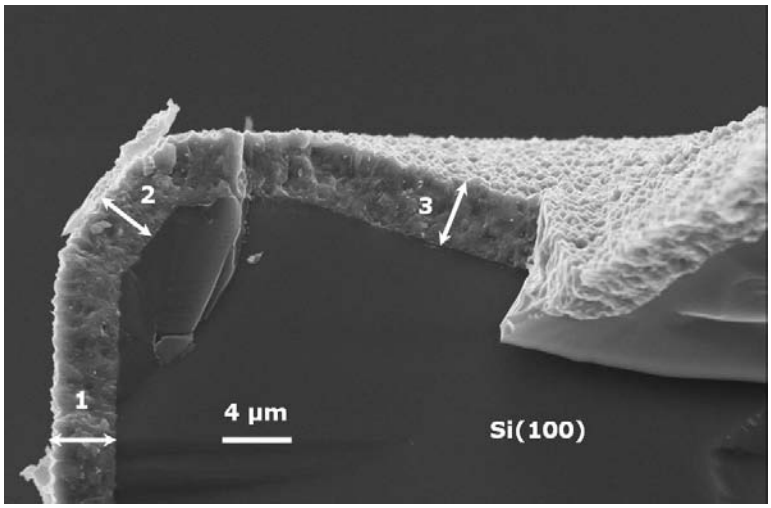


Figure 4.10. Conformité de recouvrement des films de TiO_2 sur le support de Si(100) ; 400°C, 5 Torr, $\chi_{TTIP} = 456 \times 10^{-6}$.

4.8. Infiltration chimique en phase vapeur en conditions isotherme, isobare

Les observations antérieures concernant la structure (anatase), la morphologie (uniformité, conformité et croissance colonnaire) et la cinétique de croissance des films de TiO_2, ont permis de cerner les conditions opératoires à mettre en œuvre pour obtenir des films minces de TiO_2 conformes sur un tissu ou sur une laine de microfibres. Le substrat plan est remplacé dans un premier temps par un tissu de fibres de verre de géométrie fixe puis par de la laine de quartz, de structure plus complexe.

Dans cette étude, trois objectifs ont été fixés :

a. Recouvrir de manière uniforme d'oxyde TiO_2 les supports de géométrie complexe (microfibres de silice fondue ; laine de verre) par infiltration en phase vapeur et déterminer les conditions d'élaboration optimales du procédé. Les dépôts doivent être uniformes sur toute la longueur du substrat (10 cm) et infiltrer au mieux les pores de la préforme.
b. Déterminer les conditions optimales qui conduisent à des films de haute efficacité photocatalytique.
c. Proposer soit un domaine de conditions opératoires qui débouchent à la fois sur une infiltration uniforme et sur une bonne efficacité photocatalytique, soit un compromis.

4.8.1. Conditions opératoires

Réacteur ∅ 25

Nous avons essayé de reproduire sur des échantillons de tissu de verre, les caractéristiques morphologiques et structurales des films élaborés sur plaque de verre en appliquant les conditions opératoires mises au point.

Tableau 4.2. Conditions d'élaboration des dépôts sur tissu de verre à 11 cm et à 14 cm de l'entrée du réacteur ∅ 25. La pression est P = 20 torr; le débit total est Q = 575 sccm.

Code éch.	T-54	T-52	T-56	T-57	T-58	T-59	T-61	T-63
T_d (°C)	400	400	600	500	500	350	500	600
Q_{gv} (sccm)	75	20	20	20	20	20	75	20
χ_{TTIP} (10^{-6})	260	76	76	76	76	76	260	76
v_{flux} (m/s)	0,84	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,84	0,77
t_d (min)	180	100	300	300	420	420	300	420
m_{TiO2} (mg) - z = 11 cm	9,5	1,3	3,4	2,6	7,4	6,6	19,4	4,1
m_{TiO2} (mg) - z = 14 cm	6,6	1,2	0,9	1,6	1,8	2,5	6,8	1,9

Deux échantillons, constitués d'une seule feuille de tissu de dimensions $20 \times 30 \times 0{,}6$ mm^3, de masse $m_0 = 0{,}02$ g, ont été utilisés. Le porte-échantillon est présenté à la Figure 2.8 du Chapitre II. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 4.2. L'objectif était d'élaborer des dépôts épais et de tester leur activité photocatalytique en solution et en phase gazeuse. Le réacteur ∅25 a permis d'obtenir des vitesses de croissance supérieures à celles obtenues avec le réacteur ∅45, pour des conditions opératoires identiques. Le réacteur ∅25 a également été utilisé pour les expériences préliminaires de CVI.

Réacteur ∅45

Pour ralentir l'écoulement de la phase gazeuse, diminuer la vitesse de croissance et améliorer l'homogénéité radiale de dépôt ($H.R = d_{empil.} / D_{réacteur}$)[1], nous avons utilisé le réacteur ∅ 45. Le nombre de feuilles de tissu empilées varie de 3 (épaisseur 1,5 mm) à 11 (épaisseur 6 mm). Le Tableau 4.3 résume toutes les données expérimentales des essais d'infiltration et les caractéristiques hydrodynamiques calculées.

4.8.2. Morphologie

En opérant à 400°C sous 20 Torr, nous retrouvons sur les fibres la morphologie de type colonnaire déjà observée sur les substrats plans (Figure 4.11). Ce mode de croissance favorise la porosité des dépôts. En effet, à cause de la forte courbure des fibres, les colonnes croissent en s'écartant les unes des autres comme schématisé sur la Figure 4.12.

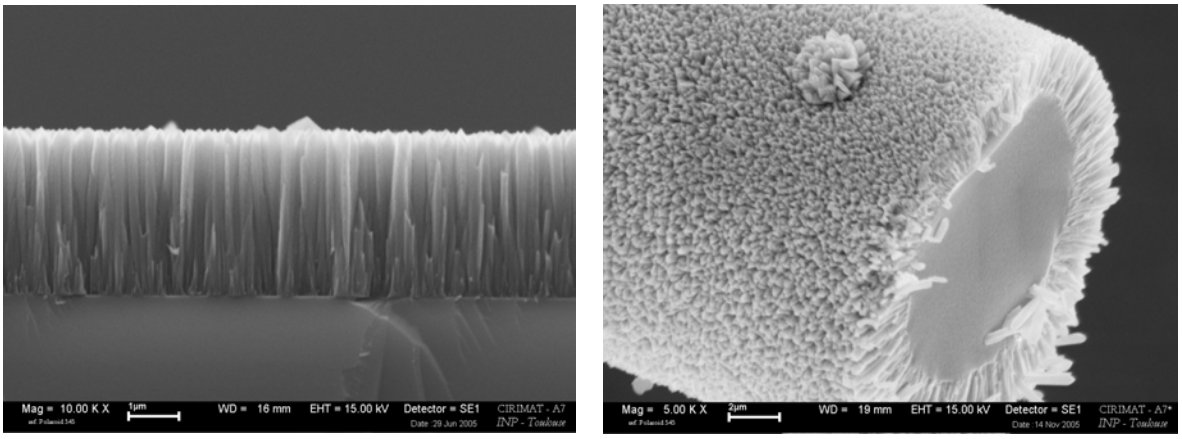


Figure 4.11. Micrographies (clichés MEB) de la croissance colonnaire de TiO_2 sur Si(100) (à gauche) et sur une fibre de verre (à droite) (20 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$).

[1] Largeur d'empilement de tissu sur le diamètre de réacteur

Tableau 4.3. Conditions expérimentales de CVI de TTIP et caractéristiques hydrodynamiques.

	Code Ech.	T-66	T-71	T-97	T-101	T-105	T-107
CVD	**P_{tot} (Torr)**	20	20	1	1	1	1
	T_d (°C)	400	350	300	300	300	400
	Q_{gv} (sccm)	20	20	5	15	15	15
	Q_{dil} (sccm)	575	575	575	575	575	575
	T_{TTIP} (°C)	25	25	21	26	44	44
	χ_{TTIP} (10^{-6})	76	76	270	1242	5085	5085
	t_d (min)	300	360	400	300	315	270
CVI	**Vitesse de dépôt** (nm/min)	5,8	1,5	1,1	2,1	0,7	2,6
	C_0 (moles/l) (10^{-8})	3,54	1,2	0,76	3,4	14	11,9
	C / C_{int}	0,012	0,14	0,84	0 ,92	0,994	0,979
	Profondeur : H/2 (mm)	3	3	1,5	1,5	1,5	1,5
	ϕ_0 (Thiele)	5,1	2,7	0,62	0,4	0,11	0,2
	$E_{inf, m}$ (prise de masse) (%)	5,4	6	12	92	96	4,5
	$E_{inf, Ti}$ (EDX à 16cm) (%)	1,2	3,5	5	25	93	23
Écoulement	**v_{flux} (m/s)**	0,77	0,24	4,6	4,7	4,7	4,7
	Re	14,5	5	5,7	5,8	5,8	4,4
	D_{AB} ($cm^2.min^{-1}$)	7,3	6,4	110	110	110	146
	Pe	105	37	42	42,7	42,7	32
	t_{res} (s)	0,52	1,69	0,09	0,085	0,085	0,085
	Réacteur (∅)	25	45	45	45	45	45

Les films de TiO_2 recouvrent de façon homogène la surface des fibres. Les colonnes sont uniformes, longues de 1 à 1,25 µm. Leur diamètre mesure de 150 à 200 nm. Leur écartement donne un aspect poreux à la couche. Le taux de vide a été estimé par une méthode de traitement d'image[2].

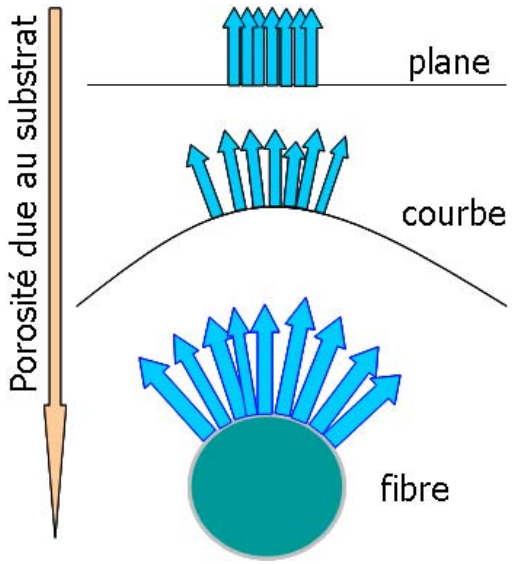


Figure 4.12. Evolution schématique de la porosité des films de morphologie colonnaire en fonction de la courbure du substrat.

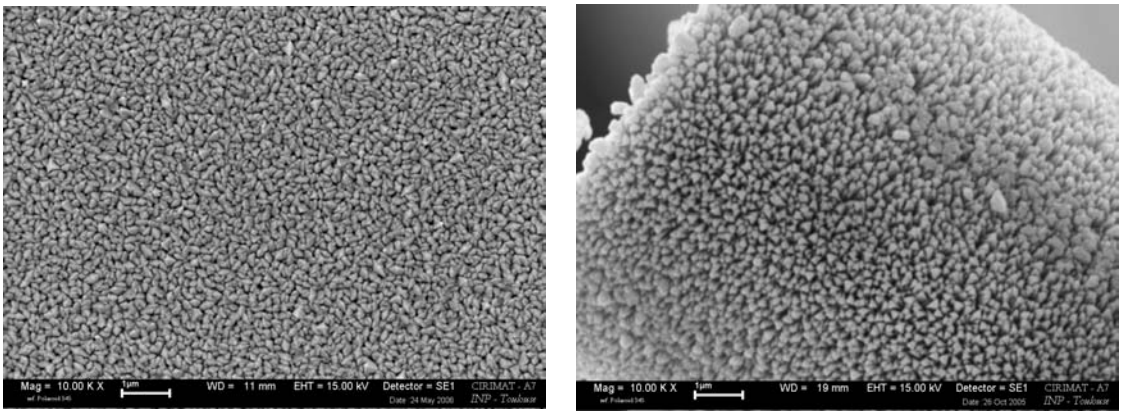


Figure 4.13. Micrographies de la surface (clichés MEB) des couches minces de TiO_2 sur Si (100) (à gauche) et sur une fibre de tissu de verre (à droite) (20 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$).

La Figure 4.13 compare deux clichés MEB au même agrandissement de deux films sensiblement de même épaisseur (1-1,25 µm), l'un sur une plaquette de Si(100), l'autre sur une fibre de verre. Le film déposé sur Si(100) présente une porosité de l'ordre de 38%, mesurée par des méthodes optiques (Chapitre III). Par séparation des parties noires et des parties blanches du cliché du film déposé sur la fibre, nous avons mesuré un taux de vide de 50-55%. Cette valeur est surestimée car elle correspond à l'écartement maximal au sommet des colonnes. Or l'écart entre les colonnes diminue quand on s'éloigne de leur sommet (Figure 4.12).

[2] Logiciel SCION (http://www.scioncorp.com/)

4.8.2.1. Effet de la pression

La diminution de la pression d'élaboration provoque un changement de morphologie des films. A 400°C, l'abaissement de la pression à 5 Torr et l'augmentation de la fraction molaire provoquent une diminution de l'espace inter colonnaire et une augmentation de la largeur des colonnes (Figure 4.14).

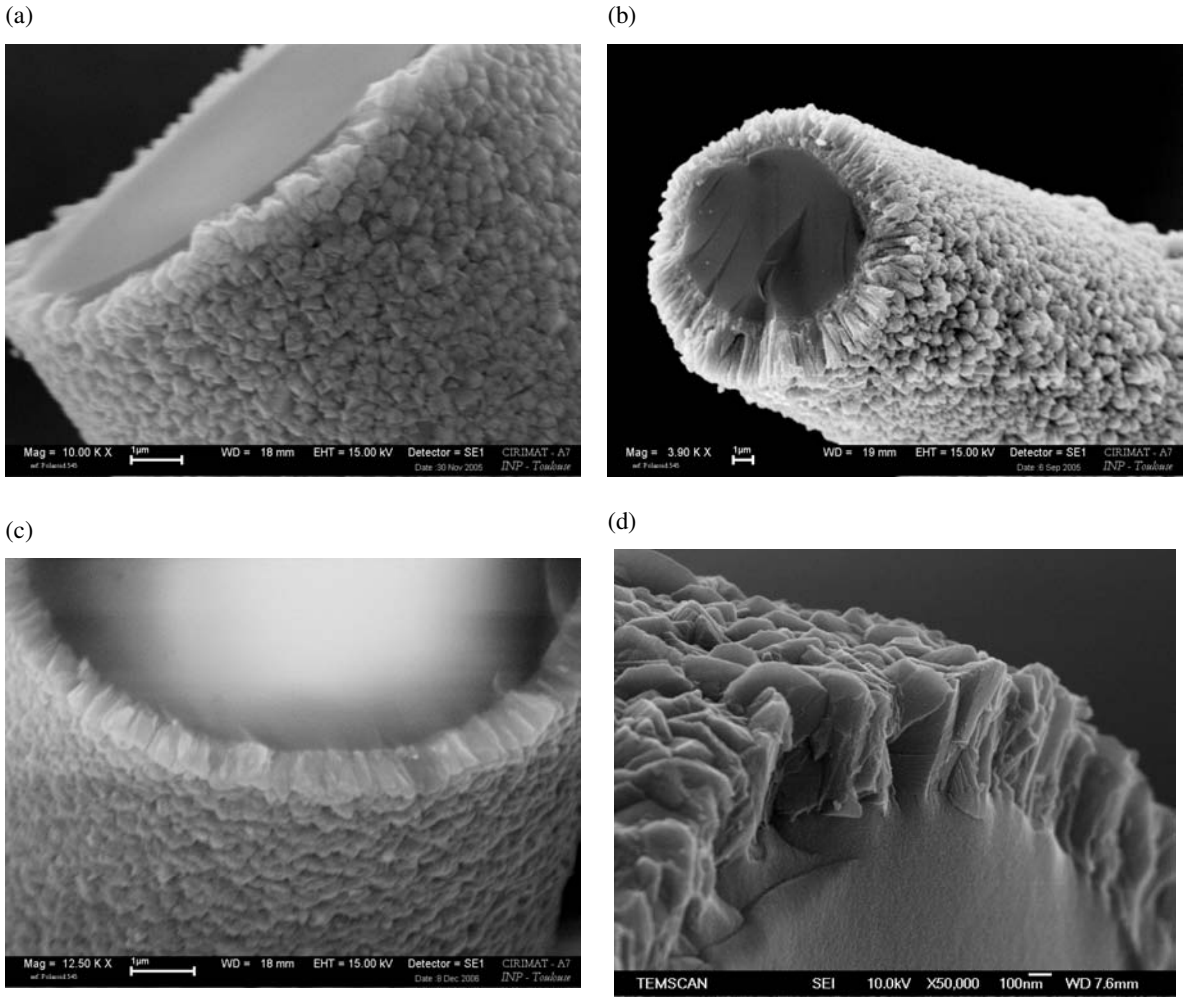


Figure 4.14. Influence de la pression : micrographies de la surface (clichés MEB et MEB-FEG) des couches minces de TiO_2 sur des fibres de tissu de verre. a) 5 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$, b) 5 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 456 \times 10^{-6}$, c), d) 1 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 5000 \times 10^{-6}$

Les dépôts sont plus compacts, donc moins poreux. À 1 Torr, ils présentent une morphologie mixte, avec des grains de taille importante, environ 250 nm (Figure 4.14b). La surface est plus ou moins uniforme et rugueuse. L'observation au MEB-FEG (Figure 4.14d) montre des grains larges et pointus.

4.8.2.2. Effet de la température

Comme dans le cas des supports plans (Si), la morphologie des dépôts sur fibre varie avec la température de dépôt. En général, l'augmentation de la température favorise une croissance

colonnaire. A 300°C, la couche est compacte, rugueuse et constituée des gros grains. Le dépôt est uniforme et adhérent. Au-delà d'une épaisseur de l'ordre de 2,5 µm nous avons observé des micro-fissures sur la couche.

A 400°C, la morphologie colonnaire est bien établie. La taille des colonnes augmente avec la température (500-600°C). A 500°C, au-delà d'une épaisseur de 2 µm, nous constatons le passage de la morphologie colonnaire vers la morphologie dendritique. Ce mode de croissance donne à la couche une grande surface spécifique, mais en même temps il la fragilise. A 600°C, la présence de la phase allotropique TiO_2-B provoque l'apparition de colonnes de forme pyramidale. Le diamètre des colonnes et l'espace inter colonnaire augmentent par rapport aux échantillons élaborés à plus basse température (Figure 4.15d).

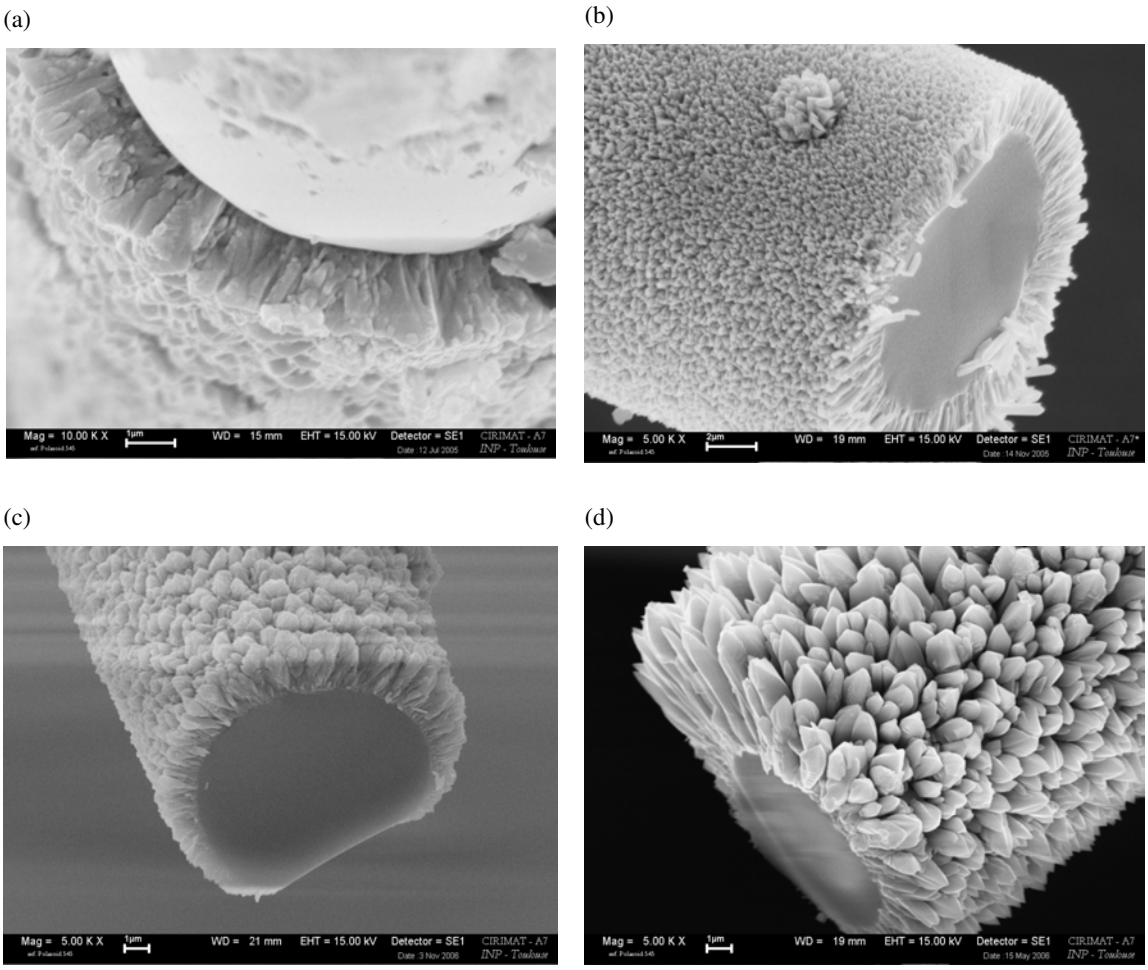


Figure 4.15. Influence de la température de dépôt : micrographies de la surface (clichés MEB) de couches minces de TiO_2 sur micro fibres de tissu de verre ; P = 20 Torr, a) 300°C, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$, b) 400°C, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$, c) 500°C, $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$, d) 600°C, $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$.

4.8.3. Surface spécifique

En utilisant la méthode B.E.T, nous avons mesuré la surface spécifique des films de TiO_2 déposés sur des fibres de verre. Nous avons choisi trois échantillons élaborés dans des conditions de température et de pression différentes. Les résultats, présentés dans le Tableau 4.5, montrent que la surface spécifique des films est importante pour la morphologie colonnaire obtenue à 400°C sous 20 Torr. Elle diminue considérablement quand on diminue la pression. Ces résultats sont en accord avec les observations qualitatives faites au paragraphe précédent sur le rapport entre morphologie et porosité.

Tableau 4.4. Évolution de la surface spécifique des films sur des microfibres de verre en fonction des conditions opératoires.

Code échantillon	T (°C)	P (torr)	χ_{TTIP} (10^{-6})	Epaisseur (µm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
T-118	300	1	5000	1	1,0 ± 0,1
T-120	400	1	5000	0,7 – 1	0,9 ± 0,1
T-121	400	20	260	1 – 3	17,0 ± 0,1

4.8.4. Structure des films de TiO_2

La structure des films de TiO_2 déposés sur des microfibres de verre a été caractérisée par diffraction des rayons X sous incidence rasante (Figure 4.16) ou en mode θ-θ. L'état divisé du substrat ne permet pas d'identifier d'éventuelles orientations préférentielles des dépôts.

Les films élaborés entre 300 et 400°C sont bien cristallisés, constitués uniquement d'anatase. A 500°C, du rutile se forme comme phase minoritaire. Nous avons calculé la composition du mélange anatase/rutile à l'aide des formules suivantes :

$$f_A = (1+1.33\frac{I_R}{I_A})^{-1} \quad \text{et} \quad f_R = 1 - f_A \qquad (4.13).$$

I_A et I_R sont les intensités relatives des réflexions (101) de l'anatase et (110) du rutile sur un diffractogramme θ-θ. Le dépôt préparé à 500°C contient 90% d'anatase et 10% de rutile.

À 600°C, le rutile ne se forme plus, l'anatase est toujours présent, mais le dépôt est bleuté et la phase majoritaire donne un diffractogramme analogue à celui de la phase TiO_2-B. Cette variété d'oxyde de titane possède une structure faite de tunnels parallèles. On la prépare par chimie douce à partir des bronzes de titane de formule M_xTiO_2 (M désigne un élément alcalin ou alcalino-terreux, $x < 1$) qui possède la même structure, les cations M étant intercalés dans les tunnels. La désintercalation contrôlée conduit à la phase TiO_2-B. La formation d'une phase bronze de titane dans les dépôts préparés à 600°C résulte très probablement de la diffusion d'ions alcalins et/ou alcalino-terreux présents dans les fibres de verre.

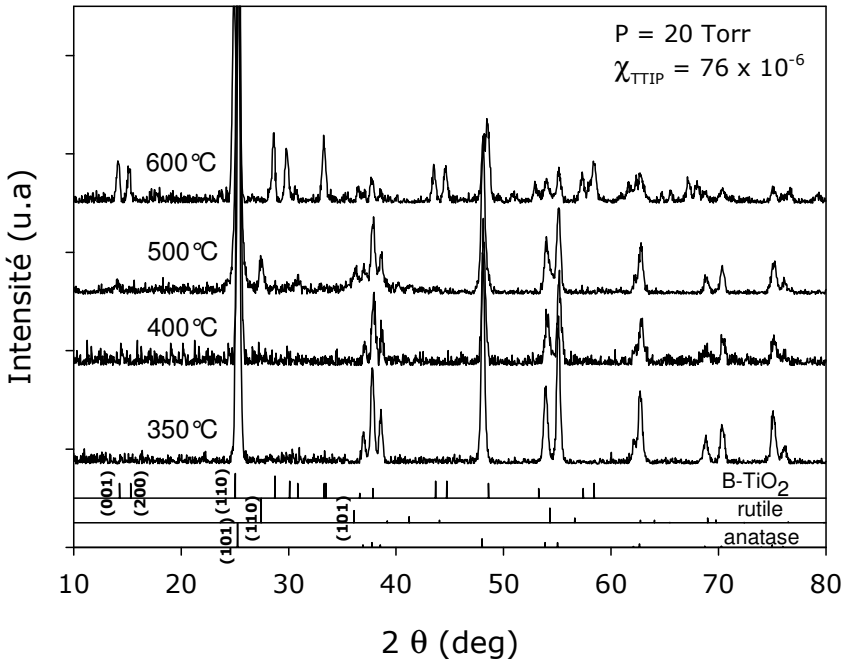


Figure 4.16. Diagrammes de diffraction X des couches minces de TiO_2 déposés à différentes températures sur un tissu de verre micro-fibreux.

4.8.5. Essais d'infiltration de TiO_2

Les premiers essais d'infiltration ont été effectués dans un réacteur ∅25 en utilisant un empilement de 11 feuilles de tissu, présentant une épaisseur totale 6 mm (Figure 4.17). Par la suite, nous avons travaillé sur des empilements de 3 feuilles de tissu, présentant une épaisseur totale de 1,5 mm.

Le module de Thiele (φ), également appelé nombre d'infiltration, a été calculé pour évaluer la capacité d'infiltration de l'échantillon. Il est défini comme le rapport entre la réactivité des espèces en phase gazeuse et leur diffusivité. Il tient compte de la cinétique de dépôt (constante *k* de la réaction), du coefficient de diffusion des espèces gazeuses ($D_{N2\text{-}TTIP}$), de la géométrie du substrat poreux (rapport initial surface/volume S_{v0}) et de la taille de la préforme à infiltrer (profondeur H). Pour une réaction d'ordre 1, il est donné par la formule :

$$\varphi_0^2 = u_s \times S_{v0} \times H^2 / C_{0TTIP} \times V_M \times D_{N2\text{-}TTIP} \qquad (4.14)\ [9],$$

où u_s est la vitesse de croissance à la partie extérieure de la préforme, C_{0TTIP} la concentration du précurseur à la partie extérieure de la préforme et V_M le volume molaire (voir annexe de ce Chapitre). Plus ce nombre est petit, plus l'infiltration est efficace : pour $\varphi_0 << 1$, l'infiltration est homogène tandis que pour $\varphi_0 >> 1$, le gradient de dépôt est important.

Pour une géométrie de support donnée, il faut modifier les conditions opératoires de façon à favoriser les vitesses de croissance faibles, augmenter la diffusivité des espèces et éviter ainsi que

seule la partie extérieure du substrat soit recouverte du film de TiO_2. Le Tableau 4.5 résume les paramètres typiques employés pour la CVI de TTIP et les résultats du calcul du module de Thiele.

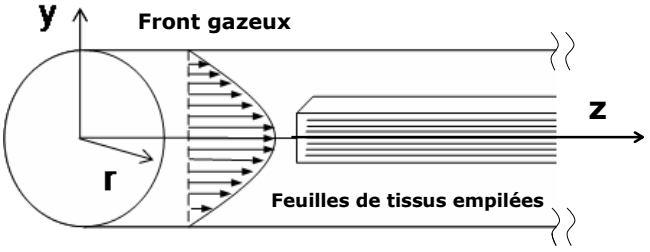


Figure 4.17. Configuration des empilements de feuilles de tissu micro fibreux dans le réacteur pour les expériences d'infiltration.

z : axe réacteur (distance longitudinale)

r : distance radiale

y : distance verticale

Afin de déterminer l'efficacité de l'infiltration du TiO_2 dans cet empilement poreux, nous avons analysé la feuille de tissu externe (la 11ème ou la 3ème) et celle du milieu de l'empilement (la 6ème ou la 2ème). L'analyse d'une feuille consiste à mesurer en divers points l'intensité des raies K_α de Ti et de Si en spectroscopie EDS. Le rapport des intensités Ti/Si permet de mesurer l'uniformité du dépôt de TiO_2 dans l'axe du réacteur à l'extérieur et à l'intérieur de la préforme. L'efficacité d'infiltration peut donc être exprimée en faisant le rapport des rapports d'intensités :

$$E_{inf} = (Ti/Si)_{interne} / (Ti/Si)_{externe} \qquad (4.15)$$

Tableau 4.5. Paramètres typiques de CVI de TTIP (réacteur ∅ 45).

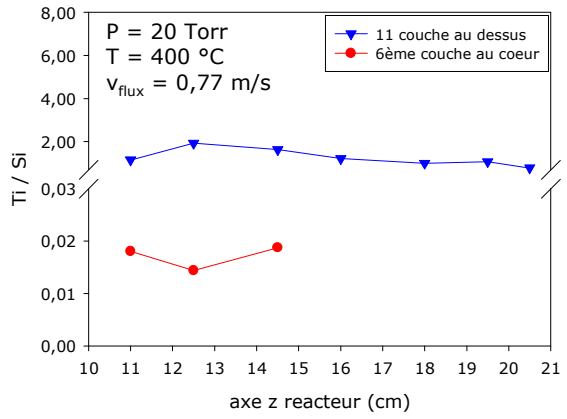
Diamètre des pores (μm)	50 – 100
Longueur des pores (mm)	1,6 (3 feuilles de tissu)
Rapport surface/volume, Sv_0 (m^{-1})	167
Porosité initiale, e_0	90 - 95%
Libre parcours moyen (μm)	0,7 - 13,4
Température (K)	573 – 673
Pression (Torr)	1 - 20
Gradient de température dans le réacteur	< 15 °C
Diffusivité moléculaire ($cm^2.s^{-1}$)	7,3 - 146
Constante pré-exponentielle de réaction, k_0 ($cm^4.mole.s^{-1}$)	$5,3 \times 10^{10}$ - $1,6 \times 10^{12}$
Énergie d'activation, E_A ($kJ.mol^{-1}$)	93 - 126
Module initial de Thiele, φ_0	0,11 – 5,1

La prise de masse des feuilles de tissu peut également être utilisée pour exprimer l'efficacité d'infiltration. Chaque feuille a été pesée avant et après le dépôt de TiO_2 et la prise de masse a été calculée en tenant compte du traitement thermique et la perte de masse initiale due à la pyrolyse de l'apprêt organique présent sur les fibres du tissu à sa livraison (ensimage).

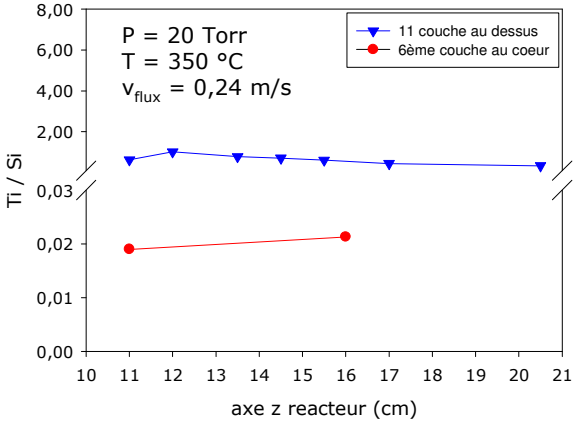
Empilement 11 feuilles

A 400°C sous 20 Torr, pour une fraction molaire faible (76×10^{-6}), le dépôt présente une bonne uniformité dans l'axe du réacteur ∅25 (Figure 4.18a). Par contre, l'infiltration n'atteint pas la 6ème feuille au cœur de l'empilement. Pour tenter d'améliorer l'infiltration, nous avons utilisé le réacteur ∅45 mm (ralentissement du flux gazeux) et abaissé la température de dépôt à 350°C, en gardant la pression à 20 Torr (Figure 4.18b). Le dépôt obtenu dans ces conditions est toujours uniforme dans l'axe du réacteur, mais l'infiltration n'a toujours pas atteint la 6ème feuille. De plus, l'épaisseur n'est pas homogène le long d'un rayon (r) du réacteur : sur une largeur de 20 mm de tissu, l'épaisseur diminue de 50% environ tous les 5 mm (Figure 4.18c).

a)



b)



c)

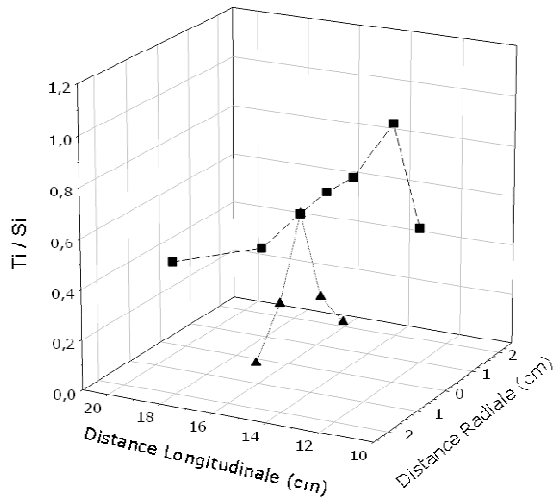


Figure 4.18. Diagrammes d'uniformité et d'infiltration des films déposés sur un substrat constitué de 11 feuilles de tissu de verre micro fibreux empilées.

a) ∅ 25, 400°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$

b) ∅ 45, 350°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$

c) gradient d'épaisseur sur la feuille externe (11ème) ; ∅ 45, 350°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$

Empilements de 3 feuilles

Dans l'objectif de réduire la charge du réacteur, le simple fait de ramener à 3 le nombre de feuilles empilées n'améliore pas l'infiltration dans la 2ème feuille de tissu. Nous avons donc diminué la pression de travail pour favoriser la diffusivité des espèces gazeuses dans la préforme poreuse et diminuer la vitesse de dépôt (voir le paragraphe sur la cinétique de dépôt). Nous avons également utilisé des fractions molaires fortes (1035 et 5000 $\times 10^{-6}$) afin d'assurer une quantité de précurseur suffisante pour recouvrir l'ensemble de la surface de la préforme.

A 400°C, la diminution de pression de 20 à 1 Torr augmente le coefficient de diffusion de 7,3 à 146 $cm^2.s^{-1}$. Nous avons constaté alors l'infiltration de la 2ème feuille de tissu (Figure 4.19). Mais le dépôt présente un gradient d'épaisseur dans l'axe du réacteur, aussi bien dans la partie externe que dans la partie interne du substrat.

Abaisser la température à 300°C et la pression à 1 Torr permet d'améliorer l'infiltration et de diminuer le gradient d'épaisseur : le dépôt de TiO_2 recouvre uniformément les trois feuilles de fibres de verre. L'efficacité d'infiltration s'améliore encore si l'on augmente la fraction molaire (Figure 4.20a). Quand la fraction molaire passe de 260 à 1240 et à 5000 $\times 10^{-6}$, l'efficacité d'infiltration E_{inf} augmente de 0,05 à 0,25 et à 0,9 (± 0,1). Ces mesures sont en accord avec les mesures de prise de masse : la Figure 4.20b montre comment la prise de masse de la 2ème feuille augmente avec la fraction molaire et atteint un palier vers $\chi_{TTIP} = 3000 \times 10^{-6}$. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les mesures cinétiques de la vitesse de dépôt sur des supports plans et avec la détermination de l'ordre de la réaction à basse pression (1 Torr).

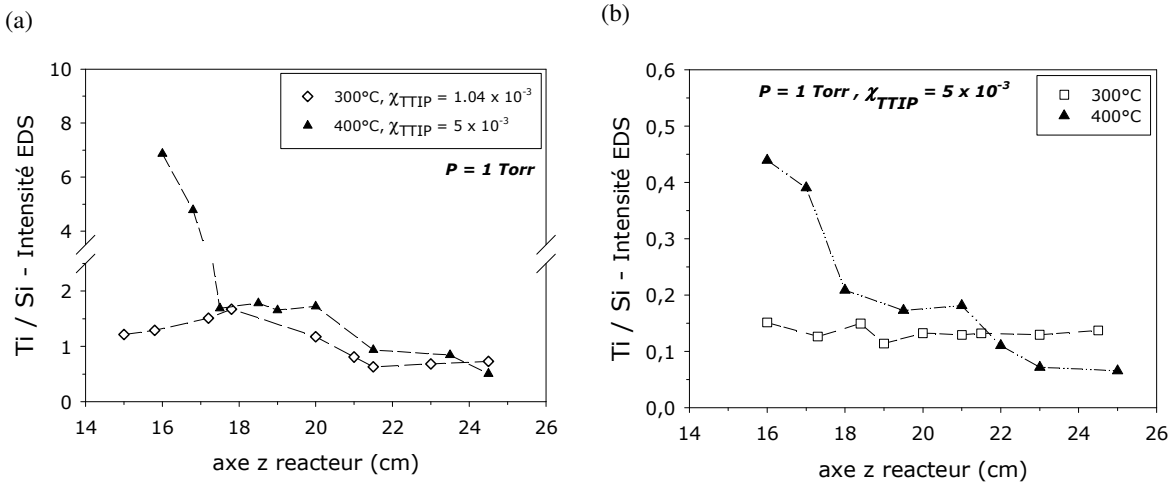


Figure 4.19. Diagrammes d'uniformité de dépôt et d'infiltration des films déposés sur un substrat constitué de 3 feuilles de tissu de verre micro-fibreux empilées : a) 3ème feuille ; b) 2ème feuille.

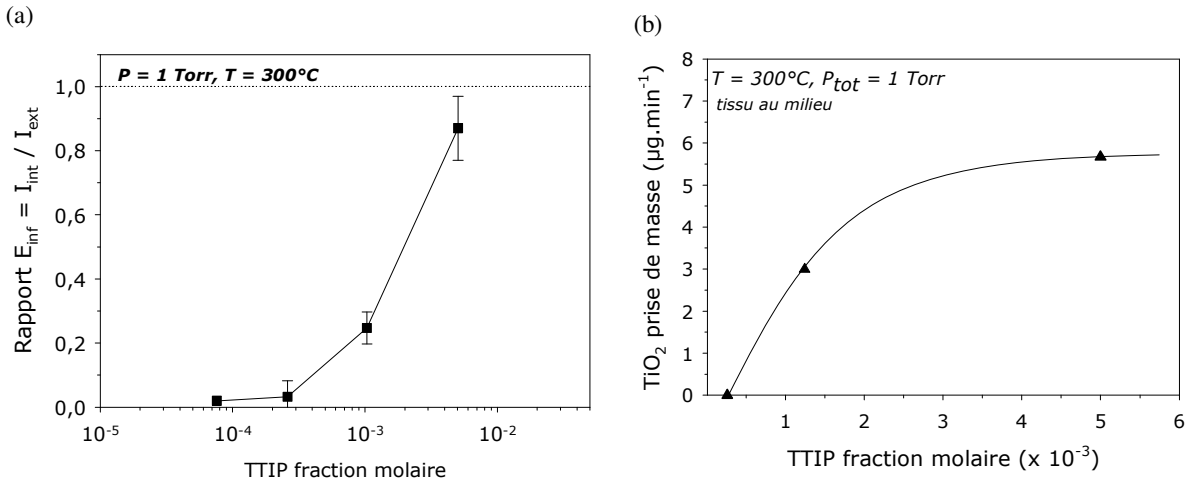


Figure 4.20. a) Corrélation entre l'efficacité d'infiltration E_{inf} et la fraction molaire de TTIP (Eq. 4.15) ; b) Evolution de la prise de masse du tissu au cœur d'un empilement de 3 feuilles en fonction de la fraction molaire de TTIP.

4.8.6. Conclusions sur l'infiltration chimique en phase vapeur à partir de TTIP

Pour illustrer l'effet des conditions opératoires sur l'efficacité d'infiltration et sur l'obtention d'une microstructure optimale pour des applications photocatalytiques, nous avons comparé trois séries d'échantillons (Tableau 4.6).

Un profil assez uniforme d'épaisseur de TiO_2 selon la longueur de la préforme (100 mm) a été obtenu en travaillant à basse température (300°C) et à basse pression. Le module de Thièle (φ_0) est un critère convenable pour prédire l'efficacité d'infiltration. A 400°C, lorsque la pression est abaissée de 20 à 1 Torr, la valeur du module de Thièle diminue brusquement. L'infiltration à l'intérieur de la préforme poreuse est alors effective. En diminuant la température à 300°C (série 2), l'efficacité d'infiltration augmente mais la morphologie compacte des dépôts (gros grains) ne convient pas *a priori* aux applications photocatalytiques.

A 400°C et 20 Torr (série 1), le dépôt a un mode de croissance colonnaire, qui donne une porosité et une surface spécifique élevées. Toutefois, ces conditions opératoires ne permettent pas l'infiltration de la phase vapeur à travers le substrat poreux. Il semble donc y avoir conflit entre les conditions qui permettent une bonne infiltration et celles qui donnent une morphologie a priori favorable à une photocatalyse efficace. Pour conclure davantage, il faut comparer les activités photocatalytiques effectives des différents dépôts.

Pour les trois séries d'échantillons, l'activité photocatalytique a été évaluée en mesurant la vitesse initiale v_0 de décomposition d'une solution aqueuse d'Orange G, normalisée par la masse du photocatalyseur. Pour la série 1, seule la feuille externe de tissu a pu être testée car l'infiltration était trop médiocre pour tester la feuille du milieu. L'échantillon de la série 2 est le plus actif, malgré sa morphologie compacte. On en déduit que l'efficacité d'infiltration et l'uniformité du dépôt conduisent à un nombre supérieur des sites actifs et donc à une surface active plus importante que dans le cas de l'échantillon de la série 1, pourtant plus poreux. L'échantillon de la série 3 présente des caractéristiques intermédiaires et donne une activité photocatalytique intermédiaire.

Tableau 4.6. Comparaison entre les paramètres de la CVI et les caractéristiques principales des échantillons constitués d'un empilement de 3 feuilles de tissu de verre micro fibreux, de dimensions 100 x 20 x 3 mm^3.

Série	1	2	3
Pression (Torr)	20	1	1
Température (°C)	400	300	400
TTIP fraction molaire (10^{-6})	76 – 260	1242 – 5000	5000
Morphologie colonnaire	+++	+	++
Uniformité longitudinale de l'épaisseur	+++	+++	++
Infiltration	+	+++	++
Module de Thiele, φ_0	1,6	0,11	0,2
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	17,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Activité photocatalytique[3] ($nmol.l^{-1}.min^{-1}.mg^{-1}$)	5,2[a]	56[b]	9,8[b]

[a] : tissu extérieur (surface) ; [b] : tissu du milieu

+++ : très bonne; ++ : bonne; + : faible

Ceci nous indique que pour tirer le meilleur profit d'une charge d'un réacteur CVI par ce procédé, il faut privilégier des conditions qui donnent, sur l'ensemble du support, une bonne infiltration et un dépôt uniforme, même si c'est au détriment d'une morphologie colonnaire et poreuse. L'amélioration de la surface spécifique du photocatalyseur déposé uniformément sur microfibres est déjà considérable par rapport au dépôt sur plaques pour envisager la fabrication des produits performants.

[3] Vitesse de décomposition photocatalytique de l'Orange G normalisée par la masse du TiO_2

Tableau 4.7. Recherche Bibliographique de la cinétique de dépôt de TiO2 à partir de précurseur TTIP

Réacteur *	Gaz vecteur (sccm)	T_{TTIP} (°C)	Co-réactif (sccm)	T_d (°C)	P (Torr)	P_{TTIP} (Torr)	vitesse de dépôt (nm/min)	Ordre réaction	Constante k_0 ($cm^4.mole^{-1}.min^{-1}$)	Ea ($kJ.mol^{-1}$)	Réf.
vCW	évacuation 50sccm	-	O_2	250-300	< 0.2	-	n.c	2	-	35 - 150	*[7]*
vCW	-//-	-	-//-	< 250	>0.5	-	n.c	0	-	35	*[7]*
vCW	n.c	42-127	no	300	5	0.005 - 0.7	3.4 - 416	1	n.c	60	*[5]*
vCW	N_2	-	O_2 - excès	350 - 800	760	Cs =2 x 10^{-6} $Kgmol.m^{-3}$	n.c	1	-	137	*[8]*
vHW	N_2 : 30 – 170	40 - 60	-	225 - 440	5	6.4 x 10^{-4}	0.33 – 33	1	4×10^{11}	40 ±15	*[10]*
hHW	N_2	30 - 60	O_2 - 10	390 - 420	0,6 - 4	-	17-48	1	-	99 (N_2) – 131 (O_2)	*[11]*
hHW	N_2 : 50 – 150	50	50 – 250 (O_2)	300 – 350	0,3 – 0,9	-	0,1 – 1,5	-	-	87 $kJ.mol^{-1}$	*[12]*
hHW	N_2 : 10	50	O_2 : 2 sccm	240 – 420	1	0,3	N2 : 2 – 12 O2 : 7 -25	n.c	-	72 (N_2) – 46 (O_2)	*[13]*
PECVD	N_2 : 10	50	O_2 : 2 sccm	160 - 400	1	0,3	58	-	-	27,3 (O_2)	*[13]*
UHV	Non	50-60	Non	323 - 920	5 x 10^{-9}	5 - 80 x 10^{-6}	1 – 7	1	$3,5 \times 10^9$	135	*[4]*
hHW ∅45	N_2 - 15sccm	44	-	300 – 400	1	0,005	0,1 – 23	1	1×10^{14}	126	Ce travail
hHW ∅45	N_2 - 20 sccm	60	-	300 – 400	20	0,02	2 – 37	1	3.1×10^{11}	93	Ce travail
hHW ∅25	N_2 - 20 sccm	25	-	300 – 400	20	0,0015	1,6 – 5,8	1	6.4×10^7	47	Ce travail

***vCW : paroi froide, configuration verticale ; hHW : paroi chaude, horizontal ; UHV :Ultra high Vacuum; Support : Si**

Annexe Chapitre IV

1. Diffusion et écoulement dans le réacteur LPCVD à mur chaud

Dans un milieu poreux, le gaz est transporté par diffusion ordinaire, par diffusion de Knudsen, et par transport visqueux. En I-CVI le transport visqueux est généralement peu important et le transport des gaz se fait essentiellement par diffusion. Localement, la diffusion ordinaire se déroule exactement comme en milieu libre ; à l'échelle du milieu poreux, elle est affectée par les caractéristiques géométriques spécifiques de ce milieu (porosité et tortuosité). La diffusion de Knudsen résulte des chocs des molécules de gaz sur les parois des pores. Elle est d'autant plus importante que le diamètre des pores est faible.

Le nombre de Knudsen (Kn) permet de savoir si la diffusion ordinaire est prépondérante (Kn< 0,02) ou si c'est la diffusion de Knudsen (Kn > 50) :

$$Kn = \lambda / d_p$$

où λ est le libre parcours moyen et d_p le diamètre des pores.

Dans notre étude le diamètre des pores est considéré entre 50 et 100 micromètres. Les valeurs du rapport *Kn* sont entre 0,1 et 0,2. Nous sommes donc amenés à considérer seulement la diffusion ordinaire.

Théorie de la diffusion ordinaire pour les gaz de faible densité

Selon la théorie cinétique, les molécules de gaz purs sont considérées comme des sphères rigides, dans lesquelles les gradients de la température, de la pression et de la vitesse sont petits. À partir de cette théorie, il est possible de déterminer des paramètres comme la vitesse moyenne des molécules (1), la fréquence de collision par unité de surface (2) et le libre parcours moyen (3) d'une molécule du gaz vecteur ou bien du précurseur organométallique.

$$\overline{u} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \qquad (1)$$

$$Z = \frac{1}{4} n \overline{u} \qquad (2)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_A^2 n} \qquad (3)$$

k_B, constante de Boltzmann = 1.38066×10^{-23} J / K

m_A, masse d'une molécule $= M_A / \tilde{N}$ (Kg / molécule)

M_A, masse molaire de A

$\tilde{N}$, nombre d'Avogadro = 6.02214×10^{26} (mol / Kg-mole)

n, concentration des molécules (mol / m^3)

d_A : diamètre moyen de la molécule A (m)

La théorie cinétique nous permet de déterminer le coefficient de diffusion D_{AB} pour les mélanges des gaz binaires et idéaux (non-polaires) (4).

$$D_{AB} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{k_B T}{\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)}\frac{1}{\pi\left[\frac{1}{2}(d_A+d_B)\right]^2}\frac{1}{n} \qquad (4)$$

Afin d'obtenir l'expression du coefficient D_{AB} pour les gaz réels nous utilisons l'expression de Chapman – Enskog (5) *[14]*.

$$cD_{AB} = 2.2646\times10^{-5}\frac{\sqrt{T\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}}{\sigma_{AB}^2\Omega_{D,AB}} \qquad (5)$$

Selon l'approximation de la loi des gaz parfaits, la concentration est $c = P/RT$ et l'équation 5 devient:

$$D_{AB} = 0.0018583\frac{\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{D,AB}} \qquad (6)$$

où $\Omega_{D,AB}$ est sans dimensions et est fonction de la température et du potentiel intermoléculaire (φ) entre la molécule A et B. Le potentiel intermoléculaire (Lennard-Jones) est donné par l'équation:

$$\phi_{AB}(r) = 4\varepsilon_{AB}\left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{6}\right] \qquad (7)$$

D_{AB} : coefficient de diffusion binaire, (cm^2/sec)
T : température, (K)
P : pression, (atm)
σ_{AB} : paramètre de force intermoléculaire (Å), modèle Lennard-Jones
ε_{AB} : paramètre modèle Lennard-Jones
$\Omega_{D,AB}$: intégral de collision ; fonction de $k_B T/\varepsilon_{AB}$

Nous pouvons estimer de façon très satisfaisante les deux paramètres du modèle Lennard-Jones par les équations 8 et 9 :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A+\sigma_B) \quad (8)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A\varepsilon_B} \qquad (9)$$

Les valeurs des paramètres σ et ε pour le système azote – TTIP ont été recherchées dans la littérature afin de déterminer le coefficient de diffusion *[14]*, *[8]*.

$\sigma_A = 3{,}681$ Å pour N_2

$\sigma_B = 8{,}13$ Å pour TTIP

$\varepsilon_A / k_B = 91{,}5K$ pour N_2

$\varepsilon_B / k_B = 589K$ pour TTIP

Donc :

$\sigma_{AB} = 5{,}91$ Å

et

$\varepsilon_{AB} / k_B = 232{,}15K$ pour le mélange dilué TTIP et N_2.

Pour chaque valeur de $\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}}$ calculée, nous déterminons la valeur de $\Omega_{D,AB}$ à partir du tableau 1. *[15]*

T(K)	$\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}}$	$\Omega_{D,AB}$	**D_{AB} (cm^2 / s) (p=1 Torr)**
523	2,3	1,026	93,5
573	2,5	1,000	110,1
623	2,7	0,977	127,7
673	2,9	0,958	146,2
723	3,1	0,941	165,8
773	3,3	0,926	186,2
823	3,5	0,912	207,7
873	3,8	0,894	231,4

Tableau 1. Calcul du coefficient de diffusion binaire N_2 - TTIP

La variation du coefficient de diffusion D_{AB} en fonction de la pression et de la température est illustrée à la Figure 1, annexe IV. D_{AB} augmente avec la diminution de la pression et à un degré moindre avec l'augmentation de la température comme le montre l'équation 6. Pour favoriser donc la diffusion des espèces gazeuses à travers le support poreux nous devons travailler à basse pression.

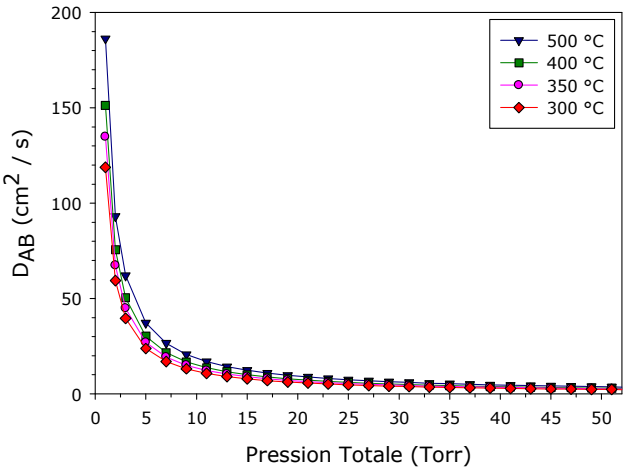


Figure 1. Variation du coefficient de diffusion binaire D_{AB} (N_2-TTIP) en fonction de la pression et de la température.

2. Écoulement de la phase gazeuse dans le réacteur LPCVD conventionnel

L'optimisation de l'uniformité d'épaisseur était nécessaire pour le traitement des objets de grandes dimensions, nous nous sommes intéressés à la nature de l'écoulement.

Considérons un réacteur horizontal à mur chaud de géométrie cylindrique de longueur L et rayon R. Dans le réacteur, le profil de la température peut se diviser en trois zones (voir schéma modifié à la partie expérimentale, chapitre II) :

I. La longueur L_1 comprend l'intervalle dans lequel le flux gazeux est arrivé à la température de consigne et le flux est régulier. Dans la configuration de réacteur utilisée dans cette étude, cette longueur est 11 à 16 cm.
II. La distance L_2 est le plateau de température (zone isotherme). Sa longueur est 14 cm (entre la cote 16 – 30 cm du réacteur). C'est dans cet intervalle qu'ont été placés les échantillons pour les expériences de dépôt et qu'on a effectué les calculs d'écoulement.
III. La distance L_3 qui marque la fin du plateau isotherme et commence à 30 cm de l'entrée du réacteur pour s'étendre sur 10 cm de longueur. Dans cet intervalle, la température du réacteur diminue brusquement.

- *Calcul du nombre de Re*

Le nombre de Reynolds a été calculé en considérant que le gaz d'azote. En tenant compte de la dilution du précurseur TTIP dans la phase gazeuse, (10^{-3} – 10^{-4}), l'erreur qui intervient à la valeur de *Re* n'est pas significative. Ce nombre peut nous informer sur le type du flux gazeux dans le réacteur. Il représente le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses ou le rapport (qualitatif) du transfert par convection et le transfert par diffusion de la quantité de mouvement (équation 10). Pour le flux gazeux dans un réacteur cylindrique de diamètre *D (cm)* le nombre de Reynolds est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Re = \rho . V . D / \mu \qquad (10)$$

ρ : la masse volumique du fluide [$g.cm^{-3}$],
μ : la viscosité dynamique du fluide [Pa.s], et
V: la vitesse du fluide [$m.s^{-1}$]

En utilisant le réacteur de diamètre interne de ∅45 et un débit total constant des gaz Q_{tot} = 595 sccm nous pouvons calculer l'évolution du nombre Reynolds avec la vitesse du flux. Pour des valeurs faibles de *Re* (< 1000), le flux peut être considéré laminaire. Ce type de flux doit être appliqué pour des expériences d'infiltration afin d'assurer l'uniformité de balayage au travers du support. Dans les conditions d'élaboration utilisées, le nombre Reynolds reste très faible : 4,4 – 5,8 pour (400°C et 300°C respectivement).

3. Formules de calcul des paramètres du Tableau 4.3

a. La vitesse de croissance est calculée en divisant l'épaisseur de la couche de TiO_2 sur des fibres de verre par la durée du dépôt.
b. La concentration initiale est calculée en appliquant la formule suivante :

$$C_{TTIP} = P_{TTIP} / RT \quad (11)$$

$$\text{avec } P_{TTIP} = \chi_{TTIP} \times P_{tot} \quad (12)$$

c. Le rapport des concentrations entre l'extérieur et l'intérieur de la préforme est donné par la formule :

$$C / C_{int} = 1 / \cosh(\varphi_0) \quad (13)$$

d. Le rapport initial surface / volume a été calculé à partir de l'équation suivante *[9]*

$$S_{v0} = 2 (1- \varepsilon_0) / r_0 \qquad (14)$$

ε_0 est la porosité initiale de la préforme et r_0 le rayon initial de la fibre.

La formule qui donne l'évolution de la surface sur volume en fonction de la porosité de la préforme est la suivante :

$$S_v = 2 \times (\varepsilon/\varepsilon_0) \times [(1 - \varepsilon_0) / r_0)] \times \{1- [(\varepsilon_0/(1-\varepsilon_0)] \times \ln(\varepsilon/\varepsilon_0) \} \qquad (15)$$

e. Le volume molaire est égal à $V_M = 20\ cm^3.mol^{-1}$

Références

[1] S.-I. Cho, S. H. Moon, C.-H. Chung, *Journal de Physique IV* 2001, *11*, Pr3.

[2] C. P. Fictorie, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1994, *12*, 1108.

[3] G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Guerra, M. Porchia, *Chem. Vap. Deposition XIV, EUROCVD 11* 1997, *Electrochem. Soc. Proc. Volume, PV 1997-25*, 660.

[4] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 5220.

[5] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *J. Electrochem. Soc.* 1990, *137*, 1206

[6] Q. Zhang, G. L. Griffin, *Thin Solid Films* 1995, *263*, 65.

[7] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *J. Electrochem. Soc.* 1990, *137*, 814.

[8] S. A. Gokoglu, G. D. Stewart, J. Collins, D. E. Rosner, *National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C. 20546-0001* 1994.

[9] H.-C. Chang, T. F. Morse, B. W. Sheldon, *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, *80*, 1805.

[10] J. Zhang, A. G. Taylor, J. M. Fernandez, B. A. Joyce, A. R. Turner, M. E. Pemble, *Journal of Crystal Growth* 1995, *150*, 1015.

[11] R. G. Giovanni A. Battiston, Marina Porchia, Andrea Gasparotto,, *Chemical Vapor Deposition* 1999, *5*, 13.

[12] N. Rausch, E. P. Burte, *J. Electrochem. Soc.* 1993, *140*, 145.

[13] K.-H. Ahn, Y.-B. Park, D.-W. Park, *Surface and Coatings Technology* 2002, *171*, 198.

[14] R. B. Bird, Edwin N. Lightfoot, W. E. Stewart, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Madison, Wisconsin 1960.

[15] J.O Hirschfelder, R.B Bird, E. L. Spotz, *Chem. Revs* 1949, *44*, 205.

Chapitre V : Propriétés photocatalytiques en solution et en phase gazeuse de films de TiO_2

Chapitre V : Propriétés photocatalytiques en solution et en phase gazeuse de films de TiO_2

5.1. Choix de molécules modèles de polluant

Le test photocatalytique en solution aqueuse utilisé au CIRIMAT consistait à suivre la décoloration de molécules d'orange G (OG) et de bleu de méthylène (BM). Ces molécules ont été choisies pour les raisons suivantes :

a. la diminution de la concentration de ces molécules est facile à suivre par photocolorimétrie ;
b. l'orange G est une molécule complexe (amine aromatique) donc difficile à dégrader. C'est un colorant industriel que l'on retrouve dans certains effluents liquides ;
c. le bleu de méthylène a été utilisé dans une démarche de standardisation du test photocatalytique du CIRIMAT car c'est la molécule déjà proposé comme modèle dans le test standardisé *[1]*.

Le test photocatalytique en solution aqueuse effectué à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) consiste à suivre la décomposition photocatalytique de molécules d'acide malique et d'imazapyr par HPLC-UV. L'acide malique a été choisi comme une molécule représentative des produits intermédiaires d'oxydation identifiés dans le procédé de dégradation de nombreux composés organiques. L'imazapyr est un herbicide utilisé dans le passé pour le contrôle de la végétation des forêts. Fabriqué par American Cyanamid Co, il était vendu sous les noms de Arsenal, Chopper et Assault. Son utilisation a posé des problèmes de contamination du sol et des eaux souterraines. En France son utilisation est interdite depuis 2002 mais il est très persistent dans le sol.

Le toluène fait partie des polluants nocifs COV émis au milieu domestique et industriel. Bien que très utilisé, il est classé composé organique volatil (COV) par l'agence de protection d'environnement des Etats – Unis (USEPA) et il est soumis à une réglementation concernant ses émissions. Les sources principales d'émission de toluène dans le bâtiment sont les produits ménagers ou la fumée de cigarette. Il est largement utilisé comme solvant pour les peintures, les adhésifs, les encres, les vernis et les produits d'entretien. Les gaz d'échappement des automobiles sont la source principale de toluène dans l'air atmosphérique. Le niveau de concentration du toluène dans l'air atmosphérique rural, urbain et en intérieur a été trouvé égal à 1,3, 10,8 et 31,5 microgrammes par m^3, respectivement[1].

5.2. Évaluation de l'efficacité : vitesse de décomposition v_0

Nous cherchons à exprimer l'efficacité du matériau en termes de rapidité à oxyder une molécule. La plupart des études utilisent les courbes cinétiques obtenues en mesurant la variation de la concentration du polluant en fonction du temps d'irradiation, $C = f(t)$. La majorité des polluants

[1] (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Toluene (Update). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1994)

organiques utilisés sont des molécules assez complexes (colorants) et leur destruction photocatalytique génère des sous-produits intermédiaires qui, lorsque leur concentration devient importante, s'adsorbent sur le photocatalyseur et entrent ainsi en compétition avec les molécules du polluant. La cinétique s'en trouve perturbée. Pour cette raison, il est recommandé, pour des tests comparatifs, de s'en tenir à la mesure de la vitesse initiale de la décomposition, v_0. C'est ce que nous avons fait en traçant la courbe $C = f(t)$ pendant les 30 premières minutes et en mesurant sa pente à l'origine. Bien entendu, la vitesse initiale v_0 n'est qu'un critère de comparaison. Pour évaluer le processus dans sa globalité, il faut également tenir compte des courbes de cinétique qui décrivent le procédé global (suivi du polluant initial et de tous les sous-produits).

5.3. Effet des paramètres physico-chimiques sur la vitesse de dégradation

Dans un procédé à la fois classique (catalyse hétérogène) et en même temps complexe (photocatalyse), un grand nombre des paramètres influencent la vitesse de dégradation des polluants. La performance photocatalytique est fortement liée aux paramètres suivants : i) la concentration initiale C_0 du polluant *[2]*, ii) le flux des photons exprimé par l'intensité d'irradiation I ($mW.cm^{-2}$), iii) la longueur d'onde λ (nm) de la source lumineuse (UVA, UVB ou UVC) *[3]*, iv) la température de réaction T (°C), v) l'humidité relative HR (%) et vi) l'addition de gaz réactifs (vapeur d'eau, oxygène), vii) la configuration du réacteur *[4]*.

En travaillant dans le réacteur décrit au chapitre 2, avec des conditions opératoires stables [température, intensité de photons, humidité relative et sans gaz réactif (H_2O, O_2)] nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse d'oxydation photocatalytique (OPC) des films de TiO_2.

5.3.1. Effet de la concentration initiale C_0

La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système, avec la vitesse *v* proportionnelle à la quantité θ adsorbée par gramme de catalyseur :

$$v = k\theta = k\,[KC / (1+KC)] \qquad (5.1).$$

Pour les concentrations faibles ($C < 10^{-3}$ M), KC est << 1 et la réaction est du premier ordre, tandis que pour les concentrations $> 5 \times 10^{-3}$ M, (KC>>1), le vitesse de réaction est maximale et d'ordre 0 (Figure 5.2).

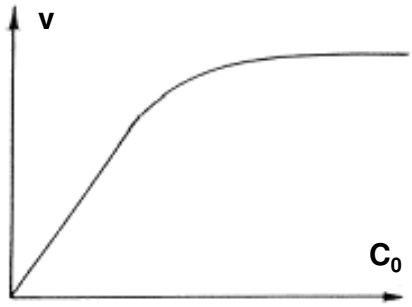


Figure 5.2. Influence de la concentration initiale de réactif sur la vitesse v.

L'effet de la concentration initiale en orange G, en bleu de méthylène, en acide malique ou en imazapyr sur la vitesse de réaction photocatalytique a été étudiée par plusieurs auteurs *[5]*, *[6]*, *[7]*, *[8]*. Ces travaux concernent surtout des photocatalyseurs pulvérulents (P25 - Degussa) en suspension dans la solution. Pour une charge de catalyseur donnée, la variation de la concentration du polluant dans la solution en fonction du temps permet de déterminer la constante d'adsorption *K* et la constante de réaction *k*. Ainsi est-il possible de connaître le mécanisme et l'ordre de la réaction hétérogène.

Lacheb *et al. [5]* ont remarqué pour l'orange G un palier de vitesse à 3,05 $\mu mol.l^{-1}.min^{-1}$ pour une concentration de 84,2 $\mu mol.l^{-1}$ et une charge de catalyseur de 375 mg dans une configuration de réacteur batch sous agitation (V = 0,75 l). Pour le bleu de méthylène, avec la même configuration et la même charge de TiO_2, le palier se situe à 3,5 $\mu mol.l^{-1}min^{-1}$.

Dans notre étude, nous avons utilisé les colorants OG et BM à des concentrations faibles, de l'ordre de 10^{-5} $mol.l^{-1}$. Pour les expériences effectuées à IRCELYON, les concentrations en acide malique et en imazapyr étaient de 20 et 50 ppm respectivement et se situaient entre 30 et 120 ppm pour le toluène.

5.3.2. Effet de l'intensité d'irradiation

La vitesse de la réaction *v* est proportionnelle au flux de radiation ϕ (Figure 5.3). Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme de réaction. L'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond au domaine où *v* est proportionnel à ϕ *[9]*.

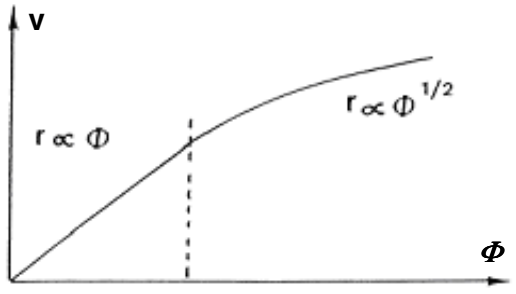


Figure 3. Influence du flux de radiation ϕ sur la vitesse *v*.

Pour nos expériences avec OG et BM, nous avons utilisé une intensité de l'ordre de 1,05 $mW.cm^{-2}$ afin de simuler l'intensité de photons UVA du spectre solaire sur la surface de la terre. Pour les tests sur l'imazapyr, l'acide malique et le toluène, l'intensité utilisée était 14,1 $mW.cm^{-2}$.

5.3.3. Effet de la température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La véritable énergie d'activation E_t est nulle, tandis que l'énergie apparente d'activation E_a est de l'ordre de quelques kJ/mol à température modérée (20 °C ≤ T ≤ 80 °C). Aux températures très basses (-40 °C ≤ T ≤ 0 °C), l'activité diminue et l'énergie apparente d'activation E_a augmente (Figure 5.4). À l'opposé, quand la température dépasse 80 °C, l'adsorption exothermique du réactif A est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante de la vitesse. L'activité diminue et l'énergie apparente d'activation devient négative et tend vers l'énergie d'adsorption Q_a.

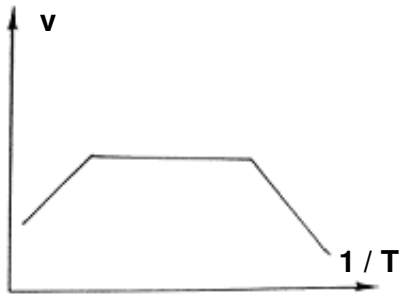


Figure 5.4. Influence de la température sur la vitesse *v*.

La température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C. Dans ce domaine, l'augmentation de la température active la décomposition photocatalytique. Par exemple, une augmentation de la température de 12 à 57°C accroît la vitesse de décomposition du 4-chlorophénol *[10]*. A basse ou à haute température, la vitesse de réaction diminue. C'est pourquoi les dispositifs solaires qui emploient des concentrateurs de lumière doivent être refroidis. Dans notre étude, la température de réaction a été 30 ± 5°C et a été maintenue constante à l'aide d'un système de refroidissement.

5.3.4. Effet de la masse (épaisseur) du photocatalyseur TiO_2

Les vitesses initiales de réaction sont directement proportionnelles à la masse *m* du catalyseur (Figure 5.5). Au-dessus d'une certaine valeur de *m*, les vitesses de réaction atteignent un plateau. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle primordial. Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules – c'est-à-dire toute la surface exposée – sont totalement illuminées. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction atteint un palier supérieur à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par perte de lumière par diffusion.

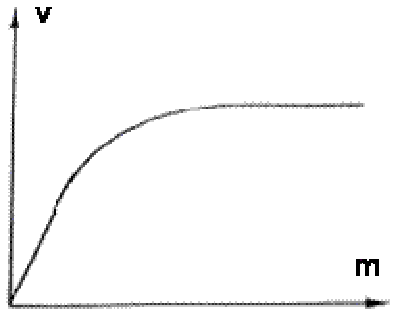


Figure 5.5. Influence de la masse du photocatalyseur sur la vitesse *v*.

Pour les photocatalyseurs supportés, élaborés par LPCVD, une relation similaire existe entre la vitesse de réaction (ou la constante *k* de la réaction) et l'épaisseur du film de photocatalyseur *[11]*, *[12]*. L'épaisseur optimale (500 nm *[11]* ou 3-5 microns *[12]* du photocatalyseur anatase dépend exclusivement des caractéristiques microstructurales du film : taille des cristallites, cristallinité, porosité. Pour des applications photocatalytiques, nous devrons donc déterminer cette épaisseur optimale.

5.4. Résultats des tests photocatalytiques en solution

5.4.1. Dépôts sur substrats de verre plans

L'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 déposées sur des plaques de verre borosilicaté a été étudiée en suivant la réaction d'oxydation photocatalytique (OPC) de l'acide malique, de l'imazapyr, du bleu de méthylène et de l'orange G. Le verre utilisé est à faible teneur en sodium pour éviter la contamination du film de TiO_2, par les ions Na^+. Ce « dopage » de TiO_2 peut créer des sites de recombinaison des paires électron-trou, et ainsi inhiber la réaction photocatalytique *[13]*.

Les photocatalyseurs supportés sur verre borosilicaté ont été élaborés à 400°C, 20 Torr, avec des fractions molaires de TTIP variables. La température de 400°C a été choisie parce qu'elle donne des dépôts de morphologie colonnaire, *a priori* favorable aux applications photocatalytiques (Figures 3.1b 3.2). La porosité est forte et peut atteindre 38% pour une épaisseur de 1 µm. Déposer au-delà de 400°C, par exemple à 450°C, diminue la cristallinité du dépôt, probablement à cause du ramollissement de la surface du verre. Une fraction molaire forte (1035×10^{-6}), et une faible (76×10^{-6}) ont été utilisées pour étudier leur influence sur la taille de cristallites, la largeur des colonnes et la porosité. La pression de 20 Torr donne une couche uniforme et homogène.

5.4.1.1. Effet de l'épaisseur du film de TiO_2

La Figure 5.6 présente la variation de la vitesse initiale d'OPC, v_0 ($nmol.l^{-1}.min^{-1}$), de l'acide malique et de l'imazapyr en fonction de l'épaisseur de la couche. Les échantillons ont été préparés en utilisant une fraction molaire de précurseur de l'ordre de 76×10^{-6}. Seule exception, l'échantillon épais de 2500 nm a été préparé avec $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$, afin de limiter la durée de la manipulation.

La vitesse initiale v_0 de dégradation des deux molécules augmente linéairement avec l'épaisseur du dépôt, jusqu'à une épaisseur critique de 750-1000 nm, puis atteint un palier. Ce palier est à 158

nmol.l^{-1}.min^{-1} pour l'imazapyr et à 4550 nmol.l^{-1}.min^{-1} pour l'acide malique. Utilisant la dégradation du bleu de méthylène, Jung *et al.[12]* expriment l'efficacité photocatalytique de films de TiO_2, élaborés par LPMOCVD par une corrélation entre la constante de vitesse k (min^{-1}) avec l'épaisseur du film. Ils observent un palier d'activité photocatalytique à partir d'une épaisseur entre 3 et 5 µm de TiO_2. Justicia *et al. [11]*, étudiant également la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, constatent un palier de la vitesse de dégradation (ppm.cm^{-2}.min^{-1}) à partir d'une épaisseur de 500 nm environ, toujours avec des films préparés par LPCVD.

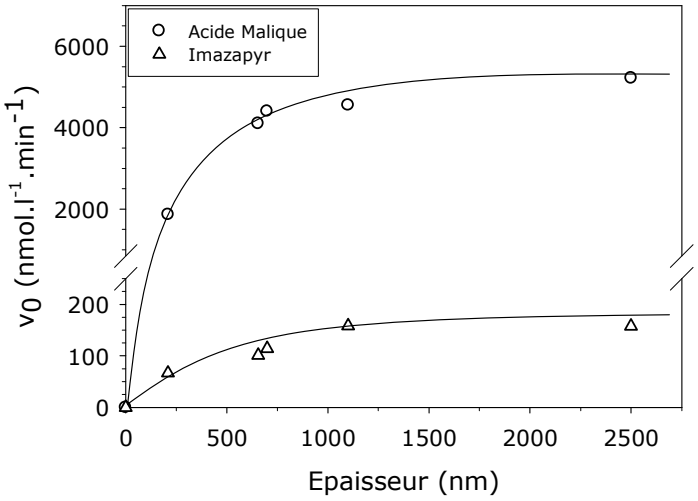


Figure 5.6. Variation de la vitesse initiale de décomposition, v_0, en fonction de l'épaisseur du films de TiO_2 déposé sur plaque de verre borosilicaté (32 × 32 mm^2). Films élaborés à 400°C, 20 Torr, χ_{TTIP} = 76 $\times 10^{-6}$ sauf l'échantillon d'épaisseur 2500 nm : χ_{TTIP} = 260 $\times 10^{-6}$

Guillard *et al. [8]* ont corrélé v_0 avec l'épaisseur de couches minces élaborées par sol-gel et par PECVD, en travaillant avec l'acide malique. Avec les couches préparées par PECVD, v_0 augmente linéairement avec l'épaisseur, atteint un maximum pour une épaisseur de 520 nm au-delà de laquelle elle diminue brutalement. Avec les couches élaborées par sol-gel, ils constatent aussi que la vitesse initiale de dégradation augmente linéairement avec l'épaisseur mais sans atteindre de palier, du moins jusqu'à 1 µm, épaisseur limite dans leur étude.

Pour expliquer cette limitation de réaction, les caractéristiques intrinsèques du matériau (microstructure, porosité, coefficient d'absorption à 365 nm) doivent être prises en compte. Nous avons donc fait varier ces caractéristiques en faisant varier la fraction molaire de TTIP.

5.4.1.2. Effet des caractéristiques microstructurales sur v_0

L'activité photocatalytique des couches minces préparées à 400°C, 20 Torr a été testée sur des solutions d'orange G avec pour objectif la détermination de la microstructure la plus efficace sur l'activité photocatalytique.

La Figure 5.7 présente la vitesse initiale d'OPC de l'orange G en fonction de l'épaisseur des films élaborés avec différentes fractions molaires : 76, 146, 260 et 1035 $\times 10^{-6}$. On distingue trois domaines suivant l'épaisseur. Pour des épaisseurs inférieures à 750 nm environ, la vitesse initiale v_0 augmente rapidement avec l'épaisseur. De plus, à épaisseur égale, v_0 paraît augmenter avec la fraction molaire. Entre 750 et 1250 nm, v_0 semble se stabiliser autour de 39 nmol.l^{-1}.min^{-1}, quelle que soit la fraction molaire. Quand l'épaisseur dépasse 1250 nm, l'évolution de v_0 dépend de la fraction molaire : pour

χ_{TTIP} = 76 $\times 10^{-6}$, v_0 continue d'augmenter ; pour χ_{TTIP} = 260 $\times 10^{-6}$, v_0 se stabilise autour de 40-46 $nmol^{-1}.min^{-1}$; pour χ_{TTIP} = 1035 $\times 10^{-6}$, v_0 diminue.

Afin de déterminer la microstructure optimale pour les applications photocatalytiques, il est nécessaire de comparer des échantillons d'épaisseur identique. Cela est possible par comparaison du niveau de saturation de v_0 par rapport à l'épaisseur.

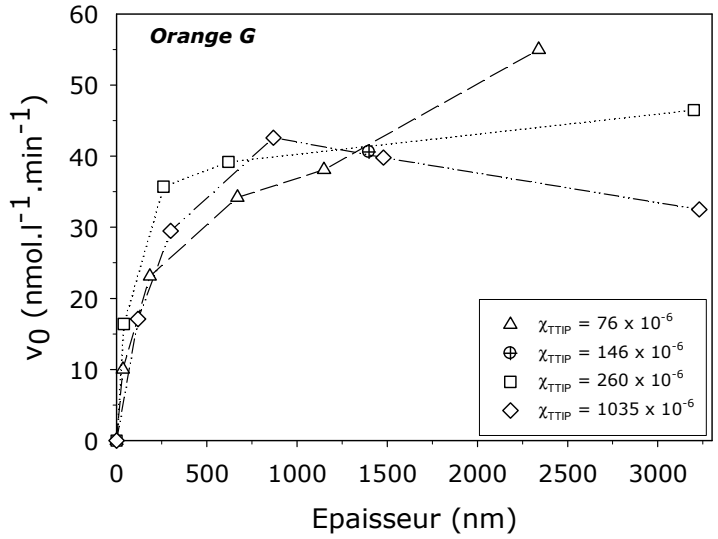


Figure 5.7. Variation de v_0 en fonction de l'épaisseur des films de TiO_2 déposés sur plaque de verre borosilicaté.
Films (20 × 20 mm^2) élaborés à 400°C, 20 Torr, χ_{TTIP} = 76, 146, 260 et 1035 $\times 10^{-6}$.

D'après la Figure 5.7, la meilleure microstructure serait celle des échantillons élaborés avec la plus faible des fractions molaires utilisées (76 $\times 10^{-6}$). La vitesse initiale de décoloration de l'orange G continue d'augmenter avec l'épaisseur au-delà de 1500 nm, le palier de saturation se situant au-delà de 2000 nm. Avec une fraction molaire aussi faible que 76 $\times 10^{-6}$, le temps de dépôt nécessaire à la croissance de films épais devient très long. C'est pourquoi il ne nous a pas été possible, avec cette fraction molaire, d'aller au-delà de 2000 nm. Dans le Tableau 5.1, la comparaison des caractéristiques microstructurales et optiques de l'échantillon 4 à celles des échantillons 5 et 6 conduit à relier la performance supérieure de l'échantillon 4 à la petite taille des grains, qui limite les recombinaisons électron-trou.

La stabilisation de la vitesse de réaction au-delà de 1500 nm pour l'échantillon 5 élaboré avec une fraction molaire modérée (260 $\times 10^{-6}$) est cohérente avec les observations sur l'évolution microstructurale des films en fonction de leur épaisseur. La porosité se stabilise autour de 40%. La taille des grains (TGS) se stabilise également, autour de 160 nm. La texture dominante du film est (220) et elle n'évolue plus. L'absorption de photons à λ = 365 nm se sature à 94%. Les grains sont plus gros (160 nm) que dans le cas précédent, ce qui peut conduire à un taux plus élevé de recombinaisons e^-/h^+ et donc à une photo réactivité moindre.

Pour l'échantillon 6, élaborée avec la fraction molaire 1035 $\times 10^{-6}$, la diminution de v_0 au-delà de 1500 nm peut-être attribuée à la diminution progressive de la porosité ouverte de la couche (Figure 3.9). La diminution de la porosité totale à 36% indique que les parois des colonnes de l'échantillon 6 se sont rejointes pendant la croissance du film, fermant ainsi la porosité ouverte et réduisant donc considérablement l'accès des molécules de polluants à la surface interne du catalyseur.

Tableau 5.1. Caractéristiques microstructurales et optiques et propriétés photocatalytiques des films de TiO_2. Comparaison de deux séries : épaisseurs faibles (210 – 350 nm) et épaisseurs fortes (2340 – 3230 nm)

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Epaisseur (nm)	**210**	**260**	**350**	**2340**	**3200**	**3230**
Fraction molaire TTIP (10^{-6})	76	260	1035	76	260	1035
Taille des grains (SGS) (nm)	28	30	95	125	160	225
Porosité (%)	19	21	19	40	40	36
Texture	(112)	Non	Non	(220)[a]	(220)[a]	(220)
Absorption UV à 365 nm (%)	25	34	68	95	94	91
Profondeur de pénétration des *hv* (nm)	462	337	197	380	421	515
v_0 (nmol.l^{-1}.min^{-1}) pour l'orange G	24	35	28	55	46	33

[a)] Echantillons dont la texture comprend une partie d'épaisseur entre 400 and 1300 nm de mélange des orientations (220) et (112).

5.4.1.3. Effet de la nature chimique du polluant

L'activité photocatalytique des échantillons a été étudiée comparativement sur trois molécules différentes : l'acide malique, l'imazapyr et l'orange G. Les diagrammes expérimentaux des Figures 5.6 (acide malique, imazapyr) et 5.7 (orange G) montrent que les trois molécules ont des vitesses initiales de dégradation différentes. Pour faire une comparaison valide de ces vitesses, il faut les normaliser en tenant compte de la masse du catalyseur et du flux d'irradiation. En comparant des échantillons d'épaisseur et de porosité identiques, la masse du catalyseur supporté est proportionnelle à la surface du support.

Le Tableau 5.2 présente les vitesses de dégradation initiales normalisées de films d'épaisseur 1100–1150 nm, de porosité voisine de 38%, préparés avec une fraction molaire faible (76×10^{-6}). Les valeurs de v_0 sont normalisées par rapport à la surface de l'échantillon mais pas corrigé du flux d'irradiation. En tenant compte de la forte puissance d'irradiation, il apparaît clairement que les films sont beaucoup plus efficaces pour la dégradation photocatalytique de l'acide malique que des deux autres composés. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'acide malique est la plus simple de trois molécules testées et donc celle dont la dégradation génère le moins de molécules intermédiaires.

Tableau 5.2. Efficacité de l'activité photocatalytique sur divers polluants d'une couche mince de TiO_2 déposée sur substrat de verre borosilicaté : exemple d'un film d'épaisseur 1150 nm [a].

	Orange G	**Acide Malique**	**Imazapyr**
v_0 (nmol.l^{-1}.min^{-1})	38,1	4550	158,6
Surface du film (cm^2)	4	10,2	10,2
Activité normalisée (nmol.l^{-1}.min^{-1} cm^{-2})	9,5	446	15,5
K (min^{-1})	0,005	-	-
$t_{1/2}$ (min) ([b])	138	-	-
I (mW.cm^{-2})	1,05	14,1	14,1

(a) Conditions d'élaboration 400°C, 20 Torr, 76×10^{-6} TTIP

(b) Temps de mi-vie (« Half Life time »)

5.4.2. Dépôts sur substrats poreux de microfibres

5.4.2.1. Effet de l'épaisseur du dépôt (microfibres de silice fondue enchevêtrées)

Nous avons caractérisé l'activité photocatalytique des films de TiO_2 supportés sur des microfibres de silice fondue (quartz). Ce type de support est plutôt destiné aux applications de traitement de l'air. Toutefois, l'utilisation de l'Orange G comme une molécule modèle en solution aqueuse peut servir à mettre en évidence l'effet des caractéristiques microstructurales sur l'efficacité photocatalytique du système matériau-support.

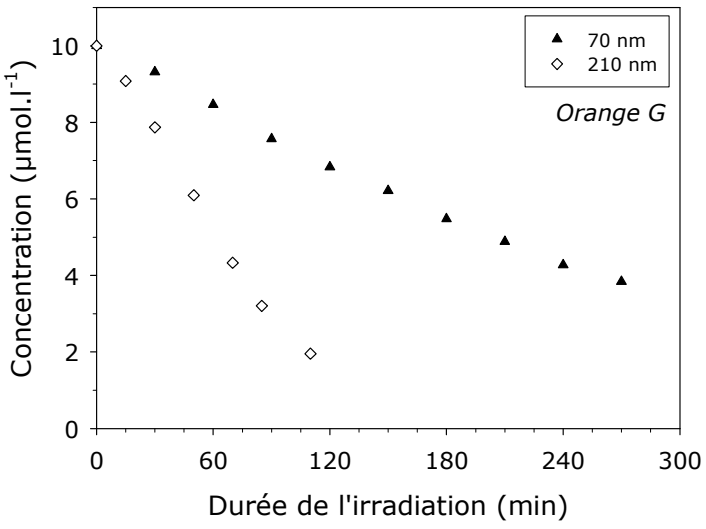


Figure 5.8. Courbes cinétiques de la décoloration d'une solution aqueuse d'orange G par deux dépôts d'épaisseurs différentes sur micro fibres de quartz (350°C, 20 Torr, $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$; temps de dépôts : 100 et 300 min).

L'effet de l'épaisseur du film de TiO_2 sur l'activité photocatalytique a été caractérisé. Nous avons élaboré deux dépôts à 350°C, 20 Torr avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$, pendant 100 minutes et 300 minutes respectivement, de manière à obtenir deux épaisseurs différentes. Les prises de masse correspondantes sont 3 mg et 9 mg, ce qui correspond à des épaisseurs de dépôt de 70 nm et 210 nm respectivement. Les courbes de la cinétique de décoloration de l'orange G (Figure 5.8) en présence de ces deux dépôts montrent que l'efficacité photocatalytique augmente avec l'épaisseur : quand l'épaisseur passe de 70 à 210 nm, la vitesse v_0 augmente également d'un facteur 3, passant de 27,2 à 82,2 nmol.l^{-1}.min^{-1}.

5.4.2.2. Effet de la température de dépôt (tissu de microfibres de verre)

L'utilisation du support en tissu de verre résistant à haute température (E–glass, T_{fusion} = 800°C) a permis d'évaluer l'effet de la température de dépôt sur l'activité photocatalytique des films. Ceci n'était pas possible avec les supports de verre plans qui fondent vers 500°C.

La Figure 5.9 montre la variation de la vitesse initiale d'OPC, v_0, en fonction de la masse du catalyseur élaboré à différentes températures. Les supports de tissu de verre avaient tous les mêmes dimensions. En supposant qu'ils étaient recouverts de façon homogène par l'oxyde et que les films avaient la même masse volumique que l'oxyde massif, nous avons calculé l'épaisseur correspondant à la masse de catalyseur déposé. Cette épaisseur est reportée sur l'axe supérieur des abscisses de la Figure 5.9.

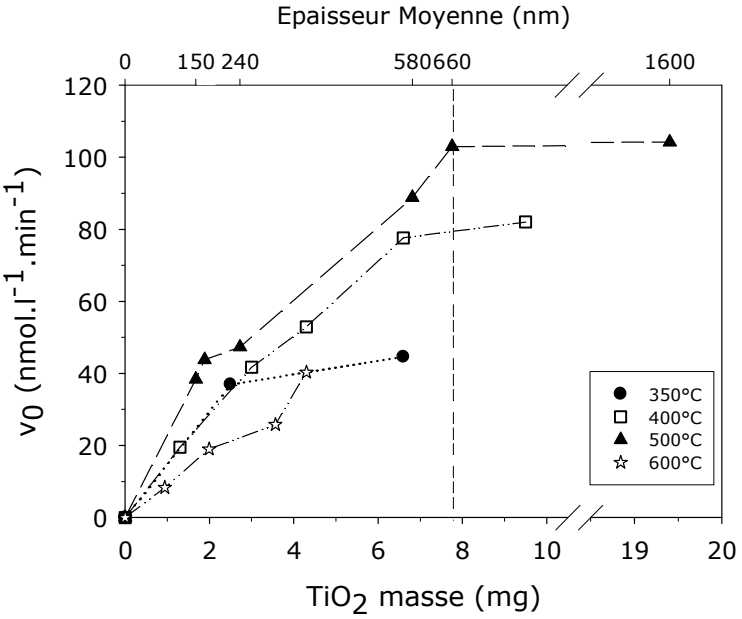


Figure 5.9. Variation de la vitesse initiale de décomposition en fonction de la masse de TiO_2 déposé sur tissu de microfibres de verre. Échantillons (20×30 mm^2) élaborés à différentes températures sous 20 Torr avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$ (260×10^{-6} pour les échantillons de masse de TiO_2 supérieure à 8 mg).

Les films ont été préparés sous 20 Torr, en utilisant une fraction molaire de précurseur faible ($\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$), à l'exception des échantillons de masse supérieure à 8 mg qui ont été préparés avec $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$. La Figure 5.9 montre que les films élaborés à 500°C ont la plus forte activité photocatalytique. La vitesse initiale v_0 de décoloration de l'orange G augmente de façon linaire avec l'épaisseur du film et atteint un palier. L'épaisseur critique d'apparition du palier varie avec la température de dépôt. Pour les échantillons élaborés à 500°C, cette épaisseur se situe autour de 660 nm

(7,8 mg), tandis que pour les échantillons obtenus à 400°C et à 350°C, elle se situe à 580 nm (6,4 mg) et à 230 nm (2,5 mg), respectivement. Les échantillons élaborés à 600°C sont les moins efficaces, mais il faut noter que, par manque de points expérimentaux, on peut uniquement dire du palier qu'il débute au-delà de 370 nm (4 mg).

Effet de la structure des films

Les films préparés à 600°C sont légèrement bleutés et constitués d'un mélange de B-TiO_2 (phase majoritaire) et d'anatase (phase minoritaire). Le bronze de titane n'ayant pas d'activité photocatalytique, sa présence abondante est responsable de la diminution de l'activité photocatalytique des films (Figure 5.9 et 5.10). Les films préparés à 500°C contiennent une petite quantité du rutile, de l'ordre de 9%. Ces sont les plus actifs. Il semble donc qu'un faible pourcentage de rutile ait un effet bénéfique. Les échantillons élaborés au-dessous de 500°C sont composés d'anatase uniquement. Avec les films préparés à 350°C, v_0 semble atteindre un palier pour une masse de photocatalyseur nettement plus faible qu'avec les films préparés à 400 et 500°C. C'est peut être l'indice de caractéristiques morphologiques ou optiques spécifiques. Notons que l'augmentation de température est censée améliorer la cristallinité des films, donc la mobilité des porteurs de charge et par là l'efficacité photocatalytique.

Effet de la morphologie

Nous pouvons également rechercher si les différences d'efficacité photocatalytique sont liées à des différences de morphologie (Figure 5.10). L'oxyde déposé à 350°C a une morphologie compacte. Des observations au MEB de la surface ou d'une coupe transverse montrent que la taille des grains peut atteindre 115 nm pour une épaisseur de 580 nm. A 400°C par contre, les dépôts ont une morphologie colonnaire très poreuse (Figure 3.2). Un traitement d'image nous a conduits à estimer à 50-55% la porosité d'une couche épaisse de 830 nm (9,5 mg). La largeur des colonnes est de l'ordre de 100 nm pour un film épais de 580 nm.

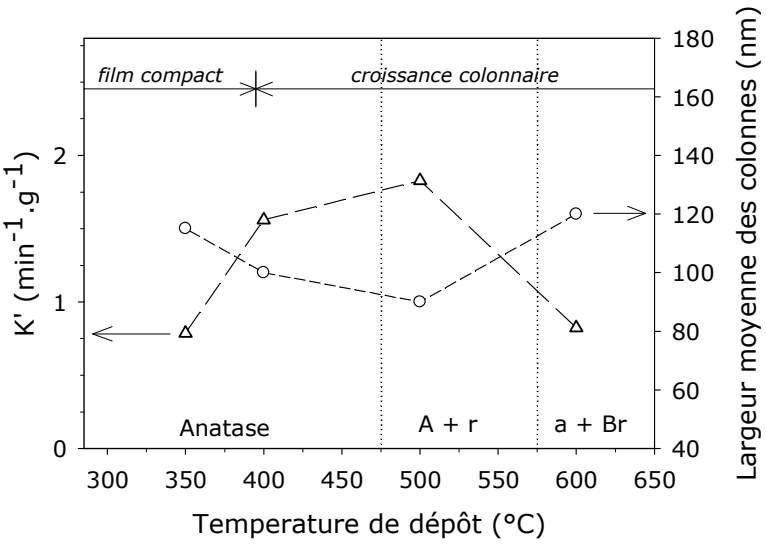


Figure 5.10. Variation de la constante de la vitesse K' de la réaction photocatalytique (normalisée en masse de TiO_2) et de la largeur des colonnes avec la température de dépôt. L'épaisseur des films est 580 nm (6,5 mg).

À 500°C, la largeur des colonnes diminue légèrement (90 nm à 580 nm d'épaisseur). Il en résulte probablement une augmentation de la porosité : cela va dans le sens de la meilleure réactivité des échantillons élaborés à 500°C comparés aux échantillons obtenus à plus basse température. Dans les dépôts préparés à 600°C, les colonnes sont nettement plus larges que précédemment (120 nm), un facteur qui, avec la présence de la phase bronze, contribue à la baisse de réactivité observée.

5.4.3. Effet de l'uniformité de recouvrement (tissu de microfibres de verre)

Pour montrer l'importance de l'hypothèse de l'uniformité de recouvrement des substrats de fibres, nous avons comparé les activités photocatalytiques de deux échantillons de TiO_2 déposés sur une feuille de tissu de microfibres de verre ($100 \times 20 \times 1$ mm^3) sous 1 Torr de pression avec $5000 \times 10\text{-}6$ de fraction molaire, à 300°C pour l'un et à 400°C pour l'autre (Figure 5.11). Les masses d'oxyde déposé sont comparables, égales à 1,7 et 1,2 mg, respectivement. A 300°C sous 1 Torr, l'infiltration est très bonne et le tissu recouvert de manière homogène présente une activité photocatalytique supérieure à celle de l'échantillon élaboré à 400°C sous 1 Torr qui, lui, est moyennement infiltré. Les vitesses initiales v_0' normalisées par rapport à la masse de catalyseur sont égales à 56 et à 9,8 nmol.l^{-1}.min^{-1}.mg^{-1}, respectivement.

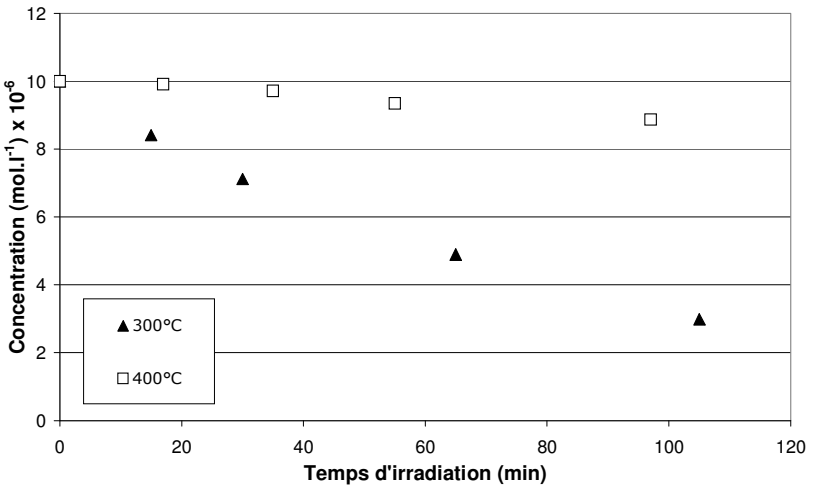


Figure 5.11. Courbes de cinétique d'OPC de l'orange G par TiO_2 déposé sur du tissu de verre : effet de l'uniformité d'infiltration. P = 1 Torr, $\chi_{TTIP} = 5000 \times 10^{-6}$.

Nous vérifions ainsi que, même si la morphologie colonnaire améliore l'activité photochimique (Figures 5.9-5.10), le gain en sites actifs est plus important lorsque l'on favorise l'uniformité d'infiltration en déposant à 300°C, plutôt que la croissance colonnaire en déposant à 400-500°C.

5.5. Résultats des tests photocatalytiques en phase gazeuse

Deux configurations de réacteur ont été utilisées dans cette série de tests de photocatalyse en phase gazeuse. Elles se distinguent par le volume du mélangeur utilisé, 1850 mL pour la première et 150 mL pour la seconde. En considérant que le circuit d'installation a un volume de 150 mL, le volume total est donc 2000 mL pour la première et 300 mL pour la seconde.

Tableau 5.3. Echantillons testés en photocatalyse en phase gazeuse à IRCELYON

essai	échantillon	nb de feuilles	masse TiO_2 (mg)	concentration (ppm)	procédé	v_0 (ppm.min^{-1})	% dégradation du toluène [a]	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
1	T-110	3	3,8	30	FLUX	-	6,7	-	-
2	T-110	3	3,8	120	FLUX	-	16	-	-
3	T-110	3	3,8	120	Batch	0,55	15	-	-
4	T-110	3	3,8	60	Batch	0,31	52	-	-
5	T-110	3	3,8	30	Batch	0,24	69	-	-
6	T-54	1	6,6	120	Batch	8,3	82,4	-	-
7	T-112	3	3,4	120	Batch	5,4	81	-	-
8	T-51 + T-53 + T-110	5	11,1	120	Batch	7,7	99	-	-
9	T-108	3	1,6	120	Batch	2,7	65	0,0114	60
10	T-112	1	1,8	120	Batch	2,5	50	0,0090	77

Série 1-5 : 1ère configuration (V_1 = 2000 mL) ;

Série 6-10 : 2ème configuration (V_2 = 300 mL)

[a] : après 1 heure de réaction

5.5.1. Réacteur 2000 mL

5.5.1.1. Réglage du débit de pompage

Après avoir accompli l'étape d'adsorption des vapeurs du toluène sur la surface du TiO_2, la réaction photocatalytique est initiée en irradiant avec la lampe UVA. Pendant les quinze premières minutes de la réaction, la concentration diminue fortement. Ensuite, elle augmente pendant 45 minutes, passe par un maximum et diminue à nouveau. Cette oscillation de concentration indique qu'une fois la réaction photocatalytique commencée, la phase gazeuse dans la cellule du réacteur perd son homogénéité. Pendant la période de 45 minutes, deux phénomènes se produisent simultanément : la disparition du toluène et la re-stabilisation de la concentration. Pendant l'étape d'adsorption et au moment où la réaction photocatalytique est lancée, le débit de recirculation des gaz dans le réacteur est réglé à 150 mL.min^{-1} (point A sur la Figure 5.12). Le débit de recirculation est augmenté à 600 mL.min^{-1} (point B) pour accélérer l'homogénéisation de la concentration et limiter la diffusion des espèces gazeuses vers la surface du catalyseur. Après une heure en recirculation sous UV, la concentration en toluène dans le circuit recommence à diminuer, ce qui indique que seule la réaction photocatalytique est maintenant responsable du changement de concentration détectée avec le GC.

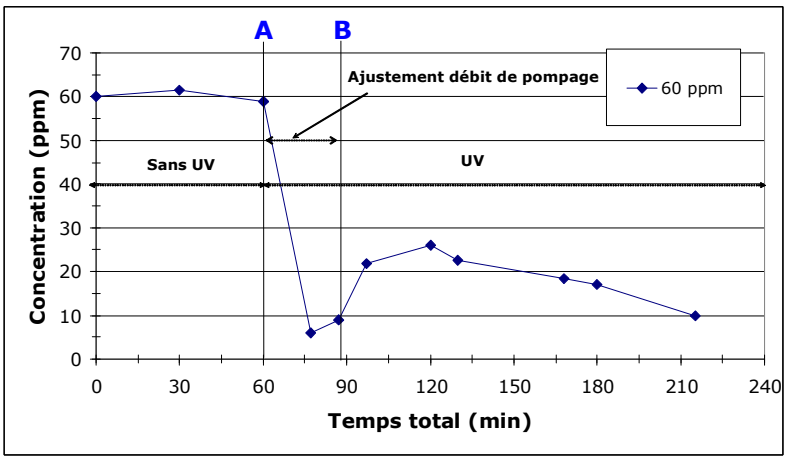


Figure 5.12. Décomposition photocatalytique du toluène et ajustement du débit de recirculation (échantillon T-110 - 3,8 mg TiO_2). Réacteur 2000 mL.

5.5.1.2. Effet du nettoyage sous O_2, UV A

L'exposition du catalyseur au rayonnement UV sous courant d'oxygène a pour effet de nettoyer sa surface. Avec une surface ainsi nettoyée, la décomposition du toluène débute 15 minutes plus tôt qu'avec une surface non nettoyée, comme le montre les résultats de l'étude comparative présentée sur la Figure 5.13. Ce décalage correspond au temps nécessaire pour détruire les impuretés adsorbées sur la surface avant de commencer la décomposition du toluène. Bien entendu, la vitesse de la réaction photocatalytique (pente de la courbe) est la même dans les deux cas, égale à 0,55 ppm.min^{-1}.

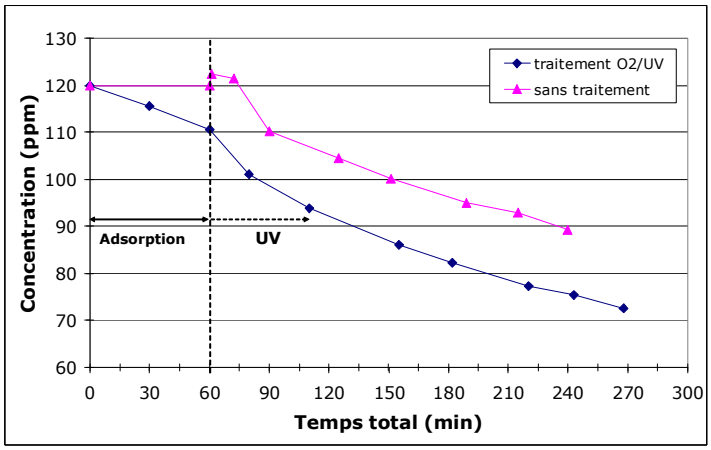


Figure 5.13. Effet du traitement oxydant (nettoyage) de la surface du catalyseur sur la cinétique de décomposition photocatalytique du toluène en phase gazeuse. Réacteur 2000 mL.

5.5.1.3. Mode "FLUX" et mode "BATCH"

Le mode "flux" consiste à faire passer l'échantillon de phase gazeuse en flux continu à travers le photocatalyseur et à mesurer la diminution de la concentration en polluant. Le mode "batch" consiste à faire circuler en boucle l'échantillon gazeux (volume constant) qui passe ainsi plusieurs fois sur le catalyseur, et à suivre la cinétique de disparition du polluant.

Deux concentrations en toluène ont été utilisées : 30 et 120 ppm, obtenues en fixant le débit du gaz vecteur (air) sur le toluène respectivement à 100 et à 25 mL.min^{-1}. Une fois que la phase gazeuse

qui traverse le lit du photocatalyseur (balayage dynamique) est stabilisée, nous choisissons le mode de fonctionnement du réacteur : soit le flux gazeux est maintenu et la réaction photocatalytique est initiée par irradiation directe de la cellule (mode FLUX), soit un volume constant de la phase gazeuse (volume du circuit) est prélevée et ensuite mis en recirculation dans le circuit d'installation (voir définition au Chapitre 2), à l'aide d'une pompe. Le débit de la recirculation est fixé à 600 $mL.min^{-1}$.

En travaillant en mode "flux", le taux de conversion du toluène se stabilise au bout de 5 minutes à 7 % lorsque la concentration initiale est de 30 ppm et à 16 % lorsqu'elle est de 120 ppm. Ces taux sont faibles mais non négligeables si on considère la faible charge du catalyseur et les caractéristiques du « lit fixe » (catalyseur et support) : épaisseur à 0,6 mm ; porosité à 90% ; charge de TiO_2 à 3,8 mg. De plus, le temps de séjour de la phase gazeuse dans la cellule du réacteur est très court (4,5 s). Il est évident que si nous utilisons une épaisseur de tissu plus importante et augmentons le temps de séjour, le taux de conversion augmentera.

Le fait que le pourcentage de conversion ne soit pas proportionnel à la concentration initiale en toluène, signifie que les sites disponibles et actifs de la couche d'oxyde se saturent pour une concentration en toluène de 120 ppm. Enfin, au cours de l'expérience, le catalyseur, initialement blanc, brunit progressivement.

En mode "recirculation", la concentration initiale diminue progressivement avec le temps d'irradiation. Lorsque la concentration est initialement de 30 ppm, elle diminue rapidement au cours des cinq premières minute d'irradiation puis se stabilise progressivement. Après les expériences le catalyseur est brun, phénomène qui, comme dans le cas du mode « flux », conduit à la suggestion que des espèces stables se sont adsorbées sur sa surface (empoisonnement).

À cause du faible rendement du mode "flux", nous avons décidé de travailler en "recirculation" et d'étudier :

i) l'effet de la concentration initiale et de la masse du catalyseur sur la cinétique de disparition du toluène, et

ii) l'influence de la morphologie et de la surface spécifique du catalyseur sur son efficacité photocatalytique.

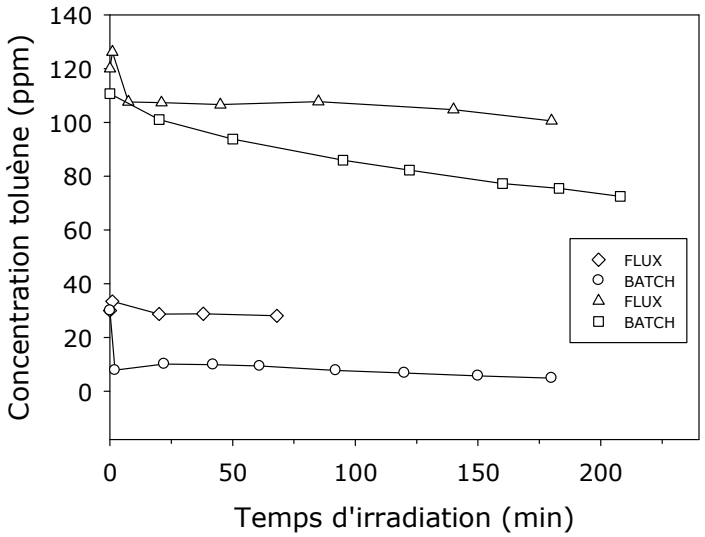


Figure 5.14. Mode "flux" et mode "batch" (en recirculation) pour les deux concentrations en toluène (30 et 120 ppm) ; échantillon T-110 (3,8 mg de TiO_2), réacteur 2000 mL

5.5.1.4. Effet de la concentration initiale C_0 du toluène

Pour comparer l'efficacité photocatalytique d'un même catalyseur placé dans des conditions différentes ou de plusieurs échantillons de catalyseur préparés dans des conditions différentes, il fallait choisir un critère de comparaison. Nous avons choisi la vitesse initiale de décomposition du toluène, c'est-à-dire la variation de la concentration en toluène pendant les quinze premières minutes d'irradiation. Des mesures effectuées avec des concentrations initiales de 30, 60 et 120 ppm ont montré que dans ce laps de temps la vitesse de disparition du toluène était élevée et que la concentration diminuait linéairement avec le temps. Au-delà de 15 minutes, on sort du domaine de variation linéaire de la concentration : la disparition du toluène ralentit, sans doute à cause de la désactivation du catalyseur par occupation progressive des sites actifs par des intermédiaires de réaction plus stables que le toluène. La vitesse initiale v_0 de l'OPC a donc été déterminée par la pente négative de la variation de la concentration en fonction du temps pendant les quinze premières minutes.

En règle générale, la cinétique des réactions d'OPC suit le mécanisme Langmuir–Hinshelwood – *v* proportionnelle au taux de recouvrement – confirmant ainsi le caractère catalytique hétérogène du système TiO_2–polluant. Dans le cas du toluène, plusieurs auteurs confirment le mécanisme Langmuir–Hinshelwood suivant l'équation (5.1).

Marta *et al. [14]*, indiquent que la réaction d'OPC du toluène en phase gazeuse est d'ordre 1. Les mesures effectuées à IRCELYON montrent que la vitesse initiale d'OPC du toluène augmente quasi linéairement avec la concentration initiale, puis s'incurve et se stabilise au-delà d'une concentration de 100-120 ppm[2] (Figure 5.15). La réaction peut donc être considérée d'ordre 1 sur le domaine de concentration utilisé. En général, pour un mécanisme Langmuir–Hinshelwood, la réaction est considérée d'ordre 1 pour des concentrations inférieures à 10^{-3} car le terme KC de l'équation (5.1) devient négligeable devant 1, ce qui permet d'écrire :

$$v = kKC = k_a C \qquad (5.2),$$

où k_α désigne la constante apparente de vitesse.

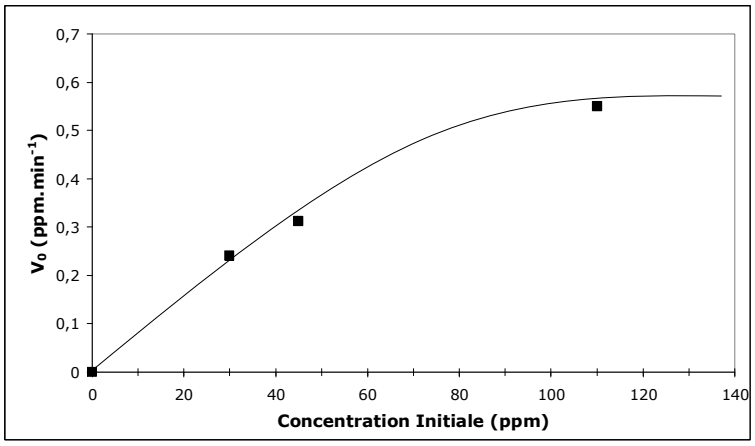


Figure 5.15. Effet de la concentration initiale C_0 sur la vitesse de décomposition photocatalytique du toluène. Dépôt sur 1 feuille de tissu, échantillon T-110 (3,8 mg de TiO_2). Réacteur 2000mL.

2 Les concentrations initiales de toluène sont légèrement inférieures aux valeurs indiquées dans le Tableau 5.3 à cause de la petite dilution qui se produit au départ de la mise en recirculation de la phase gazeuse.

5.5.2. Configuration réacteur 300 mL et mode « recirculation »

Le volume tampon (mélangeur), ajouté sur le circuit de l'installation, sert de réservoir de toluène, assure un bon mélange par agitation magnétique et amortit les effets de la diminution de volume due aux prélèvements pour la chromatographie. En utilisant un faible débit de recirculation (600 $mL.min^{-1}$) de la phase gazeuse, des problèmes d'homogénéité (Figure 5.12) sont apparus à cause du volume trop grand. Nous l'avons donc remplacé par un récipient moins volumineux (150 mL), équipé d'un septum pour les prélèvements de suivi du CO_2. Pour éliminer les phénomènes d'inhomogénéité de la phase gazeuse dans le circuit, nous avons augmenté le débit de recirculation à 900 $mL.min^{-1}$.

5.5.2.1. Effet de la masse du TiO_2

L'effet de la masse du photocatalyseur sur la vitesse initiale de décomposition des vapeurs de toluène a été étudié à l'aide des échantillons à 1, 3 ou 5 feuilles de tissu (Tableau 5.3). La vitesse initiale de la réaction photocatalytique augmente avec la masse de TiO_2 et atteint un palier vers 7 à 8 mg de TiO_2 (Figure 5.16). Cela signifie qu'au-delà d'une épaisseur critique de TiO_2, la vitesse de décomposition initiale du toluène n'évolue plus.

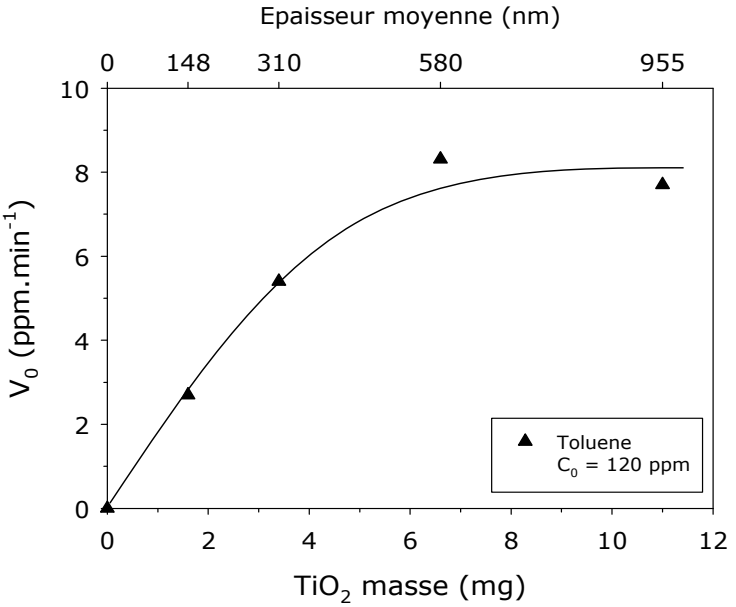


Figure 5.16. Vitesse initiale de dégradation du toluène en fonction de la masse de TiO_2 (Réacteur 300 mL; dépôt sur 3 feuilles de tissu ; dimensions : 20 × 30 × 3 mm^3)

Trois explications peuvent être proposées :

1. les photons ne sont absorbés que jusqu'à une certaine profondeur (profondeur de pénétration) : le catalyseur n'est pas activé dans sa totalité ;
2. la taille des grains augmente avec l'épaisseur. Au-delà d'une certaine taille, la recombinaison des paires électrons – trous en volume devient très importante et limite l'efficacité du matériau ;
3. la porosité de la couche, qui influence la surface spécifique et donc le nombre de sites disponibles et actifs du catalyseur, n'évolue plus de manière importante au-delà d'une épaisseur critique.

Les courbes cinétiques présentées à la Figure 5.17, montrent que la vitesse de disparition initiale du toluène augmente avec la masse de TiO_2. Il est aussi constaté qu'avec l'échantillon à 6,6 mg de TiO_2, le toluène ne disparaît pas complètement (taux de conversion 86 %), contrairement à ce qu'il se passe avec l'échantillon de masse inférieure (3,4 mg). Pour expliquer ce résultat, il faut souligner que les 6,6 mg de TiO_2 sont distribués sur une seule feuille de tissu, alors que les 3,4 mg le sont sur trois feuilles (Tableau 5.4). Cette différence de distribution du catalyseur sur le support joue un rôle essentiel sur le nombre de sites disponibles et actifs pour la photocatalyse. Pour l'échantillon à 6,6 mg, l'épaisseur de la couche est forte (580 nm en moyenne). Dans le deuxième échantillon, la masse d'oxyde, certes plus faible (3,4 mg), est répartie non pas sur une mais sur trois feuilles. Il en résulte un accroissement de la surface de catalyseur et du nombre de sites actifs, permettant la disparition totale du toluène.

La vitesse initiale d'OPC du toluène adsorbé sur la surface du catalyseur à 6,6 mg est un peu plus importante, mais elle atteint sa limite au bout d'une heure. Les sites actifs, en nombre limités, sont alors saturés avant même que tout le toluène n'ait été décomposé. Par contre, le catalyseur à 3,4 mg décompose la totalité du toluène en 150 minutes grâce au nombre élevé de sites actifs disponibles. Dans les deux cas, le catalyseur brunit.

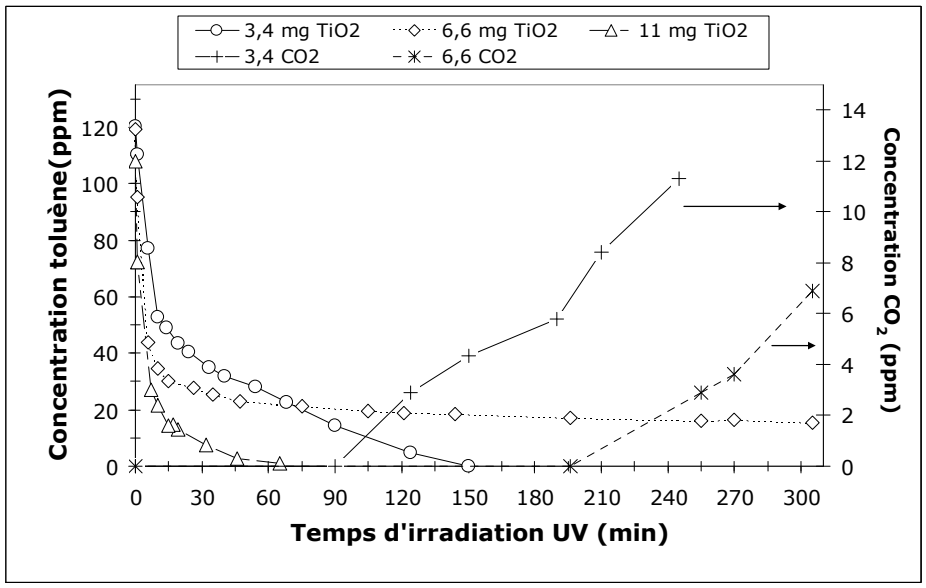


Figure 5.17. Courbes cinétiques de la dégradation du toluène pour diverses masses de TiO_2. Nombre de feuilles de TiO_2 supporté 3, 1 et 5 pour des échantillons de masse de 3.4, 6.6 et 11 mg respectivement (Tableau 5.3) (Réacteur 300 mL)

L'influence de l'épaisseur de dépôt a été étudiée au moyen de deux échantillons où les dépôts ont à peu près la même masse (1,6 et 1,8 mg) mais des épaisseurs différentes. L'échantillon à 1,6 mg de TiO_2 comprend 3 feuilles de tissu de dimensions (20 × 30 × 0,6 mm) : l'épaisseur moyenne du dépôt mesure 60-70 nm. L'échantillon à 1,8 mg est constitué d'une seule feuille : l'épaisseur moyenne du dépôt est de l'ordre de 180 nm. La Figure 5.18 montre que ces deux échantillons donnent des vitesses initiales de décomposition comparables.

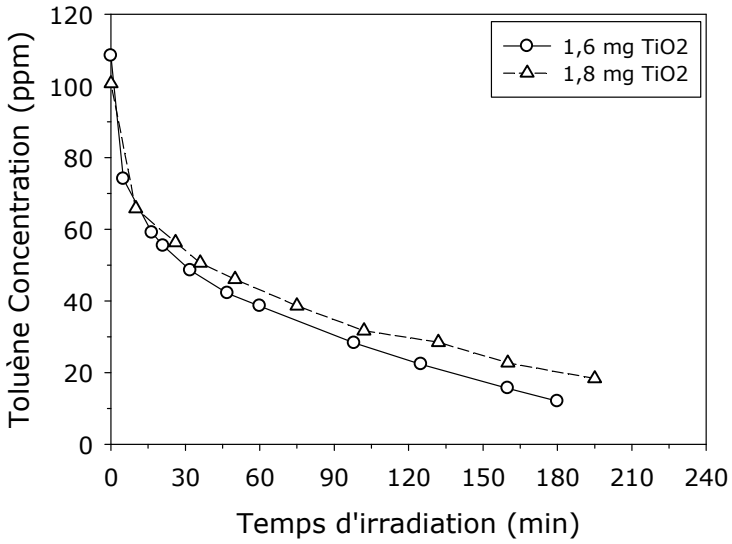


Figure 5.18. Courbes cinétiques de la dégradation photocatalytique du toluène pour des masses comparables de TiO_2 (réacteur 300mL ; échantillons à 1,6 mg sur 3 feuilles de tissu et à 1,8 mg sur 1 feuille de tissu)

Par contre, l'efficacité d'OPC du toluène, évaluée par le taux de conversion au bout d'une heure (65 *versus* 55%), est plus grande pour l'échantillon à 3 feuilles qui présente la plus grande dispersion du catalyseur. Comme indiqué précédemment, la réaction d'OPC du toluène n'est limitée ni par l'absorption des photons énergétiques ni par la taille des grains ou la porosité car l'épaisseur du film est très faible. Ces deux derniers paramètres ne varient pas en dessous de 300 nm d'épaisseur. La différence d'efficacité de conversion est donc due uniquement à la différence du nombre de sites actifs.

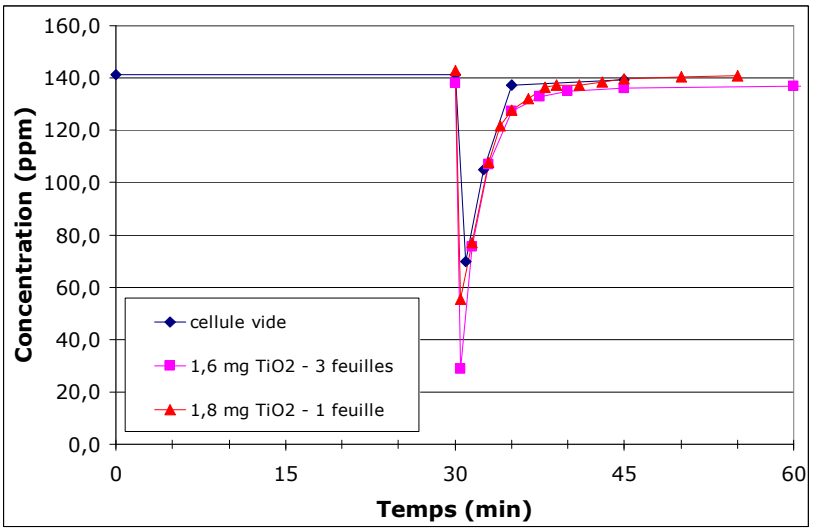


Figure 5.19. Cinétique d'adsorption des vapeurs de toluène sur les films de TiO_2 pour des masses comparables (Réacteur 300 mL)

Cette différence de surface spécifique du catalyseur est aussi mise en évidence par la comparaison de la cinétique d'adsorption du toluène (Figure 5.19). La différence entre l'aire de la courbe d'adsorption et celle de la courbe correspondant à la cellule vide, indique la quantité de toluène adsorbé sur la surface du catalyseur. Qualitativement, nous constatons une plus grande adsorption sur l'échantillon à 1,6 mg (3 feuilles).

5.5.3. Routes cinétiques de la décomposition photocatalytique du toluène

5.5.3.1. Tests à IRCELYON

La décomposition photocatalytique des vapeurs de toluène sur les microfibres de verre revêtues d'un dépôt de TiO_2 semble être assez importante en termes de conversion en fonction du temps. Après seulement 5 minutes d'irradiation, la concentration du toluène déterminée par GC a beaucoup diminué (taux de conversion d'environ 64% sur l'échantillon à 6,6 mg TiO_2), mettant en évidence des vitesses de décomposition initiales v_0 élevées. Toutefois, le défi majeur pour un matériau et un procédé photocatalytique est de minéraliser totalement la molécule à détruire en CO_2 et H_2O.

Nous avons donc suivi l'évolution de la production de CO_2 sur les échantillons photocatalytiques à 3,4 mg et 6,6 mg de TiO_2. Le dioxyde de carbone a été détecté après que 86% (échantillon à 3,4 mg) ou 88% (échantillon à 6,6 mg) du toluène ont été décomposés. La Figure 5.17 illustre la différence d'évolution du CO_2 pour les deux échantillons. Pour le même temps d'irradiation, le CO_2 est plus abondant et détecté plus tôt avec l'échantillon ayant la plus grande surface spécifique (échantillon à 3,4 mg). La quantité de CO_2 produite ne correspond pas stœchiométriquement au toluène consommé. Ceci peut signifier qu'il y a formation de sous-produits intermédiaires dissipés dans la phase gazeuse et/ou adsorbés sur le catalyseur. Dans les deux cas, on observe un jaunissement du photocatalyseur. Le changement de couleur est sans doute dû à l'accumulation d'un sous-produit d'OPC du toluène. Il est donc probable que la minéralisation du toluène n'est pas complète. Des produits intermédiaires moins réactifs que le toluène se forment et sont responsables de la désactivation du catalyseur (échantillon 6,6 mg) et de son jaunissement. Avec l'échantillon à 6,6 mg, du CO_2 est détecté après trois heures de réaction, quand le toluène non détruit ne se décompose plus. Ce CO_2 ne peut être produit que par l'OPC d'un intermédiaire moins réactif que le toluène et qui, en s'adsorbant, bloque l'adsorption des molécules du toluène et ralentit donc fortement sa décomposition.

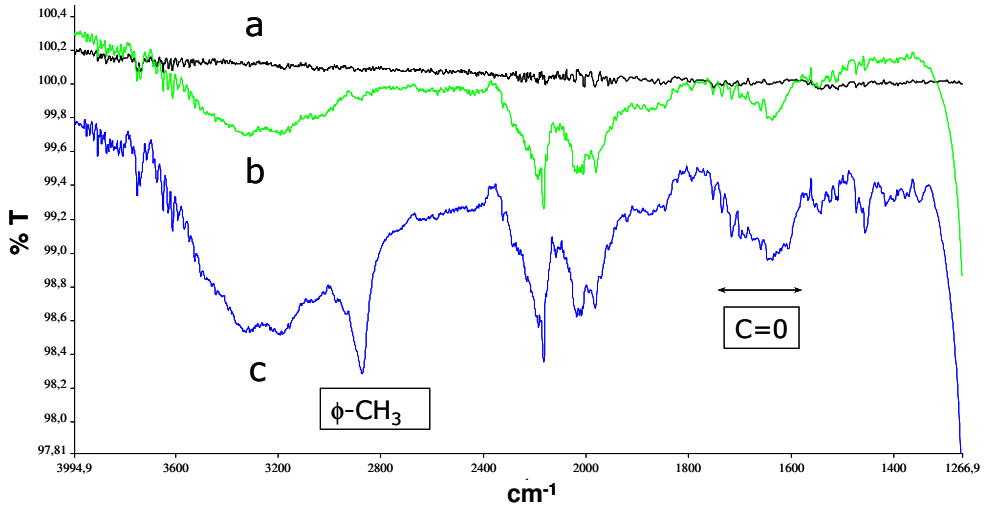


Figure 5.20. Spectres IR en transmission : a) blanc ; b) catalyseur avant réaction ; c) catalyseur désactivé.

Dans cette étude, les réactions photocatalytiques ont été poursuivies jusqu'à la disparition totale du toluène. L'irradiation UV du catalyseur n'a cependant pas été poussée jusqu'à la minéralisation

totale des sous-produits adsorbés, donc jusqu'à la disparition du jaunissement de TiO_2. Pour caractériser les sous-produits de la réaction, des spectres IR du catalyseur désactivé ont été enregistrés (Figure 5.20). Hormis le CO_2, les espèces en phase gazeuse n'ont pas été identifiées.

L'identification des pics IR du catalyseur désactivé montre des produits adsorbés contenant des liaisons de type C = O (1670–1760 cm^{-1}) correspondant probablement à des aldéhydes (Figure 5.20, courbe c). On note également la présence des liaisons O–H (3200–3600 cm^{-1}), de liaisons C–H, correspondant aux composés aromatiques (3000–3100 cm^{-1}) et aliphatiques (2950, 2860 cm^{-1}). Les bandes IR des composés potentiellement présents sur la surface du catalyseur sont résumées dans le Tableau 5.4. La production du CO_2 après 88% de conversion de toluène sur la surface du catalyseur nous indique que la réaction suit le mécanisme 1 (Figure 5.21). La non-stœchiométrie du rapport des concentrations en toluène et en CO_2 (Figure 5.17) indique qu'il se forme d'autres sous produits par des chemins réactionnels parallèles.

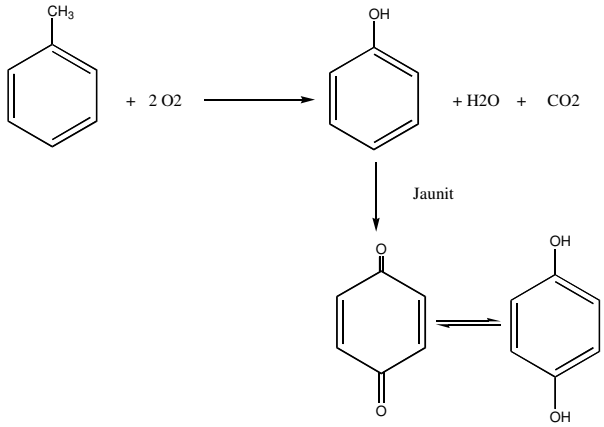


Figure 5.21. Mécanisme 1 de dégradation du toluène avec formation de phénol et production de CO_2 en stœchiométrie. Production de quinones avec coloration simultanée du catalyseur.

Tableau 5.4. Bandes IR pour l'identification des produits adsorbés sur la surface du catalyseur.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Group Fonctionnel	Provenance
3350	O–H	
3100-3000	C–H	Cycle Aromatique
2950	C–H	Aliphatique
2860	C–H	Aliphatique
1686-1681	C=O	Aldéhyde
1650-1641	C=C	Cycle aromatique
1601-1599	C=C	Cycle aromatique
1584-1582	C=C	Cycle aromatique
1425	C–H	Alcanes
1417-1413	C–O et O–H	Interactions entre groupes d'acide carboxylique

5.5.3.2. Étude bibliographique des sous-produits d'OPC du toluène

La caractérisation des produits intermédiaires de décomposition des COV nocifs est pourtant capitale dans un programme de recherche sur le développement de nouvelles technologies pour résoudre les problèmes environnementaux. Il faut s'assurer que les sous-produits de la réaction ne sont pas plus nocifs que la molécule initiale.

Des nombreuses études de la littérature sur le lien entre la désactivation du catalyseur et l'accumulation des sous-produits sur la surface du catalyseur existent. La nature chimique des intermédiaires, leur vitesse d'oxydation et les méthodes de régénération du catalyseur sont décrites. En général, la désactivation du TiO_2 au cours de la réaction photocatalytique a été corrélée par plusieurs auteurs avec la coloration brune de la surface du catalyseur pour le toluène *[15]*, *[16]*. L'ajout de particules métalliques au catalyseur *[17]*, *[18]*, ou l'utilisation d'une atmosphère réactive comme la vapeur d'eau *[19]*, *[20]* ou le peroxyde d'hydrogène sont proposés pour retarder l'empoisonnement du catalyseur. La régénération du catalyseur peut s'effectuer soit par traitement thermique au-dessus de 400°C, soit par traitement sous UV à l'air.

Larson et Falconer *[16]* ont étudié les étapes initiales de l'OPC de molécules aromatiques comme le benzène, le toluène, le *p*-xylène, l'alcool benzylique, le benzaldéhyde et le *m*-crésol par désorption et oxydation à température programmée (DTP, OTP). Ils ont observé que le toluène réagit très rapidement (50% conversion en 2,5 minutes) sur la surface de TiO_2 et forme des intermédiaires fortement liées à la surface du catalyseur. Ces composés intermédiaires s'oxydent ensuite beaucoup plus lentement en CO_2 et H_2O. Leur vitesse d'oxydation en CO_2 et H_2O est beaucoup plus lente que celle d'autres produits intermédiaires d'oxydation de toluène, comme le benzaldéhyde ou l'alcool benzylique. Le benzaldéhyde adsorbé sur le TiO_2 produit du CO_2 avec une vitesse dix fois plus élevée que dans le cas du toluène. De même, l'alcool benzylique s'oxyde vingt à trente fois plus rapidement que le toluène. Aucun sous-produit n'a été détecté en phase gazeuse. Les intermédiaires sur la surface du catalyseur n'ont pas de groupement hydroxyle. Les auteurs n'ont pas réussi à les identifier.

Mendez-Roman *et al*. *[20]* ont étudié l'OPC d'un flux gazeux de toluène continu sur TiO_2. Pendant l'OPC d'un flux non humidifié, la consommation du toluène a progressivement diminué. Cette observation a été attribuée à la désactivation du catalyseur. Les spectres FTIR utilisés pour l'analyse *in situ* de l'OPC du toluène ont permis d'identifier du benzaldéhyde qui se transforme ensuite en acide benzoïque qui finalement désactive la surface. Le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et l'alcool benzylique ont été identifiés en faibles quantités par extraction au méthanol. La surface désactivée du catalyseur a été étudiée par analyse FT-IR (Figure 5.22). Sur les spectres IR, les auteurs remarquent une corrélation entre la désactivation du catalyseur et l'intensification de la bande autour de 1416 cm^{-1}. Ils suggèrent que les composés qui provoquent l'apparition de cette bande sont responsables de la désactivation du catalyseur. En ajoutant de la vapeur d'eau dans la phase réactive, ils obtiennent des spectres identiques mais moins intenses. Cela signifie que l'eau retarde la formation des espèces sur la surface. Afin de vérifier la nature des espèces adsorbées sur la surface, les auteurs ont procédé à des essais d'adsorption de benzaldéhyde et d'acide benzoïque sur du TiO_2 fraîchement élaboré. Les spectres IR après adsorption du benzaldéhyde sont identiques aux spectres du photocatalyseur au cours des premières étapes de la réaction. Les spectres obtenus après adsorption d'acide benzoïque sont identiques aux spectres du photocatalyseur désactivé.

Obee *et al. [19]* ont étudié la décomposition photocatalytique du toluène en phase gazeuse, dans une configuration de réacteur monolithe sous flux continu. Ils observent un brunissement du catalyseur avec le temps de réaction. La diminution de la vitesse de décomposition avec le temps de réaction a été corrélée avec le brunissement du catalyseur. Des espèces adsorbées sur le catalyseur complètement désactivé ont été extraites au méthanol et analysées par GC-MS. Diverses espèces intermédiaires ont été détectées, mais seul l'acide benzoïque a été identifié.

Une synthèse de la bibliographie concernant la nature chimique des sous-produits de décomposition photocatalytique des vapeurs de toluène sur TiO_2 est présentée au Tableau 5.5 (voir annexe de Chapitre V).

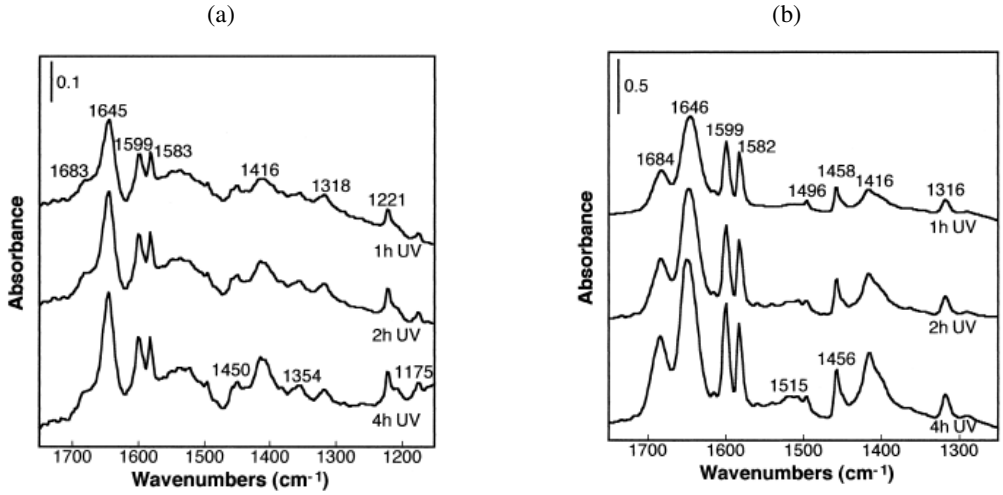


Figure 5.22. Spectres IR des sous-produits adsorbés sur TiO_2 (gauche) et SiO_2 – TiO_2 (droite) après l'oxydation photocatalytique du toluène (63 ppm) sous air et 1200 ppm d'eau. *[20]*

5.6 Evaluation du photocatalyseur obtenu par LPCVD - CVI par rapport aux produits commerciaux

5.6.1 Introduction

Dans une démarche d'évaluation de nos photocatalyseurs supportés, nous avons comparé l'efficacité photocatalytique des échantillons élaborés par la méthode LPCVD et CVI avec les produits commerciaux des sociétés Saint-Gobain et Ahlstrom. Plus précisément, nous avons distingué les différents produits en tenant compte la nature du support du photocatalyseur, la présence d'un liant, la quantité et la nature chimique du photocatalyseur.

En considérant la géométrie du support de catalyseur nous avons distingué ceux qui sont a) plans et b) fibreux. Ainsi, le produit Bioclean® de Saint-Gobain (vitrage) est comparé avec les photocatalyseurs de TiO_2 élaborés sur plaques de verre par LPCVD. Le papier photocatalytique d'Ahlstrom *[21]* avec les échantillons de TiO_2 élaborés par CVI sur microfibres de verre. Tous les

échantillons contiennent du TiO_2 d'après leur méthode de préparation[3] ou les indications du fabriquant[4]. La quantité de TiO_2 supporté a été prise en compte durant les expériences en photocatalyse.

5.6.2 Partie expérimentale et caractéristiques des échantillons

La morphologie, la structure, les propriétés optiques ainsi que les propriétés photocatalytiques des échantillons Bioclean® de Saint-Gobain (SG-B) et PC500 sur microfibres ont été testées. Pour cela nous avons utilisé des méthodes de microscopie électronique en balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV/Vis. L'activité photocatalytique, sous irradiation ultraviolette, a été déduite de la cinétique de la décoloration de la solution aqueuse d'orange G[5].

Les principales propriétés des photocatalyseurs supportés utilisés pour la comparaison d'efficacité photocatalytique sont présentées au Tableau 5.6 (voir annexe Chapitre V).

5.6.2.1 Support plaque : Bioclean® (SG-B) et 82Vb

D'après la société Saint-Gobain, le Bioclean® est un vitrage conçu pour rester propre plus longtemps et qui se nettoie plus facilement qu'un verre classique. Pour cela, une couche transparente (TiO_2), déposée sur la face extérieure utilise les rayons ultraviolets de la lumière du jour et la pluie pour éliminer les saletés. La couche photocatalytique et autonettoyante couvre la surface du verre de manière uniforme et présente une durée de vie élevée[6]. La mise au point industrielle a nécessité de trouver le meilleur compromis entre de nombreuses caractéristiques de la couche : activité photocatalytique, propriétés optiques, résistance mécanique et chimique. Les vitrages Bioclean sont produits par CVD en défilement continu. Un échantillon de dimensions 2×2 cm^2 et 4 mm d'épaisseur totale a été taillé dans un produit commercial (SGG BIOCLEAN® 4mm). La couche de TiO_2 recouvre une face de la vitre avec une épaisseur de l'ordre de 15 – 20 nm.

L'échantillon 82Vb a été élaboré par LPCVD[7]. Le TiO_2 couvre une seule face d'un substrat de verre borosilicaté (faible teneur en sodium) de dimensions 2×2 cm^2 de surface et 2 mm d'épaisseur totale. L'épaisseur de TiO_2 est 35 nm.

5.6.2.2 Support fibreux : PC500, T-54, T-61 et T-105

Le support fibreux utilisé pour la fixation du photocatalyseur commercial PC500 est un papier industriel flexible et photorésistant, commercialisé par la société Ahlstrom. Le type du papier est constitué de fibres synthétiques (12 - 20 microns), de cellulose et de liant *[22]*.

Le photocatalyseur PC500 est une poudre commercialisée par la société Millenium Inorganic Chemicals constitué des particules de TiO_2 dont le diamètre varie entre 5 et 10 nm. Il présente une seule phase cristalline, l'anatase, et une surface spécifique élevée (300 - 340 m^2.g^{-1}) *[21],[22]*.

PC500 sur fibres par[3] sol-gel

[4] http://www.saint-gobain.com/fr/htmL/innovation/traitements.asp - voir revêtements de surface

[5] Voir chapitre 2 - partie expérimentale

[6] http://www.saint-gobain.com/fr/htmL/innovation/traitements.asp - voir revêtements de surface

[7] Voir chapitre 2 - partie expérimentale : 20 Torr, 400°C, $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$

Les particules de TiO_2 sont fixés sur le support fibreux par le procédé sol gel *[21]* à l'aide d'un liant inorganique, à base de SiO_2 (48 %)[8]. Ce liant inorganique a été choisi car les liants organiques, comme les molécules du type acétate de polyvinyle, alcool polyvinylique, ne sont pas adaptés pour des applications photocatalytiques, puisqu'elles sont susceptibles d'être dégradés, de sorte que la durée de vie du photocatalyseur se trouverait limitée. Le liant SiO_2 utilisé enrobe les fibres de sorte qu'elles ne sont pas en contact avec les particules de TiO_2 ce qui évite leur détérioration au fil du temps.

L'ajout de la silice comme liant permet aussi l'augmentation du taux d'adsorption des substances polluantes sur l'agent photocatalyseur car il présente une grande surface spécifique (80 – 100 $m^2.g^{-1}$ pour une granulométrie 25 – 30 nm). De plus, il assure la transparence nécessaire pour l'activation photocatalytique des particules de TiO_2 à 365 nm.

La présence du liant SiO_2 pourrait accélérer la décomposition photocatalytique des polluants durant les tests en phase liquide *[23]*. Toutefois, en phase gazeuse, une comparaison de deux échantillons de TiO_2 supporté sur des fibres KN47 avec et sans liant montré que l'ajout du SiO_2 diminue de 2,3 fois la vitesse de décomposition initiale d'acétylène *[21]*.

En tenant compte de la charge de photocatalyseur 20 $g.m^{-2}$ de TiO_2 (sec), nous avons utilisé un échantillon du photocatalyseur supporté de l'ordre de 3,5 cm^2 (2 × 1,75 cm^2) afin de récupérer une masse de 7 mg environ de TiO_2 pour nos tests. Pendant les manipulations nous avons utilisé un masque de protection contre les particules qui se détachent facilement du support et s'envolent.

Les échantillons T-54, T-61 et T-105 ont été élaborés par CVI de TiO_2 sur de microfibres de verre[9].

5.6.3 Résultats

5.6.3.1 Substrats plaque : Bioclean® et 82Vb

5.6.3.1.1 Structure

L'échantillon Bioclean® est quasi amorphe comme le montre le diffractogramme de la Figure 5.23. Par contre, l'échantillon 82Vb est cristallisé avec des cristallites d'anatase mesurant 17 nm. Seul le pic (101) est identifié lors d'une acquisition DRX très soignée (longue durée, scan 25 sec / 0,02°). Sa faible épaisseur (35 nm) déterminée par les méthodes optiques (vitesse de croissance 10,5 $nm.min^{-1}$), laisse penser que la couche est constituée de deux strates de cristallites approximativement. Cette observation est en accord avec nos observations des films non texturés obtenus à faibles épaisseurs (< 250 nm) à 400°C et 20 Torr (Figure 3.12).

5.6.3.1.2 Caractéristiques optiques

L'échantillon Bioclean® présente une forte transparence en lumière visible (87%) (Figure 5.24). En UVA (365 nm) la couche absorbe faiblement les photons. (T_{365} : 77%). La forte transparence de l'ensemble substrat-film en combinaison avec la faible cristallinité nous a permis de suggérer qu'il s'agit d'une couche de TiO_2 avec des additifs comme SiO_2 élaboré à basse température.

[8] US6906001 - FR2776944 – http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=US6906001&F=0
[9] Voir Chapitre 4 et Tableau 6.1

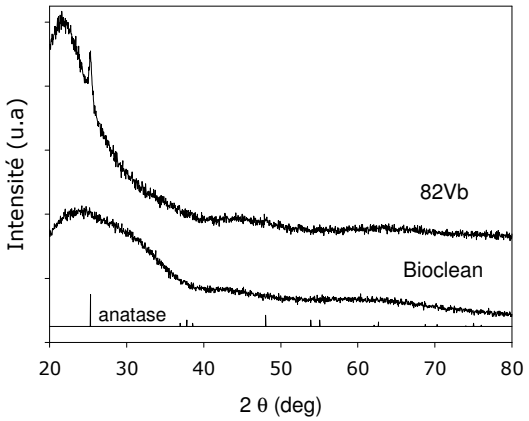
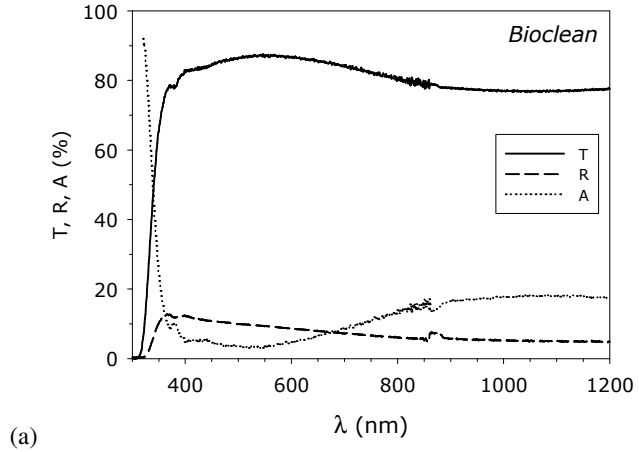
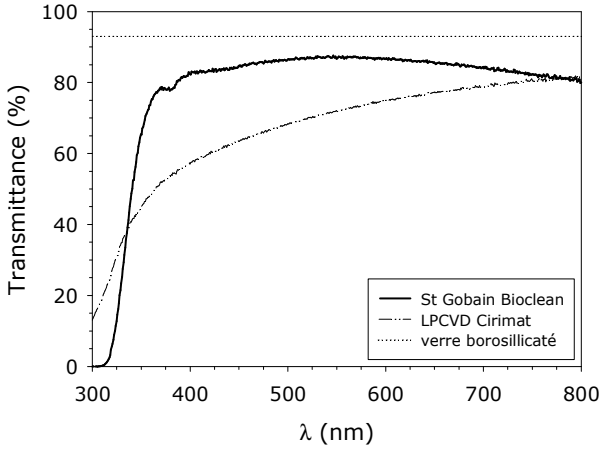


Figure 5.23 Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons Bioclean® (SG-B) et 82Vb supportés sur vitrage et sur plaque de verre borosilicaté, respectivement.

L'analyse ESCA montre effectivement la présence de SiO_2. Le SiO_2 est transparent et souvent utilisé comme film (30 nm environ) intermédiaire entre la vitre et le TiO_2 comme barrière de diffusion des ions alcalins. Toutefois, pour détecter le SiO_2 par ESCA (4-5 nm de profondeur d'analyse) cela signifie que soit la porosité de la couche de TiO_2 est très forte (> 50%) soit qu'il est intégré dans la couche de TiO_2 dont l'épaisseur est autour de 30 nm.



(a)



(b)

Figure 5.24 a) Spectres de transmittance, réflectance et absorption de l'échantillon Bioclean® (SG-B).

b) Spectres UV-Visible des échantillons Bioclean® (SG-B) et 82Vb supportés sur vitrage et sur plaque de verre borosilicaté, respectivement.

L'échantillon élaboré par LPCVD est moins transparent que le Bioclean®. Il présente une transmission en lumière visible (400 – 800 nm) entre 60 et 80% et en UVA (365 nm) il absorbe beaucoup plus (T_{365} : 50%). Cette absorption en UVA peut être due à la présence du carbone de contamination, provenant du précurseur métal-organique (TTIP).

5.6.3.1.3 Activité Photocatalytique

La Figure 5.25 présente des courbes cinétiques d'oxydation photocatalytique de l'orange G pour les échantillons Bioclean® et l'échantillon 82Vb élaboré dans ce travail. La courbe de photolyse a été aussi déterminée et elle est d'ordre de 2 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$ pour une durée de test de 3 heures. Les vitesses initiales v_0 sont reportées au Tableau 5.6. Comparativement, nous constatons que l'échantillon 82Vb est 2,5 fois plus efficace que l'échantillon Bioclean®. Cependant, si nous normalisons la vitesse par rapport à l'épaisseur de la couche nous obtenons des vitesses $v_0' = 2{,}28 \times 10^{-10}$ $mol.l^{-1}.min^{-1}.nm^{-1}$ et $v_0' = 2{,}86 \times 10^{-10}$ $mol.l^{-1}.min^{-1}.nm^{-1}$ pour le Bioclean® et le 82Vb respectivement. Ces valeurs sont assez proches, mais révèlent cependant que l'échantillon 82Vb est plus efficace d'environ 25%.

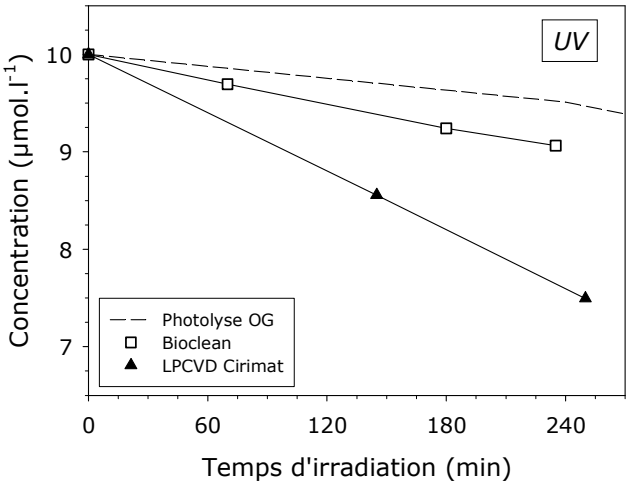


Figure 5.25. Courbes de photolyse (pointillé) et de cinétique d'OPC[10] de l'orange G par les échantillons Bioclean® et 82Vb élaboré par LPCVD.

5.6.3.2 Supports fibreux : PC500 et T-54, T-61 et T-105

5.6.3.2.1 Structure et morphologie

La Figure 5.26 montre que l'échantillon commercial PC500 est constitué d'anatase nanocristallin. La taille des cristallites mesures par DRX est de l'ordre de 5 nm. L'échantillon T-54 est aussi constitué d'anatase et présente des pics plus fins, caractéristiques d'une taille de cristallites de 26 nm. L'échantillon T-61 élaboré à 500°C est constitué d'un mélange d'anatase et du rutile (91% - 9% respectivement) comme constaté au Chapitre 4. La taille de cristallites est de l'ordre de 24 nm pour l'anatase et 28 nm pour le rutile. L'échantillon T-105, élaboré à 300°C, est constitué seulement d'anatase de taille 21 nm.

[10] OPC: oxydation photocatalytique

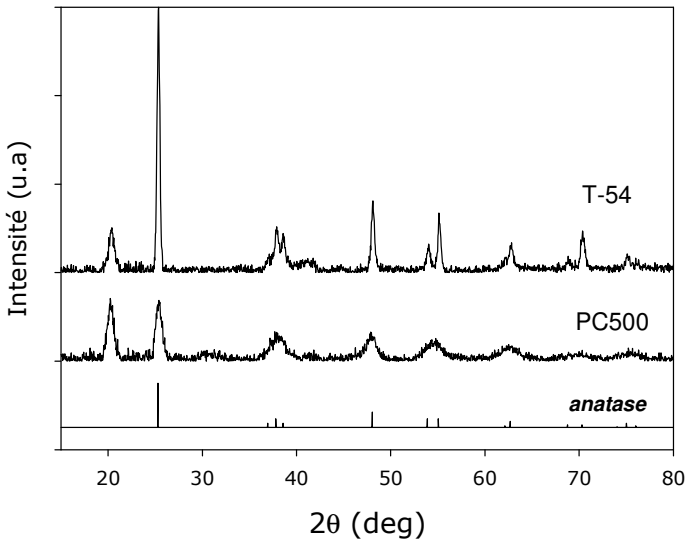


Figure 5.26 Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons T-54 et PC500 supportés sur des microfibres de verre et sur papier respectivement. (Le pic autour de 21° est associé au porte-échantillon utilisé).

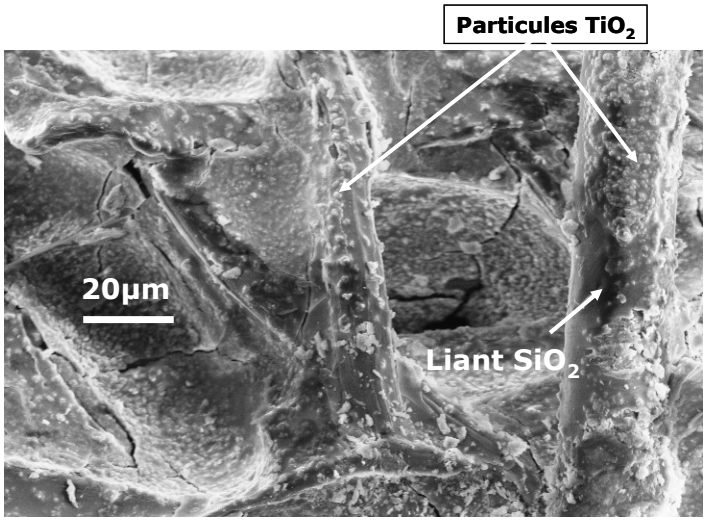
Il est nécessaire, à ce stade, de distinguer la taille des particules et la taille des cristallites. La taille des cristallites est une notion cristallographique qui décrit des domaines de cohérence qui présentent des plans d'orientation identique (hkl) et elle est mesurée par diffraction des rayons X. La taille des particules est une notion physique qui résulte de l'agrégation des cristallites et elle est mesurée par microscopie électronique en balayage.

Après leur fixation sur le support de microfibres, les particules du PC500 forment des agrégats, liées entre eux avec le SiO_2. La Figure 5.27 montre que leur surface exposée est assez importante pour des applications photocatalytiques. Par observation MEB, nous avons déduit une grande dispersion de diamètre moyenne de ces agrégats (1 – 2,5 µm).

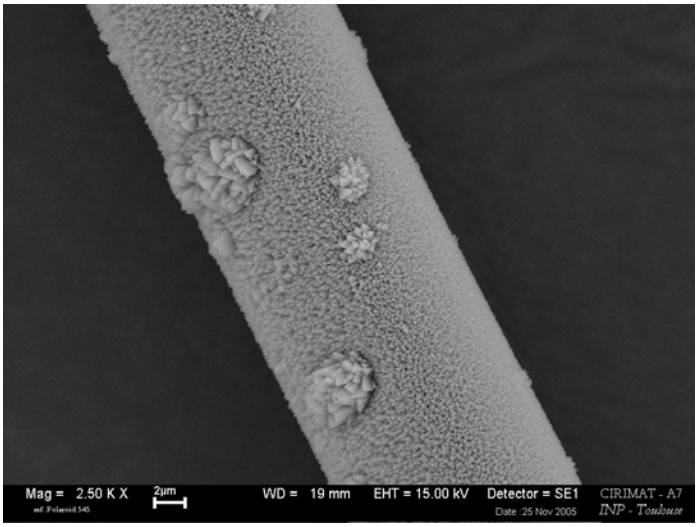
Les films de TiO_2 élaborés par CVI recouvrent de façon homogène la surface des fibres (Figure 5.27b). Les colonnes sont uniformes, longues de 1,5 µm. Leur diamètre mesure 200 nm. Leur écartement donne un aspect poreux à la couche. Le taux de vide a été estimé par une méthode de traitement d'image et il est de l'ordre de 50 – 55%. Cette valeur est surestimée car elle correspond à l'écartement maximal au sommet des colonnes. Or l'écart entre les colonnes diminue quand on se rapproche de leur base. (Figure 4.12).

L'échantillon T-61 présente aussi un recouvrement des fibres très homogène par le film de TiO_2 constitué aussi de colonnes (Figure 5.27c). L'échantillon T-105, élaboré dans les conditions d'infiltration optimisées, présente une morphologie assez compacte, constituée de larges grains. Le recouvrement des fibres est très homogène. Nous pouvons observer la croissance du film aux intersections entre les fibres grâce à l'infiltration efficace des vapeurs du précurseur TTIP (Figure 5.27d)

(a)



(b)



(c)

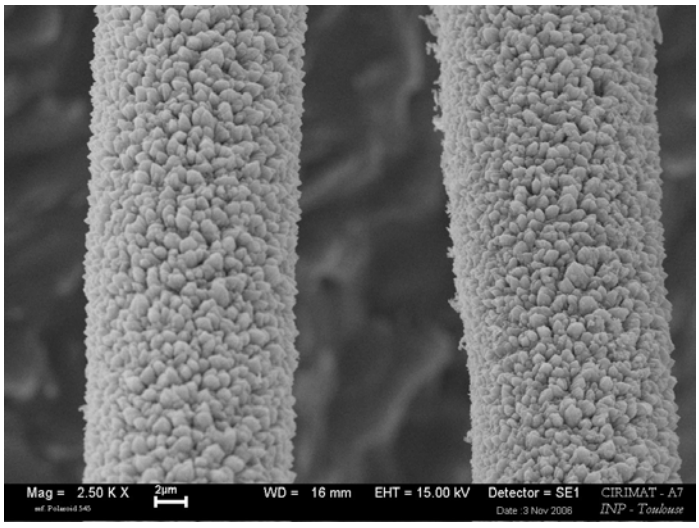


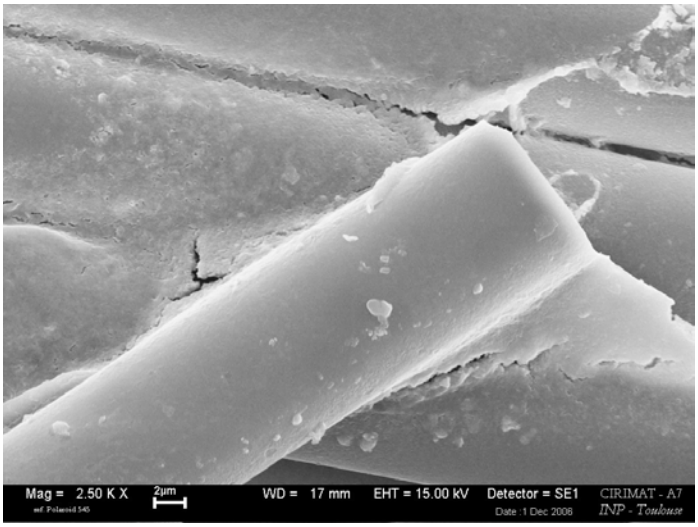
Figure 5.27 Clichés MEB de photcatalyseurs supportés sur microfibres

a) PC500,

b) T-54

c) T-61

d) T-105

(d) 

5.6.3.2.2 Activité photocatalytique

La Figure 5.28 présente des courbes cinétiques d'oxydation photocatalytique de l'orange G pour les échantillons PC500, T-54 et T-61 et du T-105. La courbe de photolyse a été aussi déterminée et elle peut être négligée pour une durée de réaction inférieure à 3 heures. Les vitesses initiales v_0 sont présentées au Tableau 5.6.

L'échantillon PC500 présente une cinétique très efficace de décomposition de l'orange G. Les particules de TiO_2 supportées sur des microfibres ne sont pas masquées par le liant SiO_2 et montrent un fort rendement photocatalytique. Ceci est probablement aussi dû à la structure particulière des particules de SiO_2, qui permet de conserver une porosité élevée et une forte surface spécifique de la couche.

Les échantillons élaborés par LPCVD présentent une cinétique plus rapide que le PC500. L'échantillon T-54 qui présente une porosité de 55% et une surface spécifique de 17 $m^2.g^{-1}$ est légèrement plus efficace que le PC500. L'échantillon T-61, élaboré à 500°C, semble être encore plus efficace malgré la présence d'une faible fraction de rutile. En normalisant à la masse de TiO_2, l'échantillon T-105 est le plus efficace (v_0 normalisée). Ceci est dû à la meilleure uniformité de recouvrement du substrat fibreux lorsqu'on applique des conditions optimales d'infiltration pour le TTIP (300°C, 1 Torr, $\chi_{TTIP} = 5000 \times 10^{-6}$) ce qui conduit à un nombre de sites actifs en photocatalyse très élevé.

5.7. Conclusions du Chapitre 5

Activité photocatalytique en solution et en phase gazeuse

En testant les échantillons obtenus par LPCVD de TiO_2 nous avons constaté que la vitesse de dégradation des polluants (acide malique, imazapyr, orange G, toluène) dépend fortement de la masse

de catalyseur supporté. La vitesse initiale v_0 augmente linéairement avec l'épaisseur (masse) de dépôt jusqu'à une épaisseur critique où elle atteint un palier. L'explication de ce palier peut être basée sur la faible profondeur de pénétration, sur l'augmentation de la taille des grains suite à l'augmentation de l'épaisseur et aussi sur la stabilisation de la porosité du film au-delà d'une certaine épaisseur. Les tests photocatalytiques en phase gazeuse (OPC toluène) ont conduit au même constat.

Pour des échantillons élaborés à 400°C, l'utilisation de faibles fractions molaires de précurseur conduit à des films de morphologie colonnaire, de taille de grain (TGS) faible (95 nm pour 1 µm d'épaisseur). Cette morphologie donne une porosité élevée (38% sur supports plans) qui favorise l'activité photocatalytique des films (Figure 5.7).

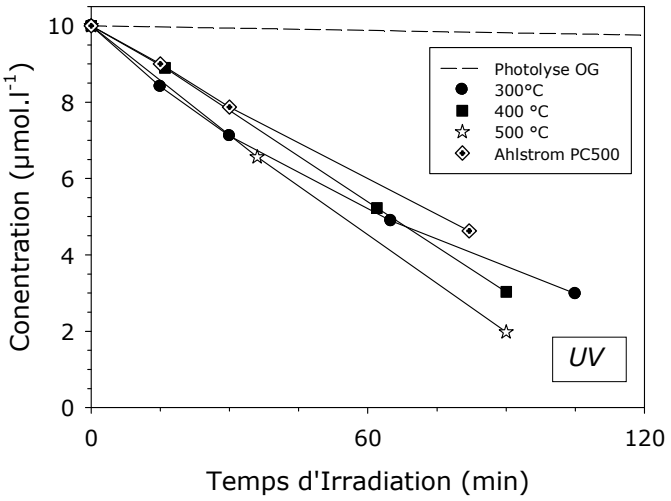


Figure 5.28 Courbes de cinétique d'OPC de l'orange G par TiO_2 déposé sur du tissu de verre et du PC500 supporté sur papier Ahlstrom.

300°C : T-105

400°C : T-54

500°C : T-61

En faisant varier la température de dépôt, nous avons obtenu des films de TiO_2 de morphologies variées. L'échantillon élaboré à 500°C est le plus efficace en photocatalyse. Il présente une saturation de la vitesse initiale de décomposition v_0 à 660 nm d'épaisseur. Sa morphologie colonnaire (colonnes fines) conduit à une forte porosité particulièrement favorable à une activité photocatalytique. Les films préparés à 400°C présentent aussi une morphologie colonnaire de porosité de l'ordre de 55% et de surface spécifique de 17 $m^2.g^{-1}$. Le palier de la vitesse v_0 est atteint vers 580 nm d'épaisseur de TiO_2. Cette valeur est nettement inférieure à celle observée pour les films préparés sur support plan (750 – 1250 nm) peut être grâce à l'augmentation de porosité qui passe de 38% pour les films sur plaque à 50-55% pour les films sur micro-fibres.

L'activité photocatalytique des films préparés à 350°C est très faible à cause de la morphologie plutôt compacte des films de TiO_2. La vitesse d'OPC atteint son palier vers 230 nm d'épaisseur.

L'amélioration de la cristallinité avec la température de dépôt favorise l'activité photocatalytique, probablement en améliorant la mobilité des porteurs de charge. Ainsi l'échantillon préparé à 500°C présente une forte vitesse de dégradation v_0. Le mélange anatase – rutile (91% - 9%) joue aussi peut être un rôle sur l'augmentation de l'activité photocatalytique des films. Mais l'évolution de la microstructure avec la température ne permet pas tirer une conclusion définitive. Lorsqu'un film est élaboré à 600°C, la diminution de la fraction d'anatase et la présence du bronze (TiO_2-B), diminuent la vitesse de décomposition de l'orange G. Pour les basses températures de dépôt (300 – 400°C), la vitesse v_0 chute.

Les expériences sur des microfibres plus ou moins bien infiltrées et recouvertes par le film de TiO_2, ont montré que l'activité photocatalytique augmente avec l'homogénéité de recouvrement des fibres (Figures 5.11 et 5.18).

Mécanisme d'OPC du toluène

i) L'irradiation UV sous balayage d'air pendant plusieurs heures est le seul moyen de détruire les produits condensés sur la surface du catalyseur et de régénérer cette surface.
ii) Le produit jaunâtre qui reste adsorbée en surface, responsable de la désactivation du catalyseur, pourrait être un polymère. La caractérisation des sous-produits adsorbés sur la surface du catalyseur désactivé a également mis en évidence des traces de benzaldéhyde, d'acide benzoïque et de phénol. Ces composés organiques issus de la réaction d'oxydation photocatalytique co-existent avec le produit jaunâtre, dont la nature chimique n'a pas été identifiée.
iii) Dans notre étude, nous suggérons qu'il y a effectivement une partie du toluène qui réagit pour former des produits condensés. D'autre part, la quantité de CO_2 formée ne correspond pas à la stœchiométrie de la décomposition du toluène. Ceci suggère qu'il se forme du phénol suivant le mécanisme 1 (Figure 5.21).

Comparatif d'efficacité avec des produits commerciaux

Concernant les supports plaque, nous constatons que les échantillons Bioclean® et 82Vb présentent une activité photocatalytique comparable lorsqu'elle est normalisée par rapport à l'épaisseur de la couche. Toutefois, une efficacité supérieure de 25% environ pour notre échantillon. Le Bioclean® montre une forte transparence en UV/Vis, tandis que l'échantillon 82Vb n'est pas optimisé pour des applications vitrage et montre une transmittance plus faible dans le domaine visible.

Concernant les photocatalyseurs sur supports fibreux, en comparant les échantillons PC500 avec les échantillons T-54, T-61 et T-105, nous constatons que le procédé de dépôt des films de TiO_2 sur fibres de verre (inorganiques) conduit à des photocatalyseurs très efficaces par rapport à la méthode sol gel du produit commercial.

Le produit PC500 montre aussi une activité très importante car il est constitué de nano particules de TiO_2 dispersés de manière assez homogène sur le liant SiO_2. Le rôle du liant est bénéfique concernant l'activité photocatalytique en solution et surtout avec des molécules cationiques, mais il présent un comportement opposé en phase gazeuse *[21]*.

Les échantillons élaborés par CVI présentent une très bonne uniformité de dépôt autour de microfibres de verre et leur morphologie (colonnaire, compacte) peut être contrôlée facilement en choisissant les conditions de dépôt. Pour le même taux d'infiltration, nous avons constaté que la morphologie colonnaire est la plus efficace en termes d'activité photocatalytique (OPC d'orange G – Figure 5.9). L'échantillon T-61 est constitué d'un mélange anatase – rutile (91% - 9%, respectivement) et il reste le plus efficace. Toutefois, son activité supérieure est attribuée plutôt à la morphologie de la couche qui est favorable (Figure 5.27c). En augmentant le taux d'infiltration nous avons constaté que l'échantillon T-105 montre une activité photocatalytique supérieure (normalisé par rapport à la masse de TiO_2 supporté). Malgré la morphologie compacte de la couche, l'optimisation de l'infiltration et du recouvrement du support fibreux conduit à une augmentation des sites actifs de catalyseur et à un meilleur rendement pour la photocatalyse (Figure 5.11).

Tableau 5.5. Synthèse Bibliographique des sous-produits d'oxydation photocatalytique du toluène

Ref.	Type de réacteur	TiO_2	Support	Molécule	Gaz réactif	Gaz vecteur	$T_{réaction}$ (°C)	I ($mW.cm^{-2}$)	Sous produits	C_0 (ppm)	V_0 / %conv	taille des grains/particles epaisseur/ B.E.T
[14]	Annulaire, flux continu, Pyrex cylindre V = 23,5 mL ; Lit fixe	Poudre (Merck)	sans	Toluène	Eau (x_{H2O} = 2.5 x 10^{-2})	Air	140°C	400W medium pressure Hg lampe	Benzaldehyde, benzène, benzyle alcool, acide benzoïque et phénol	-	-	10 $m^2.g^{-1}$
[24]	Batch, Recirculation	Imprégnation liquide du sol de TiO_2 et P25; calcination 500°C– 4h	Fibres de verre- type de filtre (3x15mm) – Hanhook FiberGlass Co	Toluène	Eau et H_2O_2	pompe gaz 100 mL.min	-	UV black light tube-8W	Complète minéralisation (sous H_20), benzaldéhyde acide benzoïque (sans H_2O)	-	-	-
[25]	Réacteur Flux - Lit fixe de poudre sur fritté poreux en verre	P25	sans	Toluène / TCE	Eau	Air	22 – 24°C	100 W black light – 5 x 10^{-7} $E.cm^{-2}.min^{-1}$				100 mg
[19]	monolithe	P25 (Degussa)	Fritté d'Al_2O_3 (0.9 $m^2.g^{-1}$)	1,3 butadiène, toluène, formaldéhyde	Eau vapeurs (15-60%) ou 4000 – 16000 ppmv	O_2	22 – 24 °C	1000 W high pressure Hg-Xe lampe (Oriel. Corp) ; Intensité: 7 – 98 $mW.cm^{-2}$	-	Toluène: 0,5 - 8 ppmv ; Formaldéhyde : 6 ppm		15 à 70 µm épaisseur
[15]	1,5 m long. ; 0,77 l x 4 en série	calcination à 350°C	Tubes de Quartz	Toluène, NO_2	Humidité	air / N2	-	black light (300-400nm)	benzaldehyde, CO_2, HCN, nitrotoluène, couleur marron	20 - 80 ppmv		4g, 10,4 $m^2.g^{-1}$

Ref.	Type de réacteur	TiO_2	Support	Molécule	Gaz réactif	Gaz vecteur	$T_{réaction}$ (°C)	I ($mW.cm^{-2}$)	Sous produits	C_0 (ppm)	V_0 / %conv	taille des grains/particles epaisseur/ B.E.T
[26]	Annulaire sans recirculation V_r = 57 litre, t_{res}.: 3 – 12 min	P25 ; Sol-gel; calcination 120°C – 1h	Fibres de verre D_f = 0,15 – 1,8 µm – Whatman filtre	NOx, toluène, benzène, ethylbenzène, *o*-xylène (BTEX)	Humidité 2100 ppmv	NO	-	6W (Cole-ParmLer) à 365 nm – 0,6 $mW.cm^{-2}$	Pas identifié	35 – 500 ppb tol, 200 ppb NO	26-60% ; plus 5 à 10% en présence de NO	m_{TiO2} = 1,64g ; épaisseur = 3 µm (agglomérés : 60 µm)
[16]	Annulaire sans recirculation	P25 (Degussa)	Pyrex parois cylindrique	toluène, benzène, benzldehyde	O_2	He	0 ou 27°C (toluène)	4W (390 nm), 6x 10^{-8} $E.s^{-1}$ à 1,4 cm	Pas identifié	adsorbé sur catalyseur : 75 $\mu mol.g^{-1}$ TiO_2		30 mg / 0.4 µm épaisseur
[27]	Batch, Recirculation, Pyrex cylindre, V = 1,6 l	« dip coating », ($5mm.min^{-1}$) – vitesse de sortie	cylindre Pyrex recouvert en TiO_2, (∅ 20,26,30,35 and 60.5 mm, h=165 mm)	toluène, TCE, acétone, méthanol	H_2O 0,766 $mol.m^{-3}$	injection liquide et évaporation dans l'air sec	45°C	Germicidal lamp 6W (254nm) 2.095 $mW.cm^{-2}$, fluorescent lamp 6W (352nm)	-	Toluène : 1.8 – 5.6 $\mu mol.l^{-1}$	Toluène: 160 – 280 $nmol.l^{-1}.min^{-1}$ (UVC)	40 nm / 65 nm / 277 $m^2.g^{-1}$
[17]	cylindrique quartz V = 18,85 mL, flux continu	P25, Pt (1.22 w.t%)	Quartz fibres 5 µm, « dip coating »	toluène	*nettoyage sous UV/air, vapeur d'eau	air sec	27± 2	4lampes 8W (315 – 400 nm)	acide benzoïque	160 ppm	50-70% - 5min UV	$4m^2.g^{-1}$
[18]	Pyrex annulaire, Flux continu	P25, Pt/TiO_2, sol-gel, dry 100°C 1h, 450°C recuit-O2/He	Dépôt intérieur réacteur	Toluène	O_2 (200 sccm), vapeur d'eau (1000 ppm)	He	room	2.5 mW.cm2, 365 nm, 12 UV lampes (8W)	Pas identifié	100 ppm	-	30 mg, $50m^2.g^{-1}$, 0.2 wt% Pt/TiO2

* P25 : 30 nm, 50 $m2.g^{-1}$, 70% anatase – 30% rutile

Ref.	**Type de réacteur**	**TiO_2**	**Support**	**Molécule**	**Gaz réactif**	**Gaz vecteur**	**$T_{réaction}$ (°C)**	**I ($mW.cm^{-2}$)**	**Sous produits**	**C_0 (ppm)**	**V_0 / %conv**	**taille des grains/particles epaisseur/ B.E.T**
[28]	SS cylindre, 12, 5 l	P25 – TiO_2/H_20 et TiO_2/HCl (prechlorination)	Poudre sur filtre Whatmann de fibres de verre	Toluène, Benzène	Vapeur d'eau 1000 mg.m-3 (1342 ppmv, ca. 5% HR)	Air, Q_{tot}=60 sccm	-	HPK-125W mercure lampe (365nm le max) + cuvette d'eau	Pas identifié	50$mg.m^{-3}$ Toluène : (13,1 ppmv), benzène :15, 1 ppmv	-	150 mg charge, 50$m^2.g^{-1}$
[29]	Voir Obee 1997	P25 et poudres par sol-gel recuit 350- 420°C	Poudre	Toluène	Vapeur d'eau	Air	ambiante	0,7 $mW.cm^{-2}$	Benzaldehyde, acide benzoïque	10 ppm	0,52 µmol. $h^{-1}.cm^{-2}$	105 $m^2.g^{-1}$ pour 7 nm de particules anatase
[20]	Flux continu, annulaire	92% P25 TiO_2 et 8% SiO_2 (Degussa) – 50g éch.	Poudre sur wafer	Toluène	Vapeur d'eau (0-1200 ppm)	N2, O2	27	100W, (Black Ray) 365 nm	Benzaldehyde, acide benzoïque, benzyle alcool	30 – 200 ppm	-	21nm cristallites, 50 $m^2.g^{-1}$
[30]	Annulaire en Recirculation	sol-gel (550°C)	soda lime glass	Benzène	vapeur d'eau /O2	Air, N2	- (système refroidissement)	Hg lampe (0.08-6 $mW.cm^{-2}$ à 365nm)	Pas identifié	500 ppmv	-	300±100 nm
CIRIMAT / IRCELYON	batch recirculation	MOCVI	sur µ-fibres de verre et SiO_2	Toluène	no	air sec	25	14.5 $mW.cm^{-2}$ à 365 nm	acide benzoïque – quinones	30 – 120 ppm	v_0 max : 8.5 $ppm.min^{-1}$ pour 120 ppm de toluène et 7 mg de TiO2	20-40 nm, 580-660 nm, 17$m^2.g^{-1}$

Tableau 5.6. Description et propriétés des photocatalyseurs supportés utilisés pour la comparaison d'efficacité photocatalytique

Echantillon	Masse TiO_2 (mg) ± 0,1 / Epaisseur (nm)	Procédé Fixation	T (°C)	Surface Spécifique ($m^2.g^{-1}$) / Porosité (%)	Structure	Taille des cristallites (nm)	T_{365}/ T_{vis} [11] (%)	Eg (eV)	V_0 ($nmol.l^{-1}.min^{-1}$)	V_0 [12] ($nmol.l^{-1}.min^{-1}.mg^{-1}$)	K (min^{-1}) x 10^{-4}
Orange G – photolyse	0	-	-	- / -	-	-	-	-	2 – 2,5[13]	-	2 – 3
Bioclean®	n.c / 15-20	n.c	n.c	n.c	n.c	-	77 / 87	3,5	4	2,28[14]	4
82Vb	0,1 / 35	LPCVD (χ_{TTIP} = 2,6 10^{-4})	400	- / 18	Anatase	17	50 / 60-80	3,5	10	2,86[15]	11
PC 500	7 mg / 2µm	Sol-gel	Séchage	300	Anatase	5	-	-	65,4	9,3	78
T-54	6,6 / 550	CVI	400	17 / 55	Anatase	26	-	-	77,6	11,8	103
T-61	6,8 / 580	CVI	500	- / -	90% A - 10% R	24 (A) / 28 (r)	-	-	88,8	13,1	117
T-105	1,7 / 165	CVI	300	1 / -	Anatase	21	-	-	32,03	18,8	114

[11] Transmittance à 365 nm et transmittance moyenne en visible (400 – 800 nm)
[12] Vitesse de décomposition initiale normalisée par rapport à la masse du TiO2 ou de l'épaisseur (voir *footnote* 4 et 5)
[13] Durée de test 180 et 1260 minutes respectivement
[14] 10^{-10} $mol.l^{-1}.min^{-1}.nm^{-1}$
[15] 10^{-10} $mol.l^{-1}.min^{-1}.nm^{-1}$

Références

[1] *ICS: 81.060.30, TC/SC: TC 206*, Status: Under development.

[2] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 1999, *53*, 115.

[3] G. Li Puma, P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, *41*, 5594.

[4] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J.-M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Catalysis Today* 2007, *122*, 186.

[5] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, *39*, 75.

[6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, *31*, 145.

[7] M. Carrier, N. Perol, J.-M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J. O. Paisse, R. Baudot, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, *65*, 11.

[8] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J.-M. Herrmann, *Materials Research Bulletin* 2004, *39*, 1445.

[9] A. D. Modestov, O. Lev, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, *112*, 261.

[10] K. Hofstadler, B. Rupert, *Environmental Science & Technology* 1994, *28*, 670.

[11] I. Justicia, G. Garcia, L. Vazquez, J. Santiso, P. Ordejon, G. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras, *Sensors and Actuators B: Chemical,*. 2005, *109*, 52.

[12] B.-H. K. S.-C. Jung, S.-J. Kim, N. Imaishi, Y.-I. Cho,, *Chemical Vapor Deposition* 2005, *11*, 137.

[13] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental* 1995, *7*, 49.

[14] G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catalysis Today* 1999, *53*, 695.

[15] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *Atmospheric Environment (1967)* 1986, *20*, 1711.

[16] S.A. Larson, J. L. Falconer, *Catalysis Letters* 1997, *44*, 57.

[17] C. Young, T.M Lim, K. Chiang, R. Amal, *Water Science and Technology* 2004, *50*, 251.

[18] M. C. Blount, J. L. Falconer, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, *39*, 39.

[19] T. N. Obee, R. T. Brown, *Environ. Sci. Technol.* 1995, *29*, 1223.

[20] R. Mendez-Roman, N. Cardona-Martinez, *Catalysis Today* 1998, *40*, 353.

[21] F. Thevenet, O. Guaitella, J. M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, *61*, 58.

[22] M. E. Madani, C. Guillard, N. Perol, J. M. Chovelon, M. E. Azzouzi, A. Zrineh, J. M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, *65*, 70.

[23] M. S. Vohra, K. Tanaka, *Water Research* 2003, *37*, 3992.

[24] Young San You, Kyeong-Hwan Chung, Jong-Ho Kim, G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.* 2001, *18*, 924.

[25] Y. Luo, D. F. Ollis, *Journal of Catalysis* 1996, *163*, 1.

[26] C. H. Ao, S. C. Lee, C. L. Mak, L. Y. Chan, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, *42*, 119.

[27] S. B. Kim, S. C. Hong, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, *35*, 305.

[28] O. d'Hennezel, P. Pichat, D. F. Ollis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, *118*, 197.

[29] L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihaut, *Journal of Catalysis* 2000, *196*, 253.

[30] S. Sitkiewitz, A. Heller, *N. J. Chem.* 1995, *20*, 233.

Conclusions générales et Perspectives

Conclusions générales

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la préparation de dépôts de TiO_2 – anatase sur des substrats micro fibreux et à l'étude de l'efficacité des matériaux ainsi obtenus pour la purification photocatalytique de l'air contaminé. Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

Les dépôts ont été réalisés par la technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir d'un précurseur métal-organique (MOCVD), en procédant à basse pression (LPCVD) de manière à favoriser l'infiltration de la phase vapeur dans le réseau de micro-fibres. Le tétrakis-*iso*-propoxyde de titane, $Ti(O\text{-}^{i}Pr)_4$, a été utilisé comme précurseur de TiO_2. Des dépôts sur substrat plan ont permis de préciser quelles conditions opératoires permettent d'obtenir la variété anatase et un dépôt de morphologie colonnaire qui, par sa porosité, est *a priori* gage de haute réactivité.

La pression, la température et la fraction molaire du précurseur employé sont des paramètres clés qui influencent fortement la microstructure des films. La variation de ces paramètres structuraux du dépôt (épaisseur, morphologie, porosité, taille des grains) conduit à l'optimisation de la photoréactivité des films. En testant un nombre de polluants modèles différents (orange G, bleu de méthylène, acide malique, imazapyr et mélange gazeux air-toluène) il a été observé que l'activité photocatalytique des films augmente avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur critique. Cette épaisseur critique peut varier en fonction des caractéristiques microstructurales du film. La morphologie colonnaire et poreuse obtenue sur substrats plans peut facilement se reproduire sur des supports microfibreux de surface spécifique importante. La fixation des films de TiO_2 – anatase sur le support de microfibres, réalisée par le procédé CVI, conduit à une très bonne uniformité de dépôt autour des microfibres. Leur morphologie (colonnaire ou compacte) peut être contrôlée facilement en choisissant les conditions de dépôt. La porosité des films augmente grâce à l'utilisation du support de forte courbure (microfibres) de 38 à 55% pour atteindre une surface spécifique de 17 $m^2.g^{-1}$. Pour le même taux d'infiltration, nous avons constaté que la morphologie colonnaire est la plus efficace en termes d'activité photocatalytique. L'échantillon constitué d'un mélange anatase – rutile (91% - 9%,

respectivement) est le plus efficace. Toutefois, son activité supérieure est liée plutôt à la morphologie de la couche qu'à sa structure. En augmentant le taux d'infiltration nous avons constaté que les échantillons montrent une activité photocatalytique supérieure. Malgré la morphologie compacte de la couche obtenue dans ces conditions, l'optimisation de l'infiltration et du recouvrement du support fibreux conduit à une augmentation des sites actifs du catalyseur et à un meilleur rendement photocatalytique.

Le défi majeur concernant l'utilisation des photocatalyseurs supportés pour des applications à grande échelle, est l'élargissement de leur activité sous irradiation dans le visible. Cette étude n'a pas été une priorité dans ce projet de recherche, mais nous nous sommes naturellement intéressés à répondre à ce défi. La démarche a été relativement facile car la technique LPCVD est abondamment utilisée pour déposer des films dopés en microélectronique. Ainsi, des films dopés à l'azote (N-TiO_2) ont été élaborés en utilisant NH_3 comme gaz réactif, pour tenter de modifier la structure de la bande interdite de l'anatase et ainsi étendre la photoréactivité vers le rayonnement visible. Une activité dans le visible a effectivement été mise en évidence pour un taux optimal de dopage en azote inférieur ou égal à 1% at. Cependant, cette extension vers le visible ne permet pas d'augmenter le rendement du procédé photocatalytique.

Perspectives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions. La comparaison du photocatalyseur préparé par LPCVD et CVI avec des produits commerciaux montre qu'il y a un fort potentiel d'utilisation de la technique de LPCVD et CVI pour la préparation de photocatalyseurs supportés. Comme illustré dans cette thèse ces méthodes permettent une bonne maitrise des caractéristiques microstructurales des films en faisant le bon choix des conditions opératoires. Il est possible donc de combiner à la fois le recouvrement homogène des supports de géométrie complexe avec une bonne adhérence et la grande surface spécifique des films.

L'utilisation des molécules métal-organiques pour l'obtention des films conduit à l'emploi de températures relativement basses. Toutefois nous avons constaté que l'utilisation d'un précurseur métal-organique rend délicat la mise en œuvre du procédé CVI, à cause de sa forte réactivité même à basses températures et sa faible capacité de diffuser dans des préformes d'épaisseur plus importante.

Toutefois, la fixation du photocatalyseur, en une seule étape, est un avantage de ces méthodes qui conduisent à une bonne d'adhérence du film catalytique sur le support. Le développement des produits destinés à la purification de l'air exige une excellente fixation du photocatalyseur nanostructuré sur le support afin d'éviter tout risque de détachement des particules qui peuvent ensuite se propager dans l'air intérieur. Récemment les nanoparticules de TiO_2 on été classés comme matière CMR (catégorie 2B) susceptibles de provoquer le cancer des poumons. Il est évident que les techniques qui emploient les basses températures (ambiante ou < 100°C) pour la fixation du catalyseur conduisent à des films ou des dispersions de nanoparticules peu adhérentes avec le support, et donc répondent moins bien à cette exigence nouvelle.

Dans une démarche d'application des procédés LPCVD et CVI nous proposions de porter les efforts futurs sur le procédé afin de procéder à un changement d'échelle significatif, nécessaire pour envisager une production industrielle.

Le procédé LPCVD présente beaucoup d'avantages pour la préparation des photocatalyseurs supportés comme l'obtention d'une microstructure colonnaire particulièrement poreuse. Son seul désavantage est la faible infiltration dans les supports poreux. Cependant, nous pouvons imaginer une ligne de production qui comprend un dépôt de TiO_2 sur les deux cotés d'une sorte d'un tissu d'épaisseur d'environ 1 mm, au défilé pour la préparation des catalyseurs sous forme des filtres.

Concernant le développement d'un procédé de type CVI, il faut se focaliser sur un nouveau choix de système chimique (précurseur) qui sera plus stable thermiquement et serait plus adapté pour l'infiltration dans les préformes de porosité inférieure à celle des microfibres de verre. Le choix de(s) précurseurs de dépôt de TiO_2 est la clé des paramètres opératoires en termes de cinétique de réaction (températures et concentration de phase gazeuse). Il faut cependant définir une série de supports qui présente les meilleurs avantages en termes de production industrielle. Des supports de géométrie assez complexe mais transparents au rayonnement UV sont les plus prometteurs comme les fibres de silice.

Annexe

1. Enthalpie de vaporisation

La tension de vapeur du précurseur en équilibre varie avec la température à laquelle le liquide est maintenu (Clausius – Clapeyron) et elle peut être déterminée par la méthode d'entraînement. Elle est donnée par l'expression *[1]* :

$$\ell og_{10}(P_{eq}) = 9,465 - \frac{3222}{T} \qquad (1)$$

P_{eq} est en Torr et T en Kelvin

L'équation est déterminée d'après des données expérimentales enregistrées entre 40 et 227°C.
A partir de l'équation de Clausius – Clapeyron (1) nous pouvons calculer l'enthalpie de vaporisation ΔH_V :

$$\frac{d\ell nP_{TTIP}}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \qquad (2)$$

En dérivant l'équation (1) nous obtenons :

$$\frac{d\ell og_{10}(P_{eq})}{dT} = \frac{3222}{T^2} \Rightarrow \frac{d\ell n(P_{eq})}{dT} = \frac{3222 \times \ell n10}{T^2} \qquad (3)$$

Par comparaison des équations (2) et (3) il vient :
$\Delta H_V = 3222 \times \ell n10 \times R$

R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
On en déduit : $\Delta H_V = 61.68 kJ.mol^{-1}$

Cette valeur est identique à celle de Siefering (61.14 $kJ.mol^{-1}$) *[2]*.

2. Détermination de l'épaisseur à partir de la masse de TiO_2

Dans la Figure 1 est tracée l'évolution théorique de l'épaisseur de la couche de TiO_2 en fonction de la prise de masse de TiO_2 pour différentes masses initiales de tissu. La masse initiale des supports de tissu utilisé pour le test photo catalytique est 0,02 g (courbe verte). Les échantillons F-09 et F-21 correspondent au support de µ-fibres de coton de masse initiale 0,26 g.

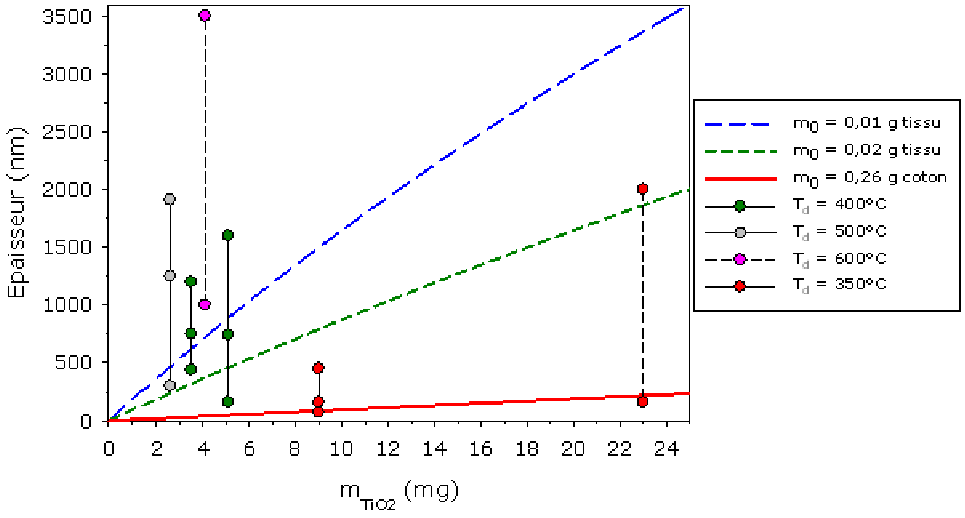


Figure 1. Distribution de l'épaisseur modélisée et expérimentale (sur 0,02 g de tissu et 0,26 g de coton de silice fondu) en fonction de la prise de masse de TiO_2

Pour appliquer le modèle, on considère que le TiO_2 recouvre de manière uniforme les supports de tissu et de fibres. Ainsi, une épaisseur moyenne est associée à la masse du dépôt mesuré. Son calcul repose sur l'hypothèse que la masse entière du tissu ou du coton de silice fondue consiste en une fibre unique de diamètre et de masse spécifique constante.

$$V_{fibre} = \frac{m_{fibre}}{\rho_{fibre}} = l \times \pi \times \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \quad (4)$$

$$V_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} = l \times \pi \times \left(R_1^{\,2} - R_2^{\,2}\right)^2 = l \times \pi \times \left[\left(\frac{\phi}{2} + x\right)^2 - \left(\frac{\phi}{2}\right)^2\right] \quad (5)$$

$$l = \frac{V}{\pi \times \frac{\phi^2}{4}} = \frac{m_{fibre}}{\rho_{fibre} \times \pi \times \frac{\phi^2}{4}} \quad (6)$$

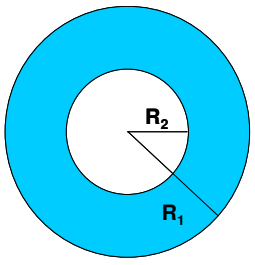


Figure 2. Schéma d'une fibre recouverte par une couche de TiO_2

l : longueur équivalente ;

ϕ : 12 µm (diamètre moyenne des fibres de tissu de verre ou 15 µm diamètre moyenne de la laine de quartz) ;

m_{TiO2} : masse du TiO_2 déposé ;

m_{fibre} = 0,02 g ;
ρ_{TiO2} = 4,0 g.cm^{-3} (masse spécifique TiO_2 massif) ;
ρ_{fibre} = 2,5 g.cm^{-3} (masse spécifique des fibres de tissu de verre) ; 2,2 g.cm^{-3} pour la laine de quartz
$x = R_1 - R_2$: épaisseur du dépôt

L'épaisseur est exprimée en fonction des caractéristiques du support et de la charge de TiO_2 :

$$x^2 + \phi x - \frac{m_{TiO_2} \times \rho_{fibres} \times \phi^2}{\rho_{TiO_2} \times 4 \times m_{fibres}} = 0 \qquad (7)$$

La surface spécifique du substrat nu de tissu de verre est donnée par :

$$S_{fibre} = \pi \times \phi \times l$$

En remplaçant la longueur l par son expression (6) il vient :

$$S_{fibre} = \pi \times \phi \times l = \frac{m_{fibre}}{\rho_{fibre} \times \frac{\phi}{4}} \qquad (8)$$

S_{fibre} = 0,134 m^2.g^{-1}

Le même calcul donne une surface de 0,12 m^2.g^{-1} pour la laine de quartz.

Evaluation du modèle proposée

Le modèle proposé est évalué à partir des points expérimentaux de l'épaisseur de TiO_2 sur le tissu de m_0 = 0,02 g. Ces points correspondent aux expériences faites à trois températures différentes (400°C, 500°C, 600°C). Le grand écart expérimental de théorie est plus significatif quand le gradient d'épaisseur est important. Pour les échantillons de grande taille (dédiés à la mesure B.E.T) une faible valeur d'épaisseur est calculée. Pour les expériences à 400°C, ce type de calcul est faux car il existe un fort gradient d'épaisseur entre l'amont et l'aval de la préforme. En conclusion, le modèle proposé est tout à fait valable pour des conditions idéales de dépôt par infiltration qui donnent une forte uniformité de dépôt.

Avec les préformes de laine de quartz recouvertes de TiO_2 on constate un fort gradient d'épaisseur dû à la mauvaise infiltration du TiO_2 aux conditions 350°C, 20 Torr et χ_{TTIP} = 76 x 10^{-6}.

3. Pourcentage de vide des supports fibreux

La maîtrise du procédé de dépôt chimique en phase vapeur par infiltration nécessite la détermination des caractéristiques des supports utilisés (porosité, surface spécifique, taux de vide) expérimentalement ou par estimation à l'aide des modèles. En commençant par les caractéristiques géométriques nous avons pu calculer le taux du vide des supports fibreux.

a) Feuille de tissu et empilement de feuilles de tissu

Les dimensions d'un empilement de 3 feuilles de tissu sont : 20 × 100 × 3 mm^3 pour 3 feuilles et 20 × 100 × 10 mm^3 pour 11 feuilles.

Les hypothèses faîtes pour le calcul de la masse volumique apparente de l'empilement des fibres sont les suivantes :

i) l'ensemble des fibres tissées est assimilé à une fibre unique

ii) cette fibre est de longueur, diamètre et masse spécifique constante

La masse volumique apparente de l'empilement est définie comme :

$$\rho_{fibres} = \frac{m_{emp.}}{V_{emp.}} = \frac{\sum_{i=11} m_i}{V_{emp.}} \quad (9)$$

$$V_{emp} = l \times ep \times d = 100 \times 10 \times 20 mm^3 = 20 cm^3 \quad (10)$$

$$Void(\%) = (1 - \frac{V_{fiber}}{V_{emp.}}) \times 100 \quad (11)$$

m_i = masse initiale de feuille de tissu de verre

$m_{emp.}$ = masse de l'empilement des feuilles de tissu de verre

$V_{emp.}$ = volume géométrique de l'empilement

l = longueur de l'empilement

ep = épaisseur de l'empilement

d = largeur de l'empilement

ρ_{fiber} = 2,5 : g.cm^{-3} masse spécifique du verre borosilicaté

La fraction de vide pour une feuille de tissu est trouvée égale à 88%. L'empilement de 11 feuilles de tissu présente une fraction de vide plus élevée (96%). Cette augmentation renforce l'observation que malgré le fait que l'épaisseur du tissu soit 0,6 mm, l'épaisseur totale de 11 feuilles est mesurée à 1 cm environ. Ce phénomène est principalement dû aux interactions entre les fibres tissées des feuilles empilées.

b) microfibres de silice fondue

Les microfibres de silice fondue présentent une géométrie complexe qui rend difficile la détermination exacte de la porosité totale de la préforme. Après une recherche bibliographique, un travail sur le développement d'un modèle expérimental de détermination de la porosité d'empilements désordonnés de fibres rigides a été trouvé. Selon le modèle proposé, le rapport d'aspect des fibres (longueur sur diamètre) est le seul paramètre qui influence la porosité des empilements désordonnés de fibres. La taille de la cellule qui les contient n'a pas d'influence significative (Figure 4). Le modèle est basé sur des fibres de cuivre, de nylon, de bronze, de diamètre moyen 150 microns, avec un rapport de forme (aspect ratio) variant 4,5 à 66,7.

La loi proposée par les auteurs est donnée par l'équation 12 :

$$\varepsilon = 1 - \frac{11}{\frac{\pi}{2 \times A.R} + 6 + 2 \times A.R} \quad (12)$$

La fraction du vide de la préforme des microfibres de silice fondue pour un aspect ratio de 1200 environ, déterminé expérimentalement, atteint une valeur de l'ordre de 95%

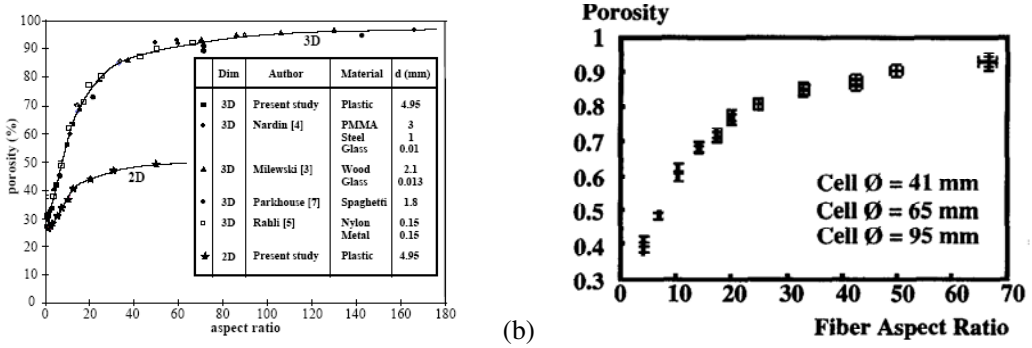


Figure 4. Evolution de la porosité des empilements désordonnés de fibres rigides en fonction de leur rapport longueur sur diamètre. (Modèle *[3]* et *[4]*)

4. Test de photocatalyse en phase gazeuse : Détermination du volume de l'installation

Le volume géométrique de la cellule du réacteur V_{cell} est 45 mL. Le volume géométrique du mélangeur (V_{mel}) est 150 mL. Pour déterminer le volume total (V_t) un calcul a été effectué. A t = 0 le réacteur est nettoyé avec des purges successives d'air. A t = 0^+, commence le balayage de N_2 (50 sccm) contenant le toluène (60 ppm). On suit l'evolution vers la stabilisation du signal GC du toluène. On suppose que la diffusivité du toluène dans l'azote est parfaite et que la phase gazeuse dans le circuit est homogène. Alors, le volume est calculé en multipliant le temps de stabilisation par le débit de N_2. Ce temps est de 5 min pour un débit de 50 mL.min^{-1}. Le volume total est donc 250 mL.

$$V_t = V_{cell} + V_{canal.} + V_{mel.} \qquad (13)$$

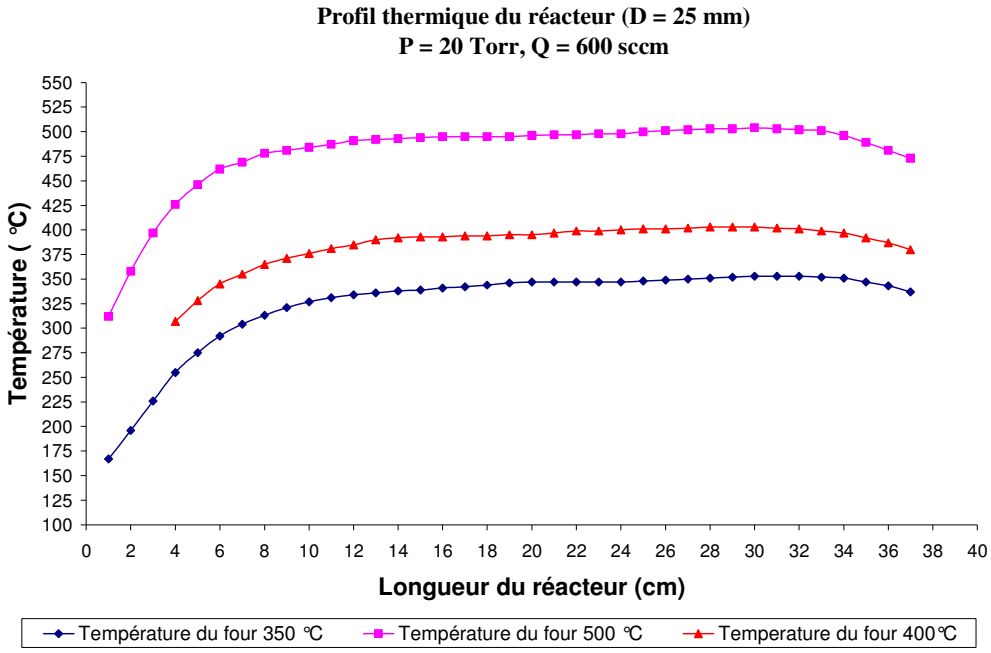
A partir de l'équation 13 nous déduisons que le volume des canalisations est de l'ordre de 55 mL. Concernant le volume de la partie pompe de recirculation, on peut l'estimer par comparaison de la dilution de la phase gazeuse qui se produit une fois que nous l'ajoutons sur la partie déjà montée (cellule réacteur, canalisations, mélangeur). La dilution est de l'ordre de 15 % et donc le volume ajouté est 44 mL.

$$V_{circuit} = V_t + V_{pompe} \qquad (14)$$

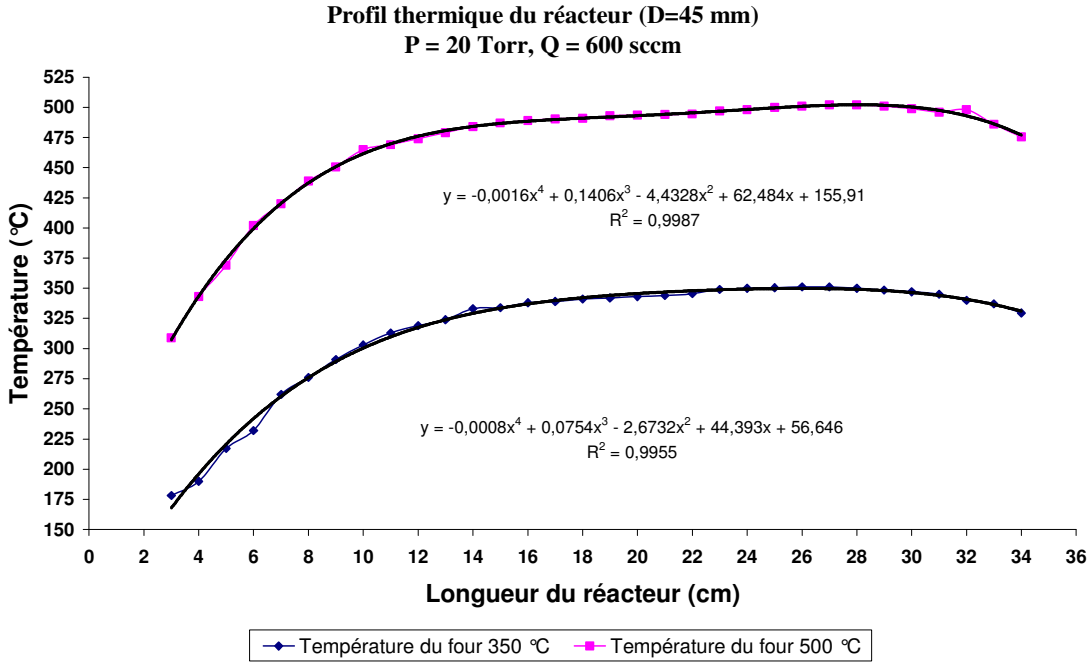
$$V_{circuit} = (250 + 44)\,mL = 294mL \approx 300mL$$

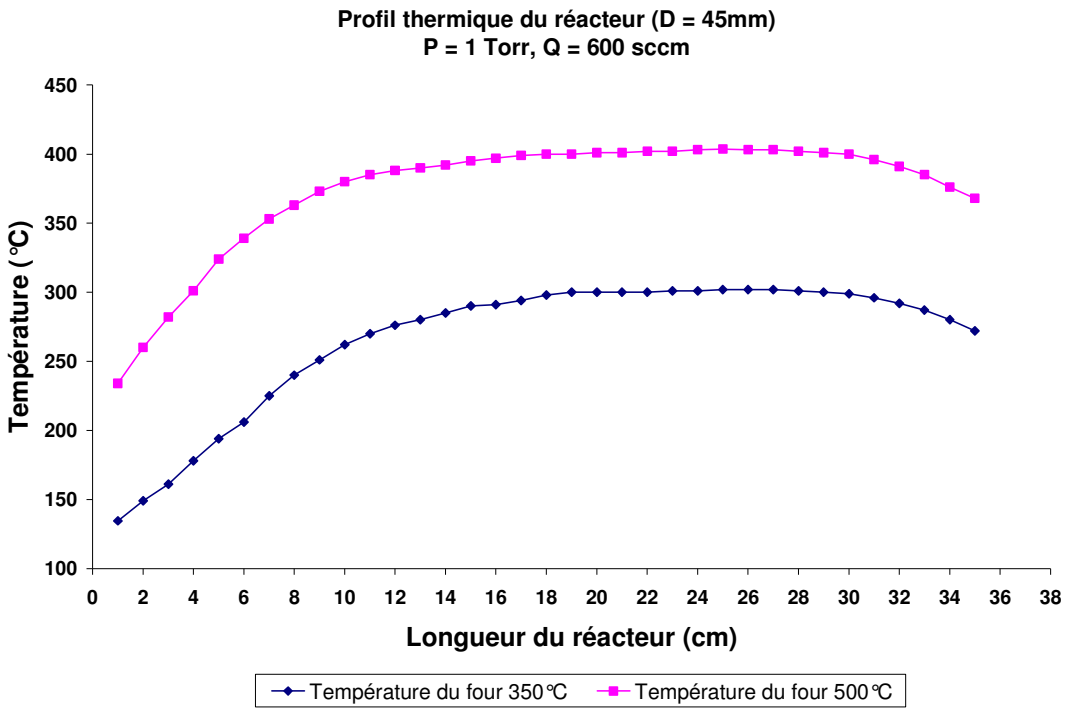
5. Profil thermique du réacteur CVD

Réacteur ∅25



Réacteur ∅45




Profil thermique du réacteur (D = 45mm)
P = 1 Torr, Q = 600 sccm
Température (°C)
450
400
350
300
250
200
150
100
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
Longueur du réacteur (cm)
Température du four 350°C
Température du four 500°C

Références

[1] F.-D. Duminica, F. Maury, F. Senocq, *Surface and Coatings Technology* 2004, *188-189*, 255.

[2] K. L. Siefering, G. L. Griffin, *Journal of the Electrochemical Society* 1990, *137*, 1206

[3] M. Novellani, R. Santini, L. Tadrist, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 2000, *13*, 571.

[4] O. Rahli, L. Tadrist, R. Blanc, *C. R. Acad. Sci. Paris 7* 1999, *327 serie IIb*.

PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO_2 PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX

L'objet de cette thèse est la fonctionnalisation de substrats microfibreux de verre par du TiO_2 déposé par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Le photocatalyseur supporté obtenu peut servir à la dépollution de l'air. Nous avons étudié la relation entre la structure du matériau et son efficacité photocatalytique. Les couches minces de TiO_2, préparées à basse pression à partir de $Ti(O\text{-}^{i}Pr)_4$ dans un réacteur CVD à mur chaud, sont caractérisées par DRX, MEB, EDX, XPS, BET et par le suivi cinétique de la décomposition de divers polluants modèles en solution aqueuse (orange G, acide malique, imazapyr) et dans l'air (toluène). Une première étude de dépôts sur substrat plan a permis de cerner les conditions qui favorisent une microstructure colonnaire qui, par sa porosité, est *a priori* la plus favorable à un bon comportement photocatalytique. L'étude des dépôts sur substrat microfibreux a montré que le facteur essentiel pour une bonne efficacité photocatalytique était l'uniformité d'infiltration. Or les conditions opératoires qui optimisent l'infiltration ne favorisent pas la croissance colonnaire du dépôt. Un compromis est donc proposé. Nos photocatalyseurs sont particulièrement efficaces et leurs performances relatives sont comparables, voire supérieures, à celles de photocatalyseurs actuellement commercialisés. Ces résultats ouvrent de réelles perspectives au procédé d'élaboration que nous avons étudié.

TiO_2 BASED PHOTOCATALYSTS PREPARED BY CHEMICAL VAPOR INFILTRATION (CVI) ON MICROFIBROUS SUBSTRATES

This thesis deals with microfibrous glass substrates functionalized with TiO_2. The oxide is deposited as a thin film onto the micro fibres by chemical vapour infiltration (CVI), yielding a photocatalytic material usable for cleaning polluted air. We studied the relation between the structure of the material and its photocatalytic efficiency. TiO_2 thin films were prepared at low pressure, in a hot-wall CVD reactor, using $Ti(O\text{-}^{i}Pr)_4$ as a precursor. They were characterized by XRD, SEM, EDX, XPS and BET., and by recording the kinetics of decomposition of varied pollutants in solution (orange G, malic acid, imazapyr) and in air (toluene). The conditions favouring the growth of porous films through a columnar growth mode were established by MOCVD-depositing TiO_2 thin films on flat substrates. The subsequent works with micro fibrous thick substrates showed the uniformity of infiltration to be the main factor governing the photocatalytic efficiency. Operating parameters that optimize infiltration do not yield columnar growth mode. A compromise is necessary. Our photocatalysts are showing high efficiency comparable, if not higher, to those actually commercialized. These promising results are opening real perspectives for the proposed process.